



UNIWERSYTET OPOLSKI
Wydział Przyrodniczo-Techniczny

ROZPRAWA DOKTORSKA

Elektrooutlenianie frakcji glicerynowej pochodzącej z produkcji biodiesla

mgr inż. Marcin Rybotycki

Promotor:
Prof. zw. dr hab. inż. Andrzej Gawdzik

Opole 2015





Składam serdeczne podziękowania
Panu Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Gawdzikowi
za wszelką pomoc oraz nieustanną mobilizację
a także cenne uwagi udzielane podczas pisania pracy.



SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli.....	4
1. Wprowadzenie	6
1.1. Tezy, cel i zakres pracy	7
2. Stan wiedzy w dziedzinie zagospodarowania odpadów z produkcji biodiesla	8
2.1 Metody zagospodarowania odpadów z produkcji biodiesla opatentowane w Polsce	17
3. Metodologia badań.....	21
3.1. Metoda chronoamperometryczna	22
3.2. Kinetyka procesów elektrodowych	23
3.3. Mechanizm procesu elektrodowego	23
3.4. Krzywa polaryzacji procesu elektrodowego.....	24
3.5. Rząd reakcji procesu elektrodowego	26
3.6. Wpływ transportu masy na krzywą polaryzacyjną.....	28
3.7. Ogólne równanie krzywej potencjostatycznej	28
4. Eksperyment	31
4.1. Opis stanowiska badawczego	32
4.2. Charakterystyka i przygotowanie próbek	35
4.2.1. Przygotowanie elektrolitu wskaźnikowego.....	35
4.2.2. Przygotowanie elektrolitu roboczego	35
4.3. Opis użytych katalizatorów	36
4.4. Wstępne badania elektrochemiczne i analiza otrzymanych wyników	37
4.5. Badania podstawowe	42
4.5.1. Wpływ temperatury i stężenia elektrolitu na przebieg procesu	44
4.5.2. Wpływ źródła pochodzenia glicerolu na przebieg procesu elektrotleniania na katalizatorze Ni-Re.....	67
5. Teoretyczne wyznaczenie ogólnego współczynnika przeniesienia ładunku.....	69
6. Wyznaczanie energii aktywacji procesu elektrochemicznego.....	74
6.1. Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej na podstawie gęstości prądu wymiany.....	79
Podsumowanie	139
Spis literatury	143
Spis tabel	150
Spis wykresów.....	152
Spis rysunków.....	156

Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli

b	– nachylenie Tafela, $V \cdot \text{dec}^{-1}$
b_1	– górna granica $TWKP$, $V \cdot \text{dec}^{-1}$
b_2	– dolna granica $TWKP$, $V \cdot \text{dec}^{-1}$
c	– stężenie molowe, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$c_R(0, t), c_O(0, t)$	– stężenia molowe w postaci zredukowanej lub utlenionej na powierzchni elektrody ($x = 0$), $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
c_R^0, c_O^0	– stężenie molowe w postaci zredukowanej lub utlenionej w głębi roztworu, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
D_i	– współczynnik dyfuzji jonu i , $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
e	– ładunek elementarny, $1,60219 \cdot 10^{-19} \text{C}$
E	– potencjał, V
E_D	– potencjał dyfuzyjny, V
E^0	– standardowa SEM ogniwa, V
E_f^0	– potencjał formalny, V
E_{REW}	– napięcie odniesienia (potencjał elektrody kalomelowej), V
F	– stała Faradaya, $96\,485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$f = \frac{F}{RT}$	– dotyczy wielkości stałych, $\text{C} \cdot \text{J}^{-1}$
G	– entalpia swobodna, J
h	– stała Plancka $6,626\,069\,57(29) \cdot 10^{-34}$, $J \cdot \text{s}$
I	– prąd, A
I_a, I_c	– prąd anodowy lub katodowy, A
I_{gran}	– prąd graniczny, A
j	– gęstość prądu, $A \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	– gęstość prądu wymiany, $A \cdot \text{cm}^{-2}$
j_a, j_c	– gęstość prądu anodowego lub katodowego, $A \cdot \text{cm}^{-2}$
k_a, k_c	– heterogeniczna stała szybkości reakcji anodowej lub katodowej, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_s	– heterogeniczna standardowa stała szybkości reakcji elektrodowej, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{Ox}, k_{Red}	– stałe szybkości utleniania i redukcji
K	– stała równowagi

n	– liczba elektronów
O	– forma utleniona
r	– szybkość reakcji elektrodowej, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{ox}	– szybkość reakcji utleniania, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
R	– stała gazowa, $8,314207, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R_z	– oporność, rezystancja Ω
R	– forma zredukowana
RDS	– etap determinujący szybkość procesu
$RWKP$	– rzeczywisty współczynnik kierunkowy prostej, $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$
T	– temperatura, K
T_d	– temperatura źródła dolnego, K
T_g	– temperatura źródła górnego, K
t	– czas, s
$TWKP$	– teoretyczny współczynnik kierunkowy prostej, $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$
α_a, α_c	– ogólny współczynnik przeniesienia procesu elektrodowego, anodowego lub katodowego
β	– współczynnik reakcji elektrodowej
γ	– średni praktyczny współczynnik aktywności w skali stężeń molowych
ΔG	– potencjał termodynamiczny, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH	– zmiana entalpii całkowitej paliwa, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G^\#$	– entalpia swobodna aktywacji, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_\#^0$	– standardowa entalpia swobodna kompleksu aktywnego, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔS	– zmiana entropii układu, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta\varphi$	– potencjał elektryczny elektrody, V
κ	– stała Boltzmanna, $1,3806 \cdot 10^{-23}, \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
η	– nadpotencjał, V
η	– sprawność
ν	– współczynnik stechiometryczny etapu najwolniejszego
Indeksy dolne	
a	– wskazuje na anodowy przebieg procesu
c	– wskazuje na katodowy przebieg procesu
O	– wskazuje na formę utlenioną
R	– wskazuje na formę zredukowaną

1. Wprowadzenie

Wzrost cen ropy naftowej oraz zmniejszające się jej zasoby a także troska o środowisko naturalne są głównymi przyczynami dynamicznego wzrostu produkcji i zużycia biopaliw.

Na początku lat siedemdziesiątych wskutek „kryzysu paliwowego” rozpoczęto prace nad zmniejszeniem zależności gospodarczej krajów Zachodu od importu ropy naftowej. W latach osiemdziesiątych XX w. zaczęto zwracać uwagę na groźbę globalnego ocieplenia, powodowaną szybkim wzrostem ilości spalanych paliw kopalnych.

W 1997 r. uzgodniono Protokół z Kyoto, zobowiązujący ponad 30 krajów uprzemysłowionych do redukcji emisji „gazów cieplarnianych”. Protokół ten wszedł w życie 16 lutego 2005 r. Transport, zużywający prawie 25% paliw kopalnych jest branżą, której nie sposób poddać prostym regulacjom, modernizacjom i działaniom oszczędnościowym. Wobec tego przystąpiono do modernizacji paliw ciekłych, celem wprowadzenia do nich „odnawialnych” substancji pochodzenia roślinnego.

Unia Europejska Dyrektywą 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych nałożyła na państwa członkowskie obowiązek podjęcia działań mających na celu stopniowe zwiększenie udziału biopaliw w sektorze transportu.

Dyrektywa [1] zakłada, że udział biopaliw i innych paliw odnawialnych, w stosunku do wszystkich paliw silnikowych, osiągnie w 2013 roku poziom 6,5% udziału w rynku (co daje ok. 13 mln ton) i stały wzrost do poziomu 10% w 2020 roku. Na tonę wytworzonych metyloowych lub etyloowych estrów kwasów tłuszczowych przypada ok 250 kg odpadów. Głównym składnikiem odpadów jest gliceryna, stanowiąca 85-95% masy, pozostałymi składnikami są zanieczyszczenia biologiczne i pozostałości katalizatora [75].

Odnosząc się do prognoz produkcji i zużycia biodiesla w Unii Europejskiej w 2013 roku powstanie ok. 3 mln ton odpadów, natomiast w Polsce - 100 tys. ton [96-98].

Spośród wypracowanych dotychczas technologii zagospodarowania tych odpadów, dominującą, lecz jednocześnie najmniej efektywną metodą jest ich utylizacja w procesie spalania bezpośredniego lub współspalania z innymi surowcami energetycznymi.

Zagospodarowanie nadwyżek frakcji glicerynowej, pochodzącej ze standardowych procesów transestryfikacji, stwarza w skali światowej poważny problem, którego rozwiązanie konieczne jest dla rozwoju produkcji biopaliw z olejów roślinnych. Powstająca, jako produkt uboczny gliceryna może spowodować w niedalekiej przyszłości poważny problem ekologiczny.

1.1. Tezy, cel i zakres pracy

Celem pracy było przeprowadzenie, w warunkach laboratoryjnych, procesu elektrotleniania frakcji glicerynowej, powstającej w procesie produkcji biodiesla.

Praca obejmuje:

- ustalenie mechanizmu procesu elektrotleniania,
- wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu,
- analiza wpływu temperatury oraz stężeń glicerolu i elektrolitu na przebieg procesu
- badanie pod kątem przydatności do elektrotleniania próbek frakcji glicerynowej powstałych w technologii z użyciem katalizatora zasadowego lub kwaśnego.

Proces elektrotleniania był przeprowadzany na katalizatorach Ni, Ni-Re i Pt, w temperaturach 293K, 323K i 343K, w założonych wariantach stężeń elektrolitu i glicerolu pochodzącego od dwóch producentów.

Przyjęte parametry badań (temperatura, stężenia glicerolu i elektrolitu) są wystarczające do ustalenia mechanizmu procesu elektrotleniania.

Teza została sformułowana następująco:

„Możliwe jest zagospodarowanie odpadów z produkcji biodiesla na drodze elektrotleniania”.

Potwierdzenie tezy może przyczynić się do opracowania nowych, efektywnych technologii zagospodarowania tego typu odpadów.

2. Stan wiedzy w dziedzinie zagospodarowania odpadów z produkcji biodiesla

Poniższy opis jest syntetycznym przedstawieniem najważniejszych osiągnięć i prac dotyczących zastosowania frakcji glicerynowych

Dotychczas znane metody zakładały wydzielenie czystej gliceryny metodą destylacyjną lub przeznaczenie jej do spalania, co nie jest optymalnym rozwiązaniem techniczno-ekonomiczno-ekologicznym, z uwagi na nadmiar taniej gliceryny pohydrolitycznej i potransestryfikacyjnej, pominięcie cennych składników tłuszczowych, obecnych w frakcji glicerynowej i tworzenie się akroleiny w trakcie spalania.

W literaturze przedmiotu opisano stosunkowo niewiele metod ich zagospodarowania. Przyczyną tego stanu może być fakt, że biopaliwa zyskały na znaczeniu dopiero w ostatnich latach.

Autorzy pracy [2] przedstawili oryginalną koncepcję zagospodarowania frakcji glicerynowej, produktu ubocznego z instalacji biodiesla, poprzez jej skojarzoną chemiczną obróbkę, na drodze zmydlania, transestryfikacji, oksyetylacji, aminolizy i transacetalizacji. Produkty przerobu mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, m.in. jako emulgatory, inhibitory korozji, detergenty [4], dodatki funkcyjne do cieczy obróbkowych, dodatki do paliw [3,5].

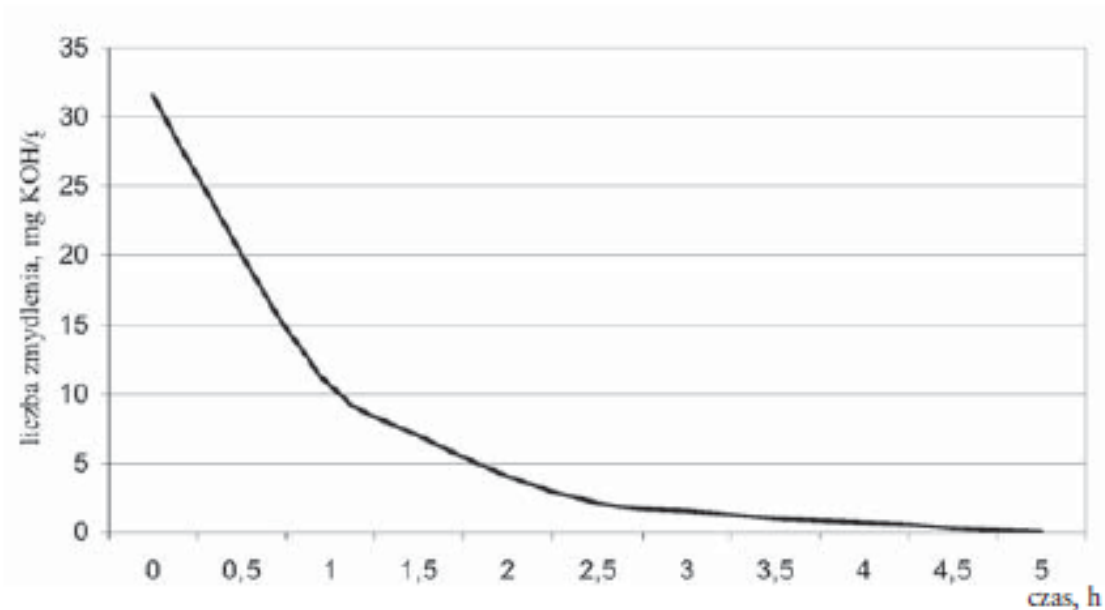
Autorzy [2] zakładają cztery sposoby modyfikacji frakcji glicerynowej.

Są to:

- eliminacja produktów tłuszczowych we frakcji glicerynowej przez zmydlanie i uzyskanie układu mydło-gliceryna,
- zminimalizowanie stężenia gliceryny poprzez jej reestryfikację dodanym olejem rzepakowym lub kwasem tłuszczowym i zmiana HLB (równowaga wodno lipidowa), poprzez oksiranowanie,
- otrzymanie amidoamin poprzez aminolizę frakcji glicerynowej,
- transacetalizacja metylalu gliceryną do formalu gliceryny [7],[8].

Proces zmydlania frakcji glicerynowej, powstającej w procesie metanolizy tłuszczów jest poprzedzony wydzieleniem metanolu, prowadzonym metodą rzutową, w temp. poniżej 95°C. Jako reagenty stosuje się NaOH lub KOH w formie 30–40-proc. roztworów wodnych, a ich ilość (min. stechiometryczną) określa się na podstawie liczby zmydlania. Temperatura zmydlania wynosi 65–80°C, a czas 5–7 h.

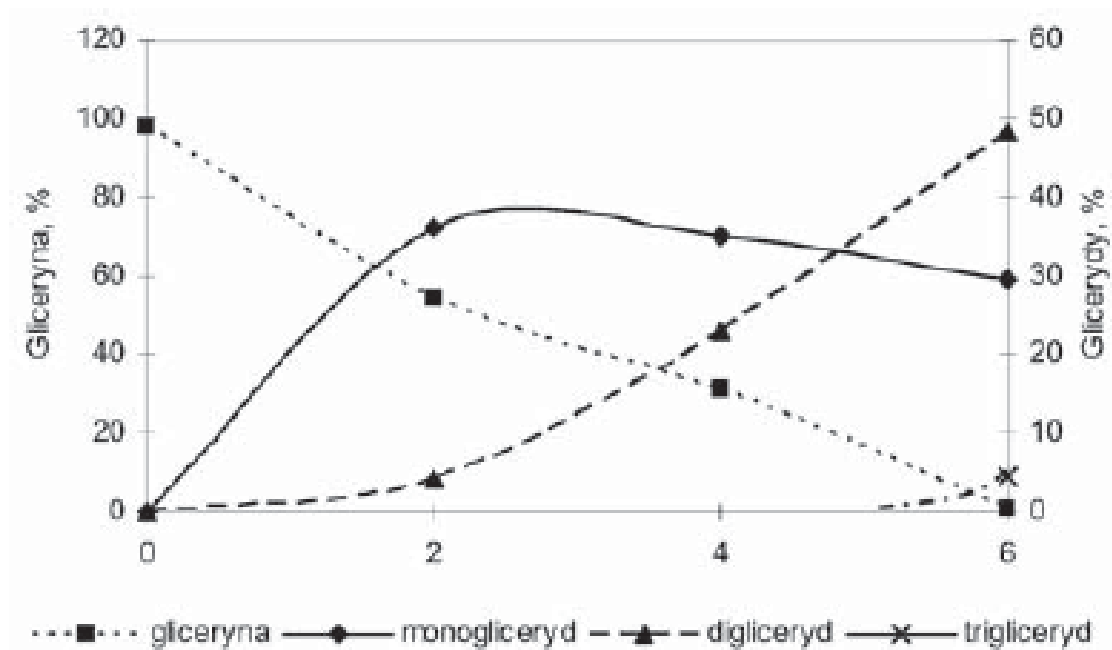
Przykładowy przebieg procesu zmydlania przedstawiony w pracy [2] przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1 Skan przykładowego przebiegu zmydlania frakcji glicerynowej 40-proc.NaOH

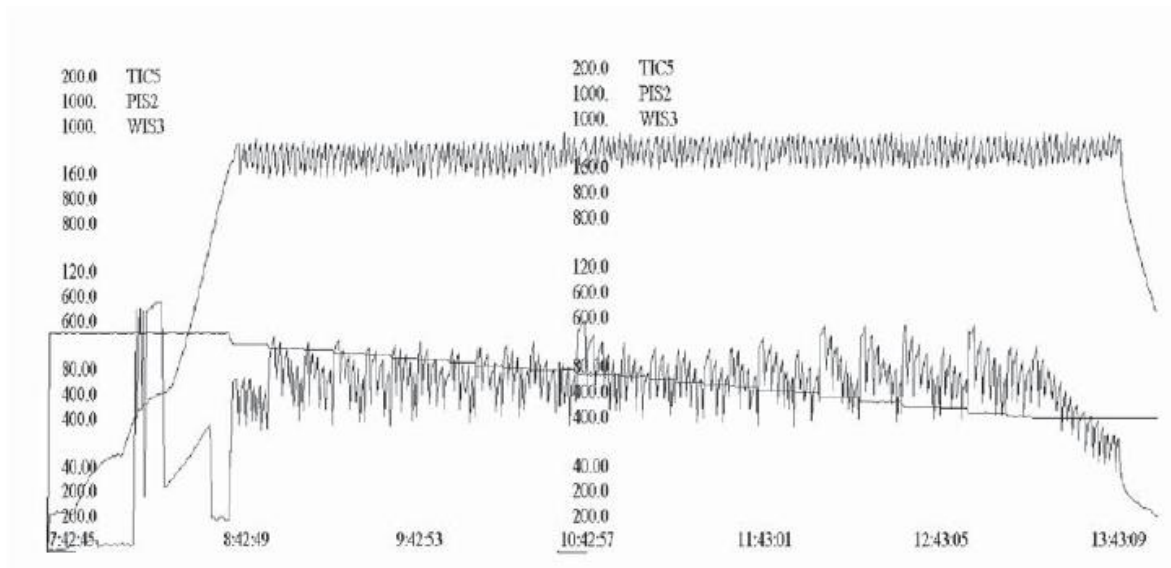
W wyniku zmydlania zawartość mydła wzrasta średnio 1–2-krotnie, osiągając maksymalne stężenie 45%.

Kolejnym sposobem modyfikacji frakcji glicerynowej jest proces transestryfikacji/restryfikacji, który prowadzi się w celu podwyższenia zawartości glicerydów (głównie mono-) i ich pochodnych etoksyloowanych jako bazy emulgatorowej układów olej w wodzie (o/w). W procesie transestryfikacji czynnikiem estryfikującym frakcję glicerynową jest olej rzepakowy. Parametry procesu są następujące: temp. 170–190°C, czas reakcji 3–8h, katalizator alkaliczny. W procesie restryfikacji czynnikiem estryfikującym jest kwas oleinowy w obecności katalizatora kwaśnego, w temp. 100–160°C, czas reakcji 2–6h. W obu procesach odnotowuje się podobny wzrost udziału glicerydów, określanej metodą GC, (od poniżej 0,2% do 56,3–81,9%, w tym monoglicerydów do 23,2– 42,9%). Przebieg procesu dla wybranego składu surowca (gliceryna 97,5% wydestylowana z frakcji glicerynowej) przedstawia rysunek 2 [2].



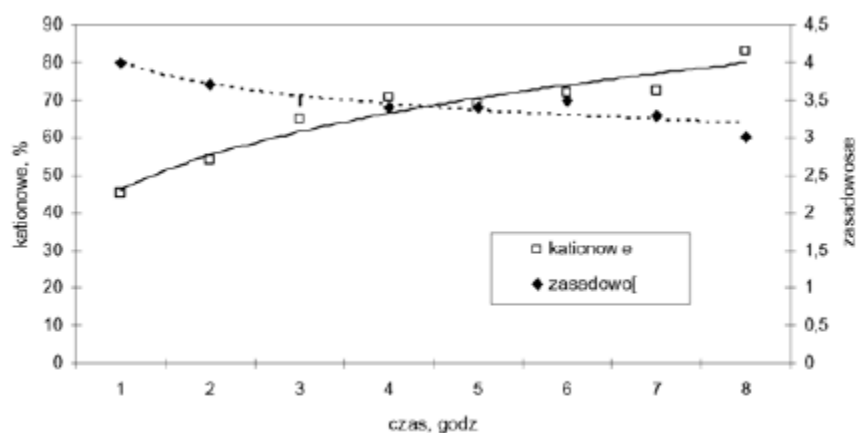
Rysunek 2 Skan przebiegu transestryfikacji frakcji glicerynowej.

Wprowadzenie tlenu etylenu do otrzymanej w procesie transestryfikacji/restryfikacji frakcji glicerydowej powoduje zmianę struktury amfifilowej, podnosi HLB i zwiększa rozpuszczalność w wodzie. Proces oksyetylowania jest przeprowadzany w reaktorze periodycznym. Po usunięciu śladowych ilości wody dozuje się tlenek etylenu utrzymując zadane parametry procesu: temp. 60–160°C, ciśnienie 0,25– 0,35 MPa, czas reakcji 12–490 min, w zależności od ilości przyłączanego oksiranu. Stopień oksyetylacji jest zmienny i waha się w zakresie 1–20 moli/mol. Dla stopnia oksyetylacji N_{sr} powyżej 5, średni stopień oksyetylacji wzrasta proporcjonalnie do ilości dozowanego tlenu etylenu. Przebieg oksyetylacji dla frakcji glicerydowej zawierającej 33,24% monoacylogliceroli, 38,44% diacylogliceroli i stopnia addycji przedstawia rysunek 3 [2].

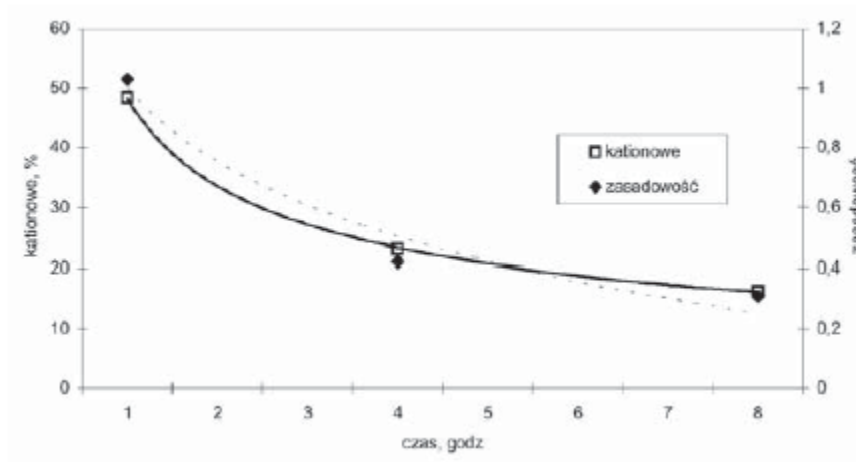


Rysunek 3 Przebieg oksyetylacji dla frakcji glicerynowej: TIC5 – temperatura procesu, PIS2 – ciśnienie procesu, WIS3 – wskazanie wagi dozownika tlenu - skan.

Inną, opisywaną przez autorów [2] metodą zagospodarowania frakcji glicerynowej jest aminoliza. Przeprowadza się ją z udziałem kwaśnej frakcji glicerynowej lub po jej zakwaszeniu (np. kwasem fosforowym) i wprowadzaniu dimetylopropylenodiaminy (DMPDA), etylenodiaminy (EDA) lub dietylenotetraaminy (DETA) jako czynników aminolizujących. Proces prowadzi się w temp. poniżej 150°C, przy odbiorze destylatu poreakcyjnego. Produkt końcowy stanowi odpowiednia amidoamina, w której oznacza się zasadowość (metodą polegającą na miareczkowaniu amidoaminy kwasem solnym w obecności wskaźnika Tashiro) i zawartość substancji kationowo czynnej, oznaczanej miareczkowo solą sodową siarczanu laurylu. Przebiegi przykładowych syntez z udziałem DMPDA i EDA przedstawiają rysunki 4 i 5 [2].



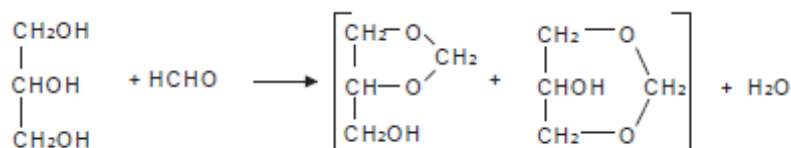
Rysunek 4 Skan przebiegu aminolizy DMPDA.



Rysunek 5 Skan przebiegu aminolizy EDA.

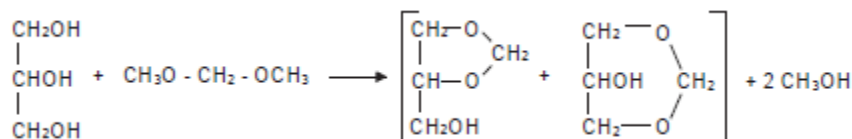
Ostatnim omawianym przez autorów [2] sposobem zagospodarowania frakcji glicerynowej jest otrzymywanie formalu gliceryny.

Formal gliceryny należy do tej grupy pochodnych glicerynowych (estry niższych kwasów karboksylowych, etery na bazie olefin C4, C5, acetale cykliczne niższych aldehydów i ketonów), które są mieszalne z biopaliwem oraz poprawiają jego właściwości użytkowe, takie jak punkt krzepnięcia, lepkość i temperaturę blokowania zimnego filtra. Powszechnie stosowana dotychczas metoda wytwarzania formalu gliceryny oparta była na jego syntezie z gliceryny i formaldehydu (w postaci formaliny lub paraformaldehydu), prowadzonej w obecności katalizatora kwasowego, korzystnie silnie kwaśnego kationitu, schemat syntezy przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6 Synteza DMM formalu gliceryny z gliceryny i formaldehydu.

Zasadniczym problemem w tej metodzie jest oczyszczanie produktu od nieprzereagowanego formaldehydu, bardzo trudnego usuwalnego metodami destylacyjnymi, szczególnie w obecności wody. Opracowana przez autorów [2] metoda otrzymywania formalu gliceryny opiera się na transacetalizacji metylalu gliceryną [2,9]. Reakcja ta, katalizowana kwasami, a najkorzystniej silnie kwaśnymi kationitami przebiega zgodnie z równaniem przedstawionym na rysunku 7.



Rysunek 7 Transacetalizacja metylalu gliceryną.

Atrakcyjność tej metody polega na tym, że przebiega ona bez formaldehydu, a oczyszczanie polega tylko na pojedynczej rektyfikacji roztworu posyntezyowego. Końcowy produkt, formal gliceryny, charakteryzuje się wysoką jakością. Zastosowanie silnie kwaśnego kationitu umożliwia otrzymywanie formalu gliceryny ze znacznie wyższą selektywnością niż w przypadku kwasu mineralnego. Użycie kationitu wymusza jednak wysokie wymagania jakościowe dla stosowanej gliceryny, a w szczególności całkowity brak zawartości siarczanów lub chlorków sodu bądź potasu. Jako optymalne rozwiązanie w tym zakresie uznaje się uproszczoną obróbkę wstępnie rafinowanego surowego strumienia gliceryny, tzw. gliceryny technicznej, pozbawionej metanolu, kwasów tłuszczowych, mydeł i estru metylowego, polegającą na jej destylacji próżniowej w uproszczonym układzie aparaturowym i technologicznym, bez uwzględniania konieczności odwaniania i odbarwiania otrzymanego destylatu glicerynowego.

Kolejnym opisywanym sposobem zagospodarowania odpadów z produkcji biodiesla jest opatentowana przez Koncern Solvay produkcja epichlorohydryny [10]. Proces o nazwie EpicerolTM polega on na reakcji gliceryny z chlorowodorem, dającej mieszaninę dichloropropanoli. Pod wpływem ługu następuje eliminacja HCl i powstaje epoksyd. Tę samą mieszaninę dichloropropanoli otrzymuje się przez chlorowanie propylenu, w stosowanym do dziś procesie syntezy epichlorohydryny i gliceryny. Podobny przebieg procesu opisano w publikacjach [11-13].

D. Siano i współpr. z włoskiej firmy Acer SRL opatentowali inną syntezę mieszaniny dichlorohydryn [14]. Katalizatorem jest (8%) kwas malonowy. Bezwodna gliceryna reaguje ze strumieniem suchego HCl przepuszczanym przez reaktor. Po 5h w 100°C powstaje 76,5% dichlorohydryn, pozostałość to głównie monochlorohydryny.

Epichlorohydryna stosowana jest głównie do produkcji żywic epoksydowych, fenolowych i innych polimerów, jak również do obróbki papieru i oczyszczania wody.

Nowa technologia produkcji glikolu propylenowego z gliceryny odpadowej została opracowana przez zespół prof. G. J. Suppesa z University of Missouri-Columbia. Reakcja była już znana, ale dzięki zastosowaniu techniki destylacji reaktywnej

i nowego katalizatora chromowo-miedziowego ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$) udało się obniżyć ciśnienie wodoru ze 150 do 10 bar i temp. poniżej 220°C . Wydajność reakcji to 73% [15].

Podobne rezultaty uzyskał zespół prof. J. Habera z Instytutu Katalizy i fizykochemii powierzchni PAN. Glicerynę poddano odwodnieniu do hydroksyacetonu, który następnie uległ hydrogenolizie do glikolu propylenowego. Obie reakcje zachodzą przy podwyższonym ciśnieniu i temperaturze w obecności katalizatora Cu-Cr [16].

Glikol propylenowy nie jest toksyczny, wypiera więc glikol etylenowy z zastosowań w płynach rozmrażających. Jego roczna produkcja dochodzi do 1,1 mln t. Stosowany jest w produktach spożywczych (m.in. jako rozpuszczalnik do „aromatów” spożywczych), farmacji, do wytwarzania żywic, farb i polimerów. Kolejnym produktem możliwym do uzyskania z odpadowej frakcji glicerynowej jest dihydroksyaceton. Ten nietoksyczny cukier stosowany jest w syntezach farmaceutycznych, oraz w przemyśle kosmetycznym jako „samoopalacz”. Autorzy publikacji [17] opisują możliwość wytworzenia dihydroksyacetonu i 1,3 propandiolu na drodze elektrootleniania gliceryny w zasadowym roztworze o pH 9,1, na elektrodzie węglowej (czas prowadzenia elektrootleniania 200h przy nadpotencjale 1,1V). Autorzy [17] podają, że stopień przereagowania gliceryny wynosi 75%.

W publikacjach [18,19] autorzy opisują dwuetapową metodę wytwarzania dihydroksyacetonu. W pierwszym etapie wodny roztwór gliceryny jest utleniany powietrzem w obecności katalizatora platynowego (dla zwiększenia selektywności procesu do platyny dodaje się bizmut), przy pH 11, temp. 333 K. Dla utrzymania stałego pH za pomocą pompy dodaje się wodorotlenek sodu. Produktem reakcji jest jedynie kwas glicerynowy, który w drugim etapie poddaje się fermentacji aerobowej z udziałem *gluconobacter oxydans* 1783 i anaerobowej prowadzonej przez *klebsiella pneumonice* [18].

W publikacji [20] autorzy prezentują inną metodę wytwarzania kwasu glicerynowego na katalizatorze wykonanym z nanorurek węglowych pokrytych złotem.

Autorzy publikacji [18,21,22,23] opisują metody wytwarzania 1,3 propandiolu na drodze fermentacji anerobowej.

Autorzy publikacji [24] opisują metodę uzyskiwania 1,3 propandiolu na drodze mikrofiltracji. Produkcję 1,2 propandiolu na drodze hydrogenolizy z użyciem katalizatora Cu/MgO opisują autorzy publikacji [25-27].

Produkcję kwasu cytrynowego z glicerolu prezentują autorzy publikacji [6, 28]. Proces ten jest prowadzony z wykorzystaniem bakterii genetycznie modyfikowanych *yarrowia lipolytica*. W pracy [29] przedstawiono przebieg procesu biosyntezy kwasu propionowego przez szczep bakteryjny *Propionibacterium freudenreichii ssp. shermanii* 1.

Hodowla bakteryjna prowadzona na pożywce z glicerolem odpadowym charakteryzowała się zbliżonym przebiegiem, jak w przypadku hodowli z zastosowaniem czystego glicerolu. Całkowite odfermentowanie substratu zaobserwowano w 120. h. Wydajność produkcji kwasu propionowego wynosiła 0,56 g/g glicerolu odpadowego.

Możliwość wykorzystania glicerolu jako źródła węgla i energii w procesie biosyntezy kwasu szczawiowego przez szczep *Aspergillus niger* w 78⁰C w hodowlach wstrząsanych oraz ustalenie optymalnego stężenia makroelementów w podłożu stosowanym w tym procesie opisano w pozycji [30].

W pracy [31] przedstawiono możliwość produkcji dihydroksyacetonu (DHA). Glicerol stanowił pożywkę dla bakterii *Gluconacetobacter xylinus*. W celu zwiększenia zdolności biotransformacji glicerolu do (DHA) bakterie te zostały uprzednio poddane działaniu promieniowania UV.

Autorzy publikacji [32] przedstawili możliwość wydajnego przetwarzania glicerolu w etanol poprzez szczep *Escherichia coli*. Wydajność procesu wynosi 40 g etanolu z 1 dm³ glicerolu w ciągu 48 godzin.

Kolejnym sposobem zagospodarowania frakcji glicerynowej jest zastosowanie glicerolu jako dodatku do pasz przeznaczonych do żywienia zwierząt gospodarskich [33].

Najbardziej obiecującym sposobem zagospodarowania frakcji glicerynowych jest produkcja kwasu akrylowego. Przebieg procesu produkcji kwasu akrylowego opisany został w publikacji [34]. Proces przebiega dwu etapowo. Pierwszym krokiem jest produkcja akroleiny poprzez termiczną hydratację gliceryny w temp. 280⁰C [35-38]. Akroleina jest bardzo toksyczna, stosuje się ją m.in. jako środek biobójczy, zwłaszcza w obiegach wodnych, jednak największe zastosowanie znajduje jako półprodukt do wytwarzania kwasu akrylowego. Produkcja kwasu akrylowego polega na utlenieniu powietrzem w fazie parowej uzyskanej akroleiny.

Kwas akrylowy jest atrakcyjnym produktem przetwarzania gliceryny. Obecnie otrzymuje się go z propylenu, którego cena będzie rosła wraz z ceną ropy. Podważa to opłacalność produkowania kwasu akrylowego z ropopochodnych, ceny gliceryny wyglądają znacznie bardziej zachęcająco. Światowe zdolności produkcyjne kwasu akrylowego przekraczają 3,9 mln t/r. Kwas akrylowy służy głównie do produkcji polimerów (zwłaszcza jego estry), z czego ponad połowa zużywana jest na superabsorbenty pieluszkowe itp. Rozwój rynku szacowany jest na 5% rocznie.

Autorzy publikacji [34,39] opisują również możliwość wytwarzania metanolu z gliceryny. Podobnie, jak zdecydowana większość związków organicznych, gliceryna daje się zwęglić, zgazować i zreformować w reakcji z parą wodną. Produktem jest głównie mieszanina wodoru z tlenkiem węgla, zbliżona składem do gazu syntezowego. Docelowo produkcja metanolu sięgnąć ma 1 mln t/r.

Metanol jest bardzo dobrym dodatkiem tlenowym do benzyny, jest też łatwą w przechowywaniu formą wodoru. Wykorzystuje się go do zasilania ogniwo paliwowych, zwłaszcza miniaturowych. Metanol ma ogromne znaczenie jako substrat dla szeregu syntez przemysłu chemicznego.

W publikacji [40] autorzy donoszą o możliwości wytwarzania etanolu z surowej gliceryny na drodze fermentacji beztlenowej przy udziale *Tannophilus Pachysolen*. Proces ten ma wydajność 0,4 mola alkoholu na 1 mol gliceryny [40].

Podobnym sposobem uzyskania etanolu z gliceryny jest proces opisany w pracy [41], który polega na fermentacji beztlenowej w obecności *Enterobacter aerogenes* z wydajnością 0,85 mol / mol gliceryny.

Autorzy publikacji [99-101] opisują metody produkcji wodoru z wodnego roztworu glicerolu z wykorzystaniem katalizatora TiO_2 na drodze fotokatalizy.

Reformowanie gliceryny wodą przeprowadza się z następczą inwersją wodną gazu syntezowego, w obecności katalizatora platynowego co prowadzi do wzbogacenia produktu w wodór. Katalizator platynowy umożliwia przeprowadzenie reformingu w fazie ciekłej, zawartość CO w produkcie jest na tyle mała, że uzyskany gaz przepuszcza się przez ogniwo paliwowe z katalizatorem tlenkowym na złocie. Prowadzi to do selektywnego utlenienia CO [34,42] a energia z utleniania CO służy do zasilania procesu [34,43].

Podobne badania prowadzono również z katalizatorem typu nikiel Reneya wzbogaconym cyną. Dodatek ten zapobiegał reakcji syntezy metanu [44]. Reformowanie zachodzi w pojedynczym reaktorze (200–250°C, pod ciśnieniem uniemożliwiającym wrzenie wody, tzn. powyżej 16–40 bar). Gazy podaje się na absorber pracujący w cyklu zmiennego ciśnienia, co umożliwia ich rozdzielenie. Reforming jest procesem endotermicznym. Energia niezbędna dla przeprowadzenia tego procesu otrzymywana jest z wodoru wypłukiwanego z absorbera.

Podobną metodę produkcji wodoru z oczyszczonej frakcji glicerynowej prezentują autorzy publikacji [35].

2.1 Metody zagospodarowania odpadów z produkcji biodiesla opatentowane w Polsce

Autorzy patentu [45] proponują oczyszczanie gliceryny z frakcji poprodukcyjnej poprzez zakwaszenie. Gliceryna odpadowa ma najczęściej pH około 9,5. Jeżeli zakwasza się do pH 6,5-7,1 następuje wytrącenie znacznych ilości zanieczyszczeń, głównie mydeł i częściowo soli. W omawianym sposobie używa się głównie kwasu siarkowego, fosforowego lub octowego. Tak oczyszczona gliceryna może być już użyta jako komponent olejów opałowych. Lepszy stopień oczyszczenia i ułatwienie operacji technologicznych osiąga się przez wcześniejsze rozcieńczenie gliceryny surowej rozpuszczalnikami organicznymi i dopiero następnie zakwaszenie roztworu. Wówczas wytrąca się więcej zanieczyszczeń, a poza tym łatwiej jest rozdzielić frakcje. W osadach przy tych metodach gromadzą się głównie mydła i sole. Następna wersja technologiczna polega na bardzo silnym zakwaszeniu roztworu gliceryny do pH poniżej 3,5. Przy takiej kwasowości następuje rozkład mydeł i powstawanie wolnych kwasów tłuszczowych, które przechodzą do warstwy glicerynowej. Tym sposobem uzyskuje się bardzo duże wydajności odzysku substancji nadających się jako komponenty olejów opałowych. Najwyższy stopień oczyszczenia uzyskuje się oczyszczając wstępnie przygotowane i częściowo oczyszczone roztwory na sorbentach niejonowych i jonowymiennych. Tym sposobem można uzyskać glicerynę kosmetyczną i farmakopenalną. Przedmiotem wynalazku [46] jest biodegradowalny środek myjąco-konserwujący dla powierzchni takich jak metale, ceramika, szkło, tworzywa sztuczne i tym podobne zabrudzonych olejami, tłuszczami, białkami, posiadający dobre właściwości emulgujące, dyspergujące, myjące oraz zabezpieczające przed korozją. Środek myjąco-odtłuszczający zawiera niejonowy surfaktant, anionowy surfaktant, frakcję glicerynową z produkcji biopaliw, tlenek amidoaminy tłuszczowej, estry fosforanowe oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, mieszaninę polidimetylosiloksanów, alkanoloaminowe sole i estry kwasu ortoborowego, wodę oraz ewentualnie środek zmniejszający twardość wody.

W patencie [47] autorzy podają sposób zagospodarowania odpadów uzyskiwanych w produkcji biodiesla polegający na tym, że drożdże gatunku *Yarrowia lipolytica* hoduje się na pożywce, składającej się z wodnego roztworu, zawierającego jako źródło węgla od 20,0 do 70,0 g/l mieszaniny zawierającej wodę glicerynową i degumming, w temperaturze poniżej 34°C, korzystnie od około 28°C do około 31°C, natlenieniu pożywki wynoszącym powyżej 20% stanu nasycenia O₂, utrzymując wartość pH od 2,5 do 7,5, do zasadniczego zużycia dostępnego źródła węgla zawartego w pożywce, przy czym korzystnie hodowlę prowadzi się

w sposób periodycznie powtórzeniowy, zastępując każdorazowo po zakończeniu jednego cyklu część brzezki pohodowlanej świeżą porcją pożywki.

Sposób zagospodarowania odpadów glicerynowych: płynnych, quasi stałych i stałych, powstających przy produkcji biodiesla z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych opisany w patencie [48] przebiega w minimum jednym reaktorze, który pełni funkcję urządzenia do rafinacji odpadów glicerynowych. Odpady glicerynowe ogrzewa się do postaci płynnej, a następnie poddaje procesowi katalitycznemu w obecności metali alkalicznych, w rezultacie którego powstają pochodne alifatyczne gliceryny o własnościach zbliżonych do węglowodorowego oleju opałowego pochodzenia naftowego.

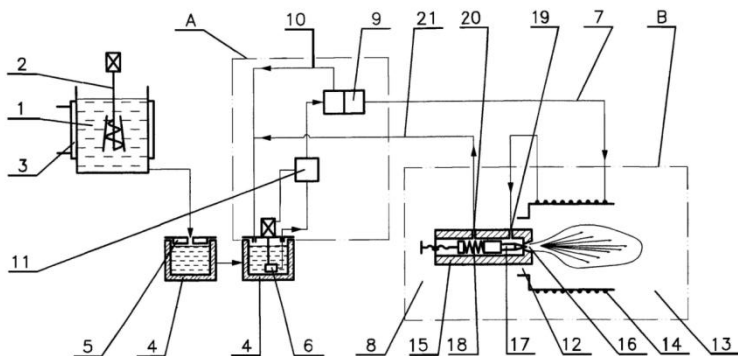
Przedmiotem wynalazku [49] jest mieszanina, służąca jako paliwo do pieców stałopalnych, na bazie fazy glicerynowej. Mieszanina ta powstaje poprzez fizyczne zmieszanie w częściach wagowych: frakcji glicerynowej 0,5 - 5 części, trocin drewnianych. Produkt może mieć postać stałą sypką i może być brykietowany w zależności od potrzeb i ustalonych proporcji. Spalanie mieszaniny pozbawionej węgla pozostawia popiół wykorzystywany w rolnictwie jako nawóz potasowy.

Autorzy patentu [50] opisują sposób produkcji akroleiny i alkoholu allilowego z odpadowej frakcji glicerynowej, metoda ta polega na tym, że pary gliceryny, uzyskane przez wprowadzenie frakcji glicerynowej o zawartości powyżej 40 % wagowo gliceryny, do obojętnej, wysokowrzącej cieczy ogrzanej do temperatury powyżej 573 K, kontaktuje się, ewentualnie w strumieniu gazu obojętnej, z heterogenicznym kwaśnym katalizatorem o właściwościach redoks, w temperaturze od 520 do 640 K.

W patencie [51] autorzy opisują metodę wydzielenia gliceryny z frakcji poprodukcyjnej. Polega ona na oddestylowaniu z warstwy glicerynowej nieprzereagowanego alkoholu C1-C4, rozcieńczeniu gliceryny ściekami wodnymi powstałymi w tym procesie. Do roztworu dodaje się kwas, uzyskując odczyn pH 4-6 i rozdziela się go na warstwę wodną i tłuszczową. Warstwę tłuszczową poddaje się utylizacji, a z warstwy wodnej odparowuje się wodę i zateża zawartą w niej glicerynę, a uzyskany roztwór soli w glicerynie poddaje się krystalizacji. Po wydzieleniu wykrystalizowanej soli oddestylowuje się glicerynę, skrapla i oczyszcza przez adsorbcję. W tej metodzie, jako adsorbent stosuje się węgiel aktywny lub ziemię bielącą albo okrzemkową albo aktywowaną celulozę albo konglomerat aktywowanej celulozy i krzemionki.

Przedmiotem wynalazku [52] jest sposób przygotowania do spalania i spalania frakcji glicerynowych z procesu transestryfikacji olejów roślinnych i układ instalacji do spalania. Sposób polega na tym, że w zbiorniku (1) z wodą o temperaturze około 80°C rozpuszcza się

frakcję glicerynową, zawierającą od 40 % do 65 % wagowych gliceryny, w wyniku czego powstaje roztwór wodny glicerynowy o stężeniu od 20 % do 60 % wagowych i temperaturze około 30°C, przelewany następnie do pojemników (4) transportowanych na stanowisko spalania. Wymagana ilość roztworu glicerynowego jest podawana do wężownicy podgrzewacza (14), w którym panuje nadciśnienie o stałej wielkości do 15 bar, przy czym po odparowaniu z roztworu glicerynowego o około 50 % wody spieniony strumień tego roztworu jest wtryskiwany pod stałym ciśnieniem przez dyszę wylotową (16) rozpylacza (15) do komory spalania (13). W innym wykonaniu roztwór glicerynowy jest tłoczony przewodem zasilającym (7) do strefy mieszania, gdzie następuje wymieszanie z paliwem, a powstała w ten sposób gęsta mieszanina o zawartości od 20 % do 50 % wagowych roztworu glicerynowego, jest dostarczana do paleniska. Jeszcze w innym wykonaniu roztwór glicerynowy jest tłoczony przewodem zasilającym (7) do obrotowego bębna i wylewany na gorącą wymurówkę o temperaturze minimum 500°C, gdzie roztwór glicerynowy najpierw ulega odparowaniu i następnie spala się. Przedmiotem wynalazku [52] jest również układ instalacji do spalania przedstawiony na rysunku 8.



Rysunek 8 Schemat instalacji do spalania frakcji glicerynowej [52].

Jak wynika z przytoczonej literatury, odpady z produkcji biodiesla mogą być wartościowymi surowcami energetycznymi a także znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu.

Metoda zagospodarowania frakcji glicerynowej na drodze elektrowytlania nie została dotychczas opisana w dostępnej literaturze.

3. Metodologia badań

Znaczenie elektrochemii jest bardzo duże i stale rośnie. Spowodowane to jest szeregiem czynników. Chyba jeden z najważniejszych wynika z faktu, że większość współczesnych metod wytwarzania elektryczności z energii chemicznej jest mało wydajna, gdyż bazuje na schemacie:



dla którego sprawność przekształcenia energii cieplnej w energię mechaniczną jest ograniczona zależnością [53]

$$\eta = 1 - \frac{T_d}{T_g} \quad (3.2)$$

a uzyskiwana w praktyce sprawność przekształcenia energii chemicznej w energię elektryczną nie przekracza 45%. Natomiast w przypadku bezpośredniego przekształcenia energii chemicznej w energię elektryczną przebiegającej według schematu



teoretyczna sprawność tego przekształcenia przy stałej temperaturze i stałym ciśnieniu wynosi [54]

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (3.4)$$

Dla większości reakcji zmiana entropii reakcji jest mała w porównaniu ze zmianą entalpii tej reakcji, zatem przekształcenie energii chemicznej w energię elektryczną może być przeprowadzone z bardzo dużą sprawnością.

Przekształcenie energii chemicznej w energię elektryczną realizowane jest w ogniwach galwanicznych, w których prąd elektryczny wytwarzany jest w wyniku przebiegu samorzutnej reakcji chemicznej a reagenty wbudowane są w strukturę ogniwa oraz w ogniwach paliwowych, w których reagenty doprowadzane są do ogniwa w miarę ich wyczerpywania w wyniku przebiegu samorzutnej reakcji chemicznej i nie są wbudowane w trwałą strukturę ogniwa [89,92].

Ogromne i bardzo perspektywiczne znaczenie elektrochemii związane jest z ogniwami elektrolitycznymi (elektrolizerami), w których zewnętrzne źródło prądu powoduje przebieg niesamorzutnej reakcji chemicznej. Stwarza to trudne do przecenienia możliwości rozwoju

elektrosyntezy organicznej i nieorganicznej, w których elektroda stanowi aktywny składnik procesu przemysłowego [55,56].

Ten kierunek elektrochemii powinien być szczególnie interesujący dla specjalistów działających w dyscyplinie określonej na zachodzie jako chemical engineering obejmującej w naszym krajowym wydaniu zarówno tzw. inżynierie chemiczną jak i technologię chemiczną. Mimo niezrozumiałego oporu większości krajowych specjalistów z dyscypliny inżynieria chemiczna do stosowania i wykorzystania elektrochemii nie sposób nie przytoczyć tu pracy habilitacyjnej [57], w której jej autorka wyznacza współczynnik wnikania masy pomiędzy cieczą a powierzchnią ciała stałego we współprądowym reaktorze ze stałym złożem wykorzystując metody elektrochemiczne. Metody te są bowiem szeroko stosowane w instrumentalnej analizie chemicznej nosząc najczęściej nazwę metody elektroanalizy i obejmują takie techniki pomiarowe oparte na badaniach reakcji elektrodowych i procesów zachodzących pomiędzy elektrodami jak: polarografia, woltamperometria, amperometria, elektroważnictwo, kulombometria, konduktometria, oscylometria i dielektrometria [58,59]. Metoda wyznaczania wielkości termodynamicznych takich jak entalpia swobodna reakcji, entropia reakcji czy wreszcie entalpia reakcji na podstawie pomiarów napięcia ogniwa opisano w pracy [60].

3.1. Metoda chronoamperometryczna

Metoda chronoamperometryczna polega na rejestracji zależności potencjału i prądu elektrody w czasie, co należałoby przedstawić w przestrzeni trójwymiarowej (E, I, t). Dla uproszczenia zagadnienia ustala się na stałym poziomie wartość potencjału elektrody wskaźnikowej $E = const$ i bada się jej odpowiedź prądową $I = I(t)$ [65]. W czasie rejestracji prądu powierzchnia elektrody badanej musi pozostać w niezmięnionej wielkości. Z tego względu wyklucza się stosowanie kąpiącej elektrody rtęciowej KER, można natomiast stosować jej postać wiszącą WER lub dowolną, inną stałą elektrodę. Aparatura do metody chronoamperometrycznej musi zawierać potencjostat z rejestratorem napięcia i prądu, trójelektrodowe naczynko pomiarowe, zawierające małą elektrodę wskaźnikową, elektrodę referencyjną z kapilarą Luggina (np. nasyconą elektrodę kalomelową) oraz dużą elektrodę pomocniczą (badany katalizator) [67].

Gdy do roztworu elektrolitu zanurzy się elektrody połączone ze źródłem prądu stałego wówczas na poruszające się chaotycznie jony oddziałuje pole elektryczne. Chaotyczny ruch jonów zmienia się w ruch uporządkowany. Jeżeli pomiędzy elektrodami występuje

wystarczająca różnica potencjałów do rozładowania jonów, wtedy następuje przekazywanie elektronów. Na katodzie następuje proces redukcji, na anodzie proces utleniania.

3.2. Kinetyka procesów elektrodowych

Kinetyka procesów elektrodowych różni się w istotny sposób od kinetyki reakcji przebiegających w głębi roztworu. Wynika to stąd, że proces elektrodowy jest procesem heterogenicznym, biegnącym na granicy faz: elektroda – roztwór [65].

Na cząsteczki chemiczne i jony biorące udział w reakcji elektrodowej działają w warstwie przyelektrodowej dodatkowo siły powierzchniowe oraz pole elektryczne elektrody. Reakcje elektrodowe biegną często w kilku etapach, z których część może być reakcjami chemicznymi, inne procesami desorpcji-adsorpcji. Zwykle szybkość procesu heterogenicznego można formalnie podzielić na kilka etapów [66]:

- transport substratów z głębi roztworu do warstwy przyelektrodowej
- adsorpcja substratów na powierzchni elektrody
- reakcja elektrodowa
- desorpcja produktów
- transport produktu w głąb roztworu.

Najważniejszym etapem procesu elektrodowego jest etap przeniesienia ładunku pomiędzy substratem a elektrodą metaliczną. Proces ten jest także najwolniejszym etapem reakcji [83].

3.3. Mechanizm procesu elektrodowego

Jeżeli rozważymy proces elektrodowy w postaci:



biegnący z udziałem n elektronów na obojętnej elektrodzie z udziałem rozpuszczalnych substancji O i R w zależności od polaryzacji elektrody (katodowa – ujemna, anodowa – dodatnia) elektrony przechodzą od metalu do postaci utlenionej O lub do metalu z postaci zredukowanej R w pewnej kolejności, na ogół z różną szybkością.

Przez mechanizm procesu elektrodowego będziemy rozumieli sekwencję elementarnych, jednoelektronowych reakcji, których suma da nam rozważany proces elektrodowy [74].

Badanie kinetyki procesów wieloelektronowych przysparza szereg problemów. W etapach tych mogą powstawać produkty pośrednie, które ulegają adsorpcji na elektrodzie,

lub też są przenoszone od elektrody w głąb roztworu i nie uczestniczą już w dalszym przebiegu procesu elektrodowego [68].

Na przykład, produkt pierwszego etapu procesu elektrodowego może ulec reakcji chemicznej i stać się przy aktualnym potencjale elektrody nieaktywnym elektrodowo. Wyznaczenie kinetyki procesów i ich mechanizmu jest zadaniem skomplikowanym. Niewiele procesów elektrodowych ma dobrze udokumentowany mechanizm oraz określoną kinetykę poszczególnych etapów. W procesach elektrodowych posługujemy się pojęciem gęstości prądu jako miary szybkości procesu elektrodowego, nadpotencjału, jako miary odchylenia elektrody od stanu równowagi oraz ogólnym współczynnikiem przeniesienia ładunku α osobno dla procesu anodowego i katodowego (α_a i α_c) [70,94].

3.4. Krzywa polaryzacji procesu elektrodowego

Równanie krzywej polaryzacji procesu elektrodowego wyprowadzone przy założeniu, że stężenia reagentów na powierzchni elektrody są takie same jak w głębi roztworu przyjmuje postać [60]:

$$j = j_0[\exp(\alpha_a f \eta) - \exp(-\alpha_c f \eta)] \quad (3.6)$$

gdzie:

j_0 - oznacza gęstość prądu wymiany reakcji elektrodowej, tj. gęstość prądu płynącego przez powierzchnię elektrody w obydwie strony, w przypadku, dla którego potencjał elektrody ma wartość równowagową a nadpotencjał η jest równy zero, [$A \cdot cm^{-2}$]

f – dotyczy wielkości stałych

$$f = \frac{F}{RT}$$

Suma ogólnych współczynników przenoszenia procesu anodowego α_a i procesu katodowego α_c jest wyrażona zależnością

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{\nu} \quad (3.7)$$

gdzie:

n - liczba elektronów wymienionych w całym procesie elektrodowym

ν – współczynnik stechiometryczny etapu najwolniejszego, mówiący o tym ile razy etap musi zajść aby cały proces elektrodowy przebiegł jeden raz.

Dla małych wartości nadpotencjału η (takich, że $f \cdot \eta \ll 1$, a w praktyce gdy $\eta < 0,01 \text{ V}$) otrzymujemy praktycznie liniową zależność między nadpotencjałem a gęstością prądu.

Funkcję wykładniczą w równaniu (3.6) możemy rozwinąć w szereg, w którym w przypadku małych wartości η istotne są tylko dwa wyrazy:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots \cong 1 + x \quad (3.8)$$

Pozwala to, po prostych przekształceniach zapisać równanie (3.6) w postaci:

$$\eta = \frac{j}{j_0} \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_c)F} \quad (3.9)$$

Przy małych wartościach nadpotencjału w obszarze międzyfazowym można traktować ten obszar jako przewodnik spełniający prawo Ohma. W przypadku gdy ten mały nadpotencjał jest dodatni otrzymujemy prąd anodowy ($j > 0$ gdy $\eta > 0$), natomiast przy ujemnych wartościach tego nadpotencjału uzyskujemy prąd katodowy ($j < 0$ gdy $\eta < 0$).

W przypadku dużych wartości nadpotencjału anodowego ($\eta_a \geq 0,12 \text{ V}$), można natomiast zaniedbać wyrażenie $\exp(-\alpha_c f \eta)$, a równanie (3.6) przyjmuje postać:

$$j = j_0 [\exp(\alpha_a f \eta)] \quad (3.10)$$

i dalej po zlogarytmowaniu otrzymujemy równanie Tafela dla procesów anodowych [61],

$$\eta_a = a_a + b_a \ln j_a \quad (3.11)$$

w którym stałe Tafela a_a, b_a są odpowiednio równe:

$$a_a = -\frac{RT}{\alpha_a F} \ln j_0$$

$$b_a = \frac{RT}{\alpha_a F}$$

Analogicznie postępując w przypadku dużych ujemnych wartości nadpotencjału ($\eta_c \leq -0,12 \text{ V}$), uzyskano:

$$-j = j_0 [\exp(-\alpha_c f \eta)] \quad (3.12)$$

a po zlogarytmowaniu otrzymujemy równanie Tafela dla procesów katodowych

$$\eta_c = a_c - b_c \ln(-j_c) \quad (3.13)$$

gdzie stałe Tafela:

$$a_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j_0$$

$$b_c = \frac{RT}{\alpha_c F}$$

3.5. Rząd reakcji procesu elektrodowego

W przypadku reakcji elektrodowej (3.5) jej szybkość wyraża równanie,

$$r = -\frac{dN_R}{dt} = \frac{dN_0}{dt} = (k_a c_R - k_c c_O) \quad (3.14)$$

które dla wysokich potencjałów anodowych upraszcza się do postaci:

$$r = k_a c_R \quad (3.15)$$

po obustronnym zlogarytmowaniu tego równania otrzymujemy

$$\ln r = \ln k_a + \ln c_R \quad (3.16)$$

stąd rząd reakcji (obliczamy jako pochodną $\ln r$ względem $\ln c_R$)

$$\rho_R = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O, T, p, E} = 1 \quad (3.17)$$

W elektrodycie definiuje się dwa rodzaje rzędów reakcji przy stałym potencjale elektrody (E) i stałym nadpotencjale (η). Taka konieczność wynika stąd, że w skutek zmiany stężenia reagenta reakcji elektrodowej zmienia się również odwracalny potencjał reakcji elektrodowej dany równaniem Nernsta, a więc także nadpotencjał zależny od tej wartości, potencjał elektrody możemy w tym procesie utrzymać na niezmiennym poziomie (E)[62].

Miarą szybkości reakcji elektrodowej jest gęstość prądu [62].

$$j = nF[k_a c_R(0, t) - k_c c_O(0, t)] \quad (3.18)$$

Równanie to, przy wysokich nadpotencjałach anodowych upraszcza się do postaci:

$$j = nF[k_a c_R(0, t)] \quad (3.19)$$

w tej sytuacji definicję rzędu reakcji zgodnie z równaniem (3.17) możemy zastąpić równaniem:

- przy stałym potencjale E :

$$\rho_{R,E} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O, T, p, E} \quad (3.20)$$

$$\rho_{O,E} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R, T, p, E}$$

lub

- przy stałym nadpotencjale η :

$$\rho_{R,\eta} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O, T, p, \eta} \quad (3.21)$$

$$\rho_{O,\eta} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R, T, p, \eta}$$

Doświadczalne określenie rzędu reakcji ma duże znaczenie w ustalaniu mechanizmu reakcji elektrodowej. Gęstość prądu wymiany reakcji elektrodowej ($n = 1$) zależy od stężenia reagentów [67]

$$j_0 = Fk_s c_R^{0,\beta} c_O^{0,(1-\beta)} \quad (3.22)$$

i dotyczy stanu równowagi.

Gdyby tu zastosować definicję rzędu reakcji zgodną z równaniem (3.21) to okazało by się, że są one formalnie równe współczynnikom symetrii reakcji anodowej i katodowej.

$$\rho_{R,\eta} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O, T, p, \eta} = \beta \quad (3.23)$$

$$\rho_{O,\eta} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R, T, p, \eta} = 1 - \beta$$

Analogiczne postępowanie, w którym gęstość prądu wymiany będzie równa

$$j_0 = nFk_s (c_R^0)^{\left(1-\frac{\alpha_a}{n}\right)} (c_O^0)^{\left(\frac{\alpha_a}{n}\right)} \quad (3.24)$$

wyraża rzędy procesów elektrodowych względem danego reagenta przez ogólne współczynniki przenoszenia ładunku

$$\rho_{R,\eta} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O, T, p, \eta} = 1 - \frac{\alpha_a}{n} \quad (3.25)$$

$$\rho_{O,\eta} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R, T, p, \eta} = \frac{\alpha_a}{n}$$

Wyznaczenie rzędów reakcji względem wszystkich reagentów ma istotne znaczenie przy określaniu mechanizmu złożonego procesu elektrodowego [62].

3.6. Wpływ transportu masy na krzywą polaryzacyjną

Krzywa polaryzacyjna procesu elektrodowego ma postać (3.6), przy wyprowadzeniu której założono, że stężenia reagentów procesu elektrodowego na powierzchni elektrody $c_R(0, t)$, $c_O(0, t)$ nie różnią się od stężeń w głębi roztworu c_R^0, c_O^0 ($c_R(0, t) = c_R^0$ i $c_O(0, t) = c_O^0$).

Jeżeli przy danym nadpotencjale warunek ten nie jest spełniony, to krzywa polaryzacyjna musi uwzględnić zmianę tych stężeń. W tym celu, w równaniu (3.18) wstawiamy zamiast stałych szybkości ich zależności od nadpotencjału, otrzymując [62]:

$$k_a = \frac{j_0}{nF c_R^0} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) \quad (3.26)$$

$$k_c = \frac{j_0}{nF c_O^0} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right)$$

Połączenie tych dwóch równań daje krzywą polaryzacyjną procesu elektrodowego zawierającą również nadpotencjał stężeniowy [62]

$$j = j_0 \left[\frac{c_R(0,t)}{c_R^0} \exp(\alpha_a f n) - \frac{c_O(0,t)}{c_O^0} \exp(-\alpha_c f n) \right] \quad (3.27)$$

3.7. Ogólne równanie krzywej potencjostatycznej

Aby otrzymać ogólne równanie opisujące zależność prądu od czasu musimy uwzględnić szybkość reakcji elektrodowej i dyfuzyjny transport reagentów przy elektrodzie, opisane równaniem (3.5).

W takim przypadku prąd procesu elektrodowego jest równy [71]:

$$I = nFA[k_a c_R(0, t) - k_c c_O(0, t)] \quad (3.28)$$

gdzie stałe szybkości k_a i k_c są funkcjami potencjału.

Czasową zależność stężeń składników R i O na powierzchni elektrody znajdziemy z równań II prawa Ficka, które dla dyfuzji jednokierunkowej liniowej zachodzącej w cieczy nieruchomej przyjmuje postać [62]:

$$\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2}$$

Powyższe równania powinny spełniać następujące warunki [62]:

$$c_O(x, 0) = c_O^0 \quad c_R(x, 0) = c_R^0 \quad (3.30)$$

$$D_O \left[\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (3.31)$$

i

$$I = nFA[k_a c_R(0, t) - k_c c_O(0, t)] \quad (3.28)$$

Warunek (3.31) mówi o tym, że suma gęstości strumieni składników O i R jest na powierzchni elektrody równa zero. Warunek (3.28) jest poszukiwanym ogólnym wyrażeniem na prąd w chronoamperometrii, zależnym zarówno od przyłożonego potencjału poprzez stałe szybkości k_a i k_c jak również od zmiany stężeń w czasie. Natężenie prądu określone zależnością (3.28) jest wielkością mierzona w procesie elektrodowym. Mamy tu więc ciekawe zagadnienie matematyczne, w którym rozwiązanie dwóch równań różniczkowych cząstkowych drugiego rzędu, liniowych, o stałych współczynnikach (3.29) muszą spełniać łącznie cztery warunki (3.28), (3.30), (3.31), z których pierwszy jest przy tym poszukiwanym wyrażeniem określającym prąd w chronoamperometrii, dla opisanego należy znać rozwiązanie równania (3.29). Jest oczywiste, że rozwiązanie tak przedstawionego, silnie uwikłanego problemu, w przypadku ogólnym możliwe jest do uzyskania jedynie na drodze iteracyjnej. Jednakże istnieją pewne przypadki szczególne, dla których można uzyskać analityczną (przybliżoną) postać tego rozwiązania.

Prąd anodowy można wyrazić jako [62]:

$$I = nFAD_R \left[\frac{\partial c_R(0,t)}{\partial t} \right]_{x=0} = nFA[k_a c_R(0, t) - k_c c_O(0, t)] \quad (3.32)$$

a prąd katodowy jako [62]:

$$I = -nFAD_O \left[\frac{\partial c_O(0,t)}{\partial t} \right]_{x=0} = -nFA[k_a c_R(0, t) - k_c c_O(0, t)] \quad (3.33)$$

Ze względu na liniowość równań (3.29) ich rozwiązania uzyskane przy wykorzystaniu przekształcenia Laplace'a mają postać [62]:

$$c_O(0, t) = c_O^0 + \frac{k_a c_R^0 - k_c c_O^0}{l\sqrt{D_O}} \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(l\sqrt{t}) \quad (3.34)$$

$$c_R(0, t) = c_R^0 - \frac{k_a c_R^0 - k_c c_O^0}{l\sqrt{D_R}} \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(l\sqrt{t})$$

gdzie:

$$l = \frac{k_a}{\sqrt{D_R}} + \frac{k_c}{\sqrt{D_O}}$$

$$\operatorname{erfc}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$

Po przekształceniach wyrażenie na prąd przyjmuje postać:

$$I = nFA(k_a c_R^0 - k_c c_O^0) \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(l\sqrt{t}) \quad (3.35)$$

Korzystając z wyrażenia na stałe szybkości oraz definicji nadpotencjału równanie (3.35) można przedstawić w dogodniejszej postaci [62]:

$$j = j_0[\exp(\alpha_a f \eta) - \exp(-\alpha_c f \eta)] \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(l\sqrt{t}) \quad (3.36)$$

Dla wartości $l\sqrt{t} > 5$ bardziej użyteczne jest przedstawienie powyższego równania w postaci [62]:

$$j = j(0) \frac{1}{\sqrt{\pi} l \sqrt{t}} \quad (3.37)$$

Duże wartości $l\sqrt{t}$ oznaczają duże wartości stałych szybkości, czyli dyfuzyjną kontrolę procesu elektrodowego, a równanie (3.37) przypomina równanie Cottrella, które przewiduje liniową zależność między prądem a odwrotnością pierwiastka z czasu i ma postać [62]:

$$I = -nFA \frac{\sqrt{D_O} c_O^0}{\sqrt{\pi} \sqrt{t}} \quad (3.38)$$

Mała wartość argumentu $l\sqrt{t}$ oznacza nieodwracalność procesu, a równanie gęstości prądu można przekształcić do postaci:

$$j = j(0) \left(1 - \frac{2l\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}\right) \quad (3.39)$$

gdzie

$$j(0) = j_0[\exp(\alpha_a f \eta) - \exp(-\alpha_c f \eta)]$$

$j(0)$ - jest gęstością prądu w chwili $t = 0$, której wartość można wyznaczyć graficznie.

Ponieważ z przeprowadzonej w niniejszej pracy analizie zakładano, że stężenie reagenta w głębi roztworu elektrolizera jest równe stężeniu na powierzchni, powyżej przedstawione rozważania i otrzymane w ich wyniku zależności nie będą wykorzystane w dalszej części pracy a przytoczono je tu jedynie dla pełniejszej analizy rozpatrywanych zagadnień chronoamperometrycznych.

4. Eksperyment

Badania opisane w niniejszej pracy polegały na przeprowadzeniu w warunkach laboratoryjnych procesu elektrotleniania nieoczyszczonego odpadu z produkcji biodiesla w elektrolicie zasadowym na różnych katalizatorach. Celem było potwierdzenie postawionej tezy, iż możliwe jest przetworzenie frakcji glicerynowych w inne użyteczne substancje na drodze elektrotleniania.

Przed przystąpieniem do badań podstawowych przeprowadzono analizę chemiczną i spektralną próbek frakcji glicerynowych pochodzących ze źródeł:

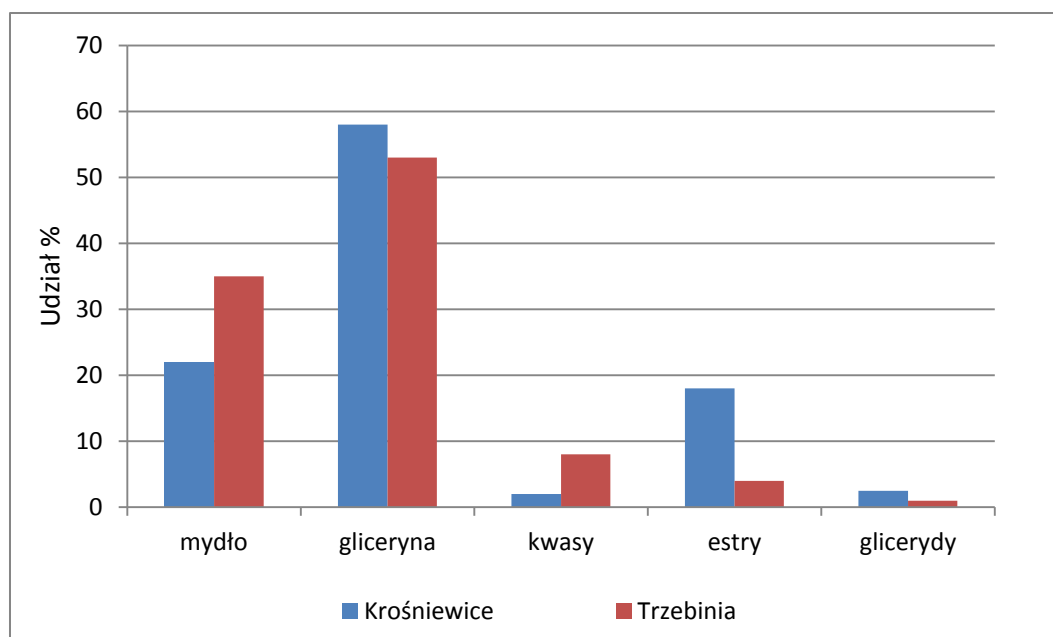
- P.P.H.U D.R. Rosiak i Rosiak sp. z o.o. Zakład w Krośniewicach, nazywany dalej „Krośniewice”,
- Rafineria Trzebinia S.A w Trzebini, nazywany dalej „Trzebinia”

Po wstępnej obróbce standaryzującej, polegającej na destylacyjnym usunięciu alkoholu metylowego i wody, oznaczano charakterystyczne właściwości tej frakcji, takie jak zawartość mydeł (metodą miareczkową wobec wskaźnika kwaśnego, wg PN-87/C04821), pH, oraz liczbę zmydlenia (wg PN-EN ISO 3657) [73,76].

Skład frakcyjny odpadu glicerynowego oznaczano metodą chromatografii gazowej GC. Stosowano chromatograf gazowy HP5890, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumnę chromatograficzną kapilarną z niskopolarną fazą HP-5, o długości 10m. Zasadowość amidoamin oznaczano metodą miareczkowania kwasem solnym w obecności wskaźnika Tashiro a zawartość substancji kationowo czynnej w amidoaminach oznaczono miareczkowo solą sodową siarczanu laurylu [69,95].

Skład frakcyjny oznaczano metodą GC dla surowców wyjściowych i na kolejnych etapach przemian chemicznych.

Głównymi składnikami frakcji glicerynowej były: gliceryna, kwasy tłuszczowe, estry kwasów tłuszczowych, monoacyloglicerole, diacyloglicerole i triacyloglicerole, sole sodowe/potasowe kwasów tłuszczowych, alkohol metylowy i woda. Zaobserwowane zróżnicowanie zawartości poszczególnych składników, zależne od dostawcy przedstawia wykres 1.



Wykres 1 Zawartość poszczególnych składników frakcji glicerynowej w zależności od producenta.

Jak widać na wykresie 1 udział głównych składników wahał się od kilku do około 60%. Różnice w składzie wynikają ze sposobu wytwarzania biodiesla (technologia kwasowa lub zasadowa).

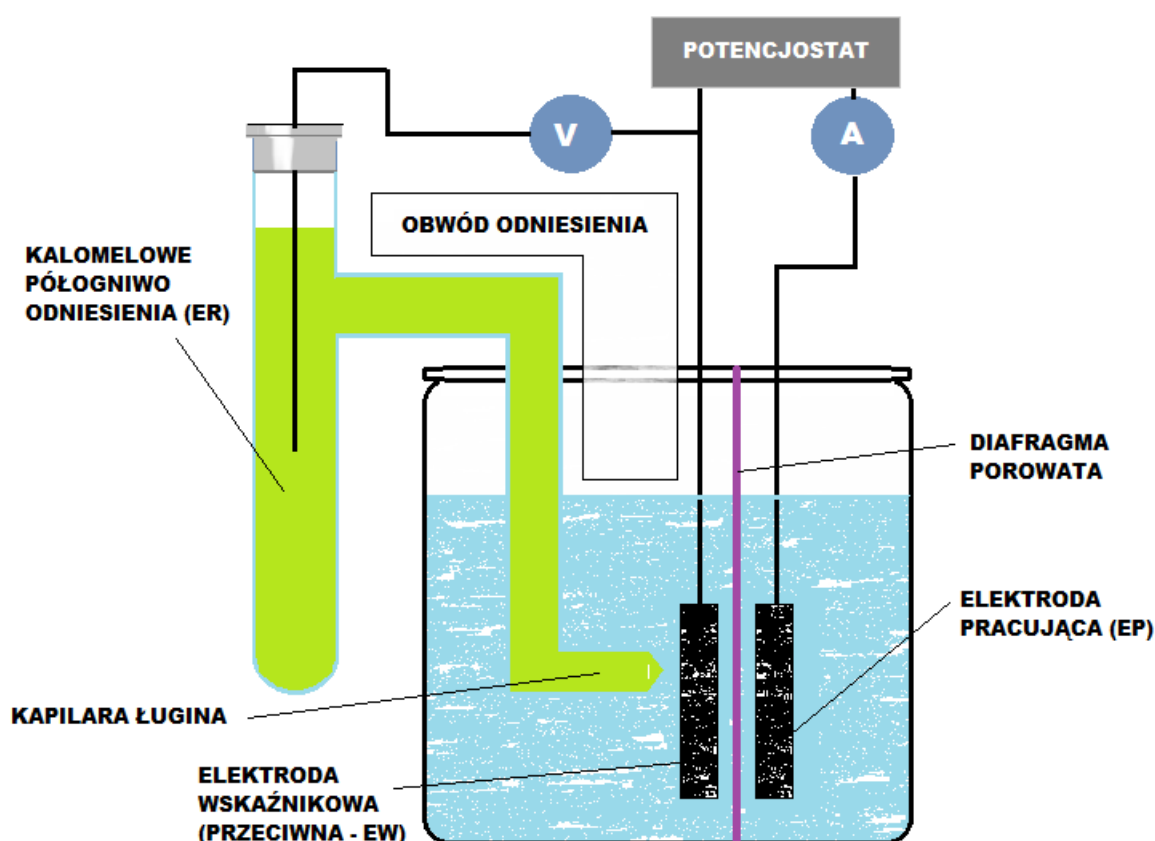
4.1. Opis stanowiska badawczego

W badaniach eksperymentalnych wykorzystano typowe naczynko elektrochemiczne, przedstawione na rysunku 9, w którym umieszczono trzy elektrody – elektrodę wskaźnikową EW nazywaną czasem elektrodą przeciwną, elektrodę odniesienia (referencyjną) ER i elektrodę pracującą EP, oraz dwa elektrolity (KOH i KCl). Rozważana elektroda jest elektrodą pracującą a przepływający przez nią prąd zapewnia potencjostat AMEL5000, który umożliwia realizację procesu elektroutleniania zgodnie z przyjętym programem badawczym. Różnicy potencjałów po obu stronach obszaru międzyfazowego nie można zmierzyć w sposób bezpośredni. Przy użyciu woltomierza o dużej impedancji można jednak dokonać pomiaru potencjału elektrody pracującej względem elektrody referencyjnej, gdyż w tej części obwodu nie płynie prąd elektryczny. Elektroda odniesienia w czasie doświadczenia musi mieć stały potencjał [69]. Potencjał elektrody referencyjnej (kalomelowej) zanurzonej w nasyconym roztworze KCl jest funkcją temperatury [63,93] i zmienia się według zależności:

$$E_{REF} = (0,244 - 2 \cdot 10^{-4}(T - 298)), [V] \quad (4.1)$$

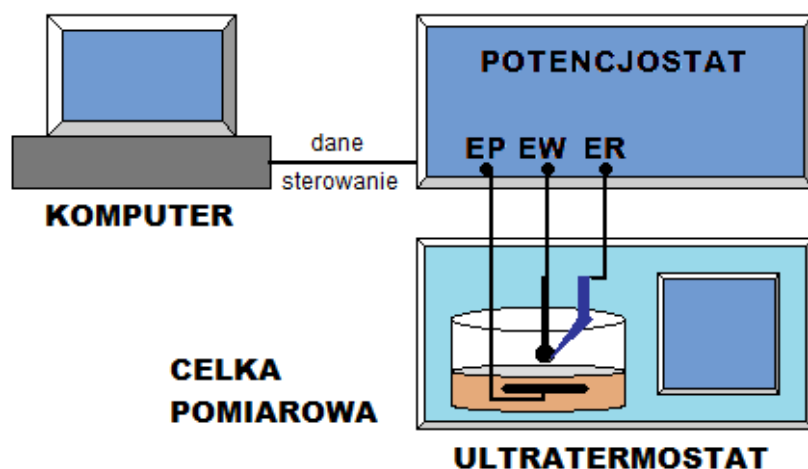
gdzie: T – temperatura [K]

Stała temperatura procesu elektrotleniania, a co za tym idzie stały potencjał elektrody referencyjnej zapewnia umieszczenie celki pomiarowej w ultratermostacie. Przepływ prądu przez daną elektrodę może zmienić jej stan np. przez zmianę stężenia jonów względem których jest ona odwracalna. Aby tego uniknąć, prąd przepuszczany jest pomiędzy elektrodą wskaźnikową i elektrodą pracującą, natomiast potencjał mierzony jest pomiędzy elektrodą wskaźnikową a elektrodą referencyjną. Dodatkowo elektroda referencyjna umieszczona jest w kapilarze Ługina, która to zapewnia możliwość pomiaru potencjału elektrody wskaźnikowej w bezpośredniej jej bliskości, przy takiej metodzie pomiaru eliminuje się problemy związane z występującym spadkiem napięcia w elektrolicie [70,72].



Rysunek 9 Schemat naczynka elektrochemicznego

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10 Schemat stanowiska pomiarowego

Przygotowane do badania naczynko elektrochemiczne zawierające badane roztwory umieszczano w ultratermostacie w celu uzyskania i stabilizowania zadanej temperatury procesu elektrotleniania.

Specyfikację urządzeń, substancji i katalizatorów oraz stosowanych elektrod wykorzystanych dla realizacji niniejszej pracy przedstawiono poniżej.

Związki wykorzystane do sporządzenia roztworów do analizy.

- woda destylowana
- wodorotlenek potasu KOH
- chlorek potasu KCl
- kwas azotowy
- glicerol

Aparatura pomiarowa:

- potencjostat AMEL PSW01 System 5000

Sprzęt laboratoryjny:

- waga laboratoryjna RADWAG WPA 120/K
- ultratermostat

- mieszadło magnetyczne
- termometry

Użyte katalizatory:

- gładka platyna – badania wstępne
- gładki nikiel
- nikiel typu Reney’a uzyskiwany drogą metalurgiczną

Stosowane elektrody:

- elektroda referencyjna kalomelowa
- elektroda wskaźnikowa (platynowa)
- elektroda pracująca (gładka platyna, gładki nikiel, nikiel Reney’a uzyskiwany drogą metalurgiczną)

4.2. Charakterystyka i przygotowanie próbek

4.2.1. Przygotowanie elektrolitu wskaźnikowego

Każdorazowo do badania przygotowywano 250 ml elektrolitu (nasyconego roztworu chlorku potasu).

4.2.2. Przygotowanie elektrolitu roboczego

Do celów badawczych przygotowywano elektrolit o różnych stężeniach.

Do badań używano nieoczyszczonego glicerolu.

Do zlewki wlewano 100 ml wody destylowanej, następnie dodawano wodorotlenek potasu i glicerol w proporcjach umożliwiających uzyskanie pożądanego stężenia elektrolitu. Roztwór mieszano mieszadłem magnetycznym.

Uzyskany roztwór filtrowano na bibule filtracyjnej w celu usunięcia stałych zanieczyszczeń oraz wydzielającego się mydła.

Wykaz próbek przedstawionych do badań zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1 Wykaz próbek do badania.

Nazwa próbki	woda destylowana [ml]	KOH		GLICEROL	
		[mol]	[g]	[mol]	[g]
1-1 Krośniewice	100	1	5,6	1	10
5-1 Krośniewice	100	1	5,6	5	50
1-6 Krośniewice	100	6	33,6	1	10
1-1 Trzebinia	100	1	5,6	1	10
5-1 Trzebinia	100	1	5,6	5	50
1-6 Trzebinia	100	6	33,6	1	10

4.3. Opis użytych katalizatorów

Badania przeprowadzono na trzech katalizatorach: gładka platyna, gładki nikiel oraz nikiel typu Reney'a.

Katalizatory gładkie (platynowy, niklowy) były wykonane w formie krążka o średnicy 2 cm i grubości 0,5 mm, z wywierconym otworem montażowym o średnicy 4mm. Powierzchnia katalizatora – 6 cm²

Katalizator z niklu typu Reney'a był wykonany w formie krążka o średnicy 2cm i grubości 3mm (w tym ok. 1mm siatki nośnej), z wywierconym otworem montażowym o średnicy 4mm.

Powierzchnia widoczna - 6cm². Objętość Ni-Re - ok. 0,6cm³. Zastosowany Ni-Re miał powierzchnię właściwą ok. 40m²/cm³, więc katalizator wykorzystany w doświadczeniu powinien mieć powierzchnię ok. 24m².

Elektroda zbudowana z Ni-Re jest strukturą porowatą. Porowatość elektrody wpływa na wielkość jej powierzchni, ale tylko w określonych granicach, gdyż powierzchnia porów o wymiarach mniejszych od grubości elektrycznej warstwy podwójnej nie bierze udziału w tworzeniu tej warstwy. Pracuje tylko powierzchnia zewnętrzna katalizatora, procesy elektrodowe przebiegają jedynie na granicy faz katalizator – elektrolit w obrębie elektrycznej warstwy podwójnej. W warunkach przeprowadzanego badania określenie powierzchni roboczej katalizatora, jest niemożliwe ze względu na to, że pracuje on w cieczy, przy niskim ciśnieniu. Nadmienić tu należy, że optymalne wykorzystanie powierzchni katalizatora ma miejsce jedynie w przypadku, gdy pracuje on w gazie przy podwyższonym ciśnieniu.

Katalizator ten został spreparowany nieco inaczej niż klasyczny nikiel Reney'a. Proces produkcji katalizatora przebiegał następująco:

50% stop Ni – Al poddano ługowaniu w wodnym roztworze KOH (przygotowanym w ten sposób, że do 1dm³ wody destylowanej dodano 200g KOH). Klasyczna metoda uzyskiwania Ni-Re polega na ługowaniu w 7 molowym roztworze KOH (tj. ok. 390g KOH / 1dm³ wody) [84,88]. Ługowanie stopu Ni-Al w roztworze o mniejszym stężeniu powoduje, że w strukturze otrzymanej po ługowaniu pozostaje oprócz niklu ok. 1-2% Al.

Po ługowaniu otrzymuje się nikiel o dużej powierzchni właściwej ok. 110m²/g. W celu usunięcia pozostałości po procesie ługowania kolejnym etapem jest płukanie naprzemienne w wodzie i alkoholu etylowym w ilości od 5 do 10 cykli. Uzyskany nikiel posiada silne cechy piroforyczne, w związku z czym nie może być wykorzystywany w formie suchej w atmosferze, która zawiera tlen. W celu usunięcia cech piroforycznych katalizator poddano procesowi naprzemiennego wyprażania i chłodzenia. Cykle wyprażania prowadzi się w strumieniu wodoru przez 5-6 godzin w temperaturze 450⁰C. Następnie katalizator poddaje się gwałtownemu chłodzeniu w ciekłym azocie. Po pierwszym cyklu chłodzenia dodatkowo katalizator wystawia się na powietrze atmosferyczne na okres 30 min. w temperaturze bliskiej temperaturze ciekłego azotu w celu utlenienia aluminium. Cykle naprzemiennego wyprażania i chłodzenia powtarza się 5 razy, przy czym nie powtarza się cyklu utleniania aluminium wykonanego po pierwszym chłodzeniu. Po zakończeniu obróbki termicznej uzyskuje się katalizator o powierzchni właściwej ok. 40m²/g, z dodatkową zawartością Al₂O₃ w strukturze. Strukturę oraz skład fazowy tak uzyskanego stopu wyznaczono metodą rentgenograficzną (metoda proszkowa) w kamerze Debaya na filtrze żelaznym (Fe_{Kα}) na urządzeniu URS 60 i URS 50 I.

Uzyskany proszek Ni-Re naniesiono na siatkę niklową i sprasowano.

4.4. Wstępne badania elektrochemiczne i analiza otrzymanych wyników

Wstępnemu elektrotlenianiu poddawano próbkę 1-6 Krośniewice, której skład opisano w tabeli 1.

Procedura badań wstępnych obejmowała:

- przygotowanie stanowiska badawczego i roztworu do badań
- pobranie próbek do badań spektralnych przed elektrotlenianiem
- przeprowadzenie procesu elektrotleniania w trzech ustalonych temperaturach tj. 293K, 323K, 343K na katalizatorze platynowym

- pobranie próbek do badań spektralnych po elektROUTNIENIU
- zdejmowanie charakterystyk prądowo-napięciowych przy użyciu potencjostatu (w trakcie procesu elektROUTNIENIA).
- analiza charakterystyk prądowo-napięciowych w celu ustalenia zmian zachodzących pod wpływem zmiany warunków procesu (temperatury)
- ustalenie mechanizmu elektROUTNIENIA na podstawie uzyskanych wyników.

W celu oznaczenia zmian zachodzących w procesie elektROUTNIENIA frakcji glicerynowej dokonano analizy spektralnej próbki przeznaczonej do badań wstępnych utlenionej w temperaturze 343K. Próbka została pobrana z celki elektrochemicznej przed elektROUTNIENIEM i po elektROUTNIENIU.

Zdjęte podczas procesu elektROUTNIENIA charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki 1-6 Krośniewice, badanej w trzech temperaturach (293K, 323K, 343K) na katalizatorze Pt ilustruje wykres 14.

Z charakterystyk polaryzacyjnych prezentowanych na wykresie 14 można odczytać przebieg procesu elektrodowego i jego poszczególne etapy.

Na wykresie widać, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta prąd procesu elektrodowego. Świadczy to o wzroście szybkości reakcji elektrodowej.

W temperaturze 293K w przedziale potencjału od -0,65V do -0,62V następuje ładowanie warstwy podwójnej i skokowy wzrost wartości gęstości prądu od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Od potencjału -0,62V rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,45V rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym utleniania. Gęstość prądu w tym punkcie wynosi $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, rejestrowany jest powolny wzrost gęstości prądu do wartości $8 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ przy potencjale polaryzacyjnym -0,05V. Następnie wartość gęstości prądu stabilizuje się na poziomie $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Świadczy to o tym, że proces utleniania zachodzi z prędkością równą prędkości dostarczania substratów i ma to miejsce w przedziale potencjałów od -0,05V do 0,1V.

W temperaturze 323K zwiększa się potencjał obwodu otwartego i wynosi -0,67V. W tym punkcie rozpoczyna się ładowanie warstwy podwójnej i skokowy wzrost gęstości

prądu od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale $-0,65 \text{V}$ rozpoczyna się polaryzacja elektrody i sterowany potencjałem transport masy. Przy potencjale $-0,6 \text{V}$ gęstość prądu osiąga $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ i rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektroutleniania. Przy wzroście potencjału polaryzacyjnego o $0,15 \text{V}$ następuje wzrost gęstości prądu do $6,5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Od potencjału $-0,45 \text{V}$ obserwujemy stałą wartość gęstości prądu, co może świadczyć o tym, że cała aktywna powierzchnia katalizatora bierze udział w procesie elektroutleniania.

W temperaturze 343K zwiększa się potencjał obwodu otwartego do $-0,74 \text{V}$ i rozpoczyna się ładowanie warstwy podwójnej. Obserwowany jest skokowy wzrost gęstości prądu od wartości $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Podobnie jak w pozostałych temperaturach na krzywej polaryzacyjnej można zaobserwować rozpoczynający się proces polaryzacji elektrody i transportu masy. Gęstość prądu ustala się na poziomie $5 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Wraz ze wzrostem potencjału polaryzacyjnego od $-0,65 \text{V}$ do $-0,35 \text{V}$ gęstość prądu wzrasta od $5 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ do $9 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Od potencjału $-0,35 \text{V}$ obserwujemy stabilizację gęstości prądu do potencjału 0V .

W tym etapie cała aktywna powierzchnia katalizatora bierze udział w procesie elektroutleniania. Od potencjału 0V rozpoczyna się drugi etap elektroutleniania, produkty pierwszego etapu ulegają utlenieniu i stają się substratami drugiego etapu.

Na zestawieniu krzywych polaryzacyjnych prezentowanych na wykresie 14 średnia wartość gęstości prądu przy temperaturze 343K jest około 10 razy większa od wartości gęstości prądu uzyskiwanej w procesie elektroutleniania prowadzonym w temperaturze 323K i około 15 razy większa od uzyskiwanej w temperaturze 293K .

Na podstawie uzyskanych charakterystyk prądowo-napięciowych wykreślono proste Tafela prezentowane na wykresach 15-17. Z parametrów prostych Tafela wyznaczane są anodowe współczynniki przeniesienia ładunku α_a i obliczana jest gęstość prądu wymiany j_0 .

Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice przedstawia tabela 2.

Tabela 2 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [A/cm ²]
Pt 1-6	293	0,2136427	0,1181774	0,000506969
Pt 1-6	323	0,1981525	0,1404616	0,001237329
Pt 1-6	343	0,2229106	0,1325922	0,010917046

T – temperatura procesu, [K]

b_a – współczynnik kierunkowy prostej Tafela

α_a – współczynnik przeniesienia ładunku

j_0 – gęstość prądu wymiany

W próbce roztworu pobranego z celki elektrochemicznej oznaczono substancje powstałe po procesie elektroutleniania frakcji glicerynowej. Pozwoliło to zaproponować mechanizm elektroutleniania glicerolu (rysunek 11).

Proces utleniania glicerolu przebiega wieloetapowo, w wyniku utleniania powstaje kilka substancji.

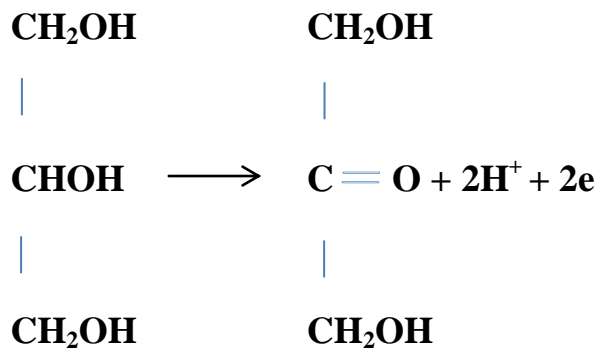
Produktami procesu elektroutleniania glicerolu są odpowiednio:

I – dihydroksyaceton stosuje się jako składnik emulgatorów, kremów do opalania oraz jako katalizator do syntezy estrów;

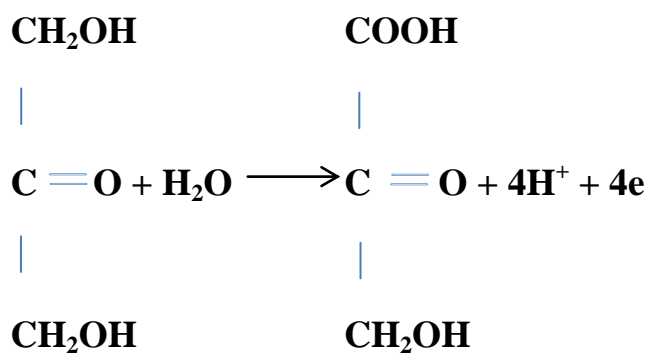
II – kwas oksypirowinogronowy (dihydroksymalonic) – stosowany w badaniach medycznych, jako środek hipoglikemizujący

III – kwas mezoksalowy; wykorzystywany w syntezach chemicznych.

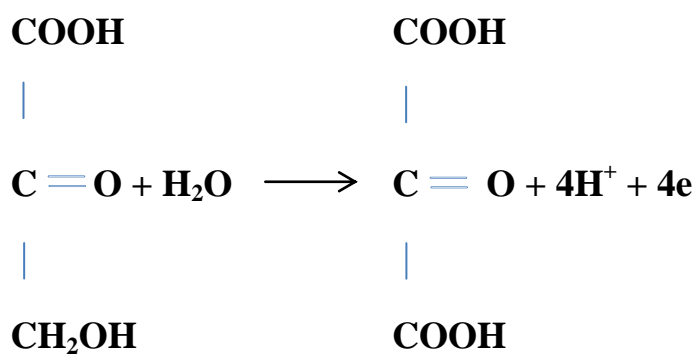
Etap I



Etap II



Etap III



Rysunek 11 Prawdopodobny mechanizm elektrotlenienia glicerolu.

Potwierdzona wstępnymi badaniami możliwość zagospodarowania frakcji glicerynowych w procesie elektrotleniania na gładkim katalizatorze platynowym stwarza pole do dalszych badań w kierunku zastąpienia drogiego katalizatora platynowego innymi katalizatorami, które umożliwią równie efektywny przebieg procesu.

W tym celu dalsze badania przeprowadzono przy wykorzystaniu dwóch dodatkowych katalizatorów: gładki nikiel, nikiel typu Reney'a. Doświadczenia były prowadzone w różnych temperaturach wynoszących odpowiednio 293K, 323K i 343K.

4.5. Badania podstawowe

Badania podstawowe przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych, na przygotowanym stanowisku badawczym. Badaniom poddano próbki frakcji glicerynowych przygotowane w sposób podany w tabeli 1, przy różnych temperaturach i na trzech różnych katalizatorach (Pt, Ni, Ni-Re).

Procedura badań przebiegała w sposób identyczny jak przyjęto w badaniach wstępnych, z wyjątkiem poboru próbek do badań spektralnych przed i po elektrotlenianiu. Zrezygnowano z przeprowadzania badań spektralnych wszystkich próbek wykorzystywanych w badaniach podstawowych, przeprowadzono jedynie jednorazowe badanie spektralne próbki utlenionej na katalizatorze Ni-Re, które potwierdziło, że mechanizm elektrotleniania przebiega tak jak na katalizatorze Pt, różni się jedynie szybkością przebiegu reakcji.

Badania prowadzono zgodnie z ustalonym harmonogramem, tak aby uzyskane wyniki badań mogły by wykorzystane do określenia wpływu parametrów procesu tj. temperatury, stężenia elektrolitu, stężenia frakcji glicerynowej oraz rodzaju użytego katalizatora na przebieg procesu elektrodowego.

Na katalizatorach platynowym, niklowym gładkim i na niklu Reney'a przeprowadzono pełną serię badań obejmującą wszystkie założone warianty stężeń elektrolitu i glicerolu (pochodzącego z Zakładu w Krośniewicach) w trzech temperaturach. Przyjęte kombinacje stężeń elektrolitu i glicerolu umożliwiają ocenę wpływu warunków procesowych na przebieg elektrotleniania.

Tabela 3 Harmonogram badań.

KATALIZATOR: Pt

PRODUCENT: KROŚNIEWICE	293 K			323 K			343 K		
	stężenie glicerolu			stężenie glicerolu			stężenie glicerolu		
	mol	1	5	mol	1	5	mol	1	5
1	x	X	1	x	x	1	x	X	
6	x		6	x		6	x		

KATALIZATOR: Ni

PRODUCENT KROŚNIEWICE	293 K			323 K			343 K		
	stężenie glicerolu			stężenie glicerolu			stężenie glicerolu		
	mol	1	5	mol	1	5	mol	1	5
1	x	X	1	x	x	1	x	X	
6	x		6	x		6	x		

PRODUCENT TRZEBINIA	293 K			323 K			343 K		
	stężenie glicerolu			stężenie glicerolu			stężenie glicerolu		
	mol	1	5	mol	1	5	mol	1	5
1	x		1	x		1	x		

KATALIZATOR: Ni-Re

PRODUCENT KROŚNIEWICE	293 K			323 K			343 K		
	stężenie glicerolu			stężenie glicerolu			stężenie glicerolu		
	mol	1	5	mol	1	5	mol	1	5
1	x	X	1	x	x	1	x	X	
6	x		6	x		6	x		

PRODUCENT TRZEBINIA	293 K			323 K			343 K		
	stężenie glicerolu			stężenie glicerolu			stężenie glicerolu		
	mol	1	5	mol	1	5	mol	1	5
1	x	X	1	x	x	1	x	X	
6	x		6	x		6	x		

4.5.1. Wpływ temperatury i stężenia elektrolitu na przebieg procesu

Wariant I: Badaniu poddano próbkę 1-1 Krośniewice (1 mol glicerolu - 1mol KOH)

Badanie przeprowadzono na trzech katalizatorach (Ni, Ni-Re, Pt), w temperaturach 293K, 323K, 343K.

Opis przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych.

W pierwszej fazie elektrotleniania następuje gwałtowny wzrost prądu, odzwierciedlający ładowanie elektrycznej warstwy podwójnej (obszar międzyfazowy ciecz-katalizator). Pojemność warstwy podwójnej jest związana z powierzchnią katalizatora, jego stanem, odległością pomiędzy katalizatorem a cieczą (z reguły na poziomie 3 nm) oraz rezystancji naczynka elektrochemicznego. Pierwsza faza trwa do momentu ugięcia krzywej polaryzacyjnej.

W obszarze drugim na katalizatorze rozpoczyna się proces elektrodowy, szybkość reakcji elektrodowej wzrasta na tyle, że szybkość procesu transportu masy (migracji i dyfuzji) staje się porównywalna z szybkością reakcji.

Po fazie ładowania PWE obserwowany jest obszar na krzywej odzwierciedlający adsorpcję substratów (dot. katalizatorów Ni i Ni-Re). Przedziały te zależne są od parametrów procesu (temperatury i stężeń). Po przejściu fazy adsorpcyjnej rozpoczyna się proces elektrotleniania o charakterze kinetycznym.

1a) TEMPERATURA: 293K

W trakcie trwania procesu elektrotleniania zdejmowano kolejne charakterystyki prądowo-napięciowe, które zostały przedstawione na wykresach 18-20.

Tabela 4 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 1-1	293	0,0759027	0,332633	0,0000108
Ni-Re 1-1	293	0,0928325	0,2719709	0,0000459
Pt 1-1	293	0,1958076	0,1289415	0,0000720

Zestawienie parametrów prostych Tafela z wykreślonych krzywych polaryzacyjnych uzyskanych w procesie elektrotleniania próbki 1-1 Krosniewice, dla poszczególnych katalizatorów, w temperaturze 293K przedstawia tabela 4. Proste Tafela dla tych krzywych obrazują wykresy 21-23.

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych przebiegu procesu elektrodowego w temperaturze 293K na katalizatorach Ni, Ni-Re i Pt, dla próbki 1-1 Krośniewice prezentuje wykres 24.

W temperaturze 293K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,2V, dla Ni-Re ok. -0,24V a dla Pt ok. -0,57V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale 0V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $1,5 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$ do około $1,2 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$, ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do 0,15V, jest to obszar, w którym dochodzi do adsorpcji substratów na katalizatorze i blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału 0,15V rozpoczyna się obszar elektrotleniania kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $6 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$, przy potencjale 0,2V rozpoczyna się spadek gęstości prądu do wartości ok. $5 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$ taka wartość gęstości prądu utrzymuje do potencjału 0,1V, jest to obszar adsorpcyjny. Powyżej potencjału 0,1V mamy do czynienia z obszarem elektrotleniania kontrolowanego potencjałem.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, podobnie jak na katalizatorach Ni i Ni-Re, od wartości $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale -0,5V rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału -0,45V rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania.

Ważnym wskaźnikiem oceny katalizatora w procesie elektrotleniania jest gęstość prądu wymiany. W temperaturze 293K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,0000720 \text{mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,0000459 \text{mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000108 \text{mA/cm}^2$. Wartości te wskazują, że na katalizatorze Pt proces elektrotleniania przebiega ok. 7 razy szybciej w stosunku do katalizatora opartego na gładkim niklu i niemal 1,55 raza szybciej niż na katalizatorze Ni-Re.

1b) TEMPERATURA: 323K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 323K przedstawiono na wykresach 25-27.

Tabela 5 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 1-1	323	0,0967175	0,2877743	0,0000249
Ni-Re 1-1	323	0,1019699	0,2729515	0,0001721
Pt 1-1	323	0,2291812	0,1214446	0,0001492

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 1-1 Krośniewice w temperaturze 323K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 31.

Proste Tafela przedstawiono na wykresach 28-30.

W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,27V, dla Ni-Re ok. -0,34V a dla Pt ok. -0,61V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $1 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,05V gęstość prądu ustala się na poziomie $2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². Jest to obszar adsorpcyjny. Wzrost gęstości prądu rozpoczyna się przy potencjale 0,15V i jest to obszar elektrotleniania kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $1 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², przy potencjale -0,18V występuje lokalne maksimum gęstości prądu o wartości $2 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², po którym następuje spadek gęstości prądu do poziomu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² i stan ten utrzymuje się do potencjału polaryzacyjnego 0V. Proces elektrotleniania kontrolowanego potencjałem rozpoczyna się przy potencjale 0,15V.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $6 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². Przy potencjale -0,55V rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału -0,45V rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania.

W temperaturze 323K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Ni-Re i wynosiła ona $0,0001721 \text{ mA/cm}^2$, na katalizatorze Pt gęstość prądu wymiany wynosiła $0,0001492 \text{ mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000249 \text{ mA/cm}^2$. W tej temperaturze na katalizatorach Ni-Re i Pt uzyskuje się zbliżone gęstości prądu a w stosunku do katalizatora opartego na niklu gładkim wartość gęstości prądu jest 6 razy większa.

1c) TEMPERATURA: 343K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 343K przedstawiono na wykresach 32-34.

Tabela 6 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/m ²]
Ni 1-1	343	0,121558	0,2431451	0,0000363
Ni-Re 1-1	343	0,0935645	0,3158912	0,0014994
Pt 1-1	343	0,1946513	0,1518419	0,0021722

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 1-1 Krośniewice w temperaturze 343K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 38.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresach 35-37.

W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi $-0,33\text{V}$, dla Ni-Re ok. $-0,42\text{V}$ a dla Pt ok. $-0,66\text{V}$. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$. Przy potencjale $-0,27\text{V}$ rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale $-0,1\text{V}$ gęstość prądu ustala się na poziomie $4 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$. Jest to obszar adsorpcyjny. Wzrost gęstości prądu rozpoczyna się przy potencjale $0,17\text{V}$ i jest to obszar elektROUTLENIANIA kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, przy potencjale $-0,25 \text{V}$ występuje lokalne maksimum gęstości prądu o wartości $7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, po którym następuje spadek gęstości prądu do poziomu $3,5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ i stan ten utrzymuje się do potencjału polaryzacyjnego 0V . Proces elektrotleniania kontrolowanego potencjałem rozpoczyna się przy potencjale $0,05 \text{V}$.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale $-0,63 \text{V}$ rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału $-0,55 \text{V}$ rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania. Przy potencjale $-0,25 \text{V}$ obserwowany jest spadek gęstości prąd z $2,3 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ do $1,7 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Może to świadczyć o tym, że szybkość procesu elektrotleniania jest większa od szybkości transportu masy.

W temperaturze 343K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,002172 \text{mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,001499 \text{mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000363 \text{mA/cm}^2$. W tej temperaturze najlepsze parametry prezentuje katalizator Pt.

Zestawienie parametrów prostych Tafela uzyskanych na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbki o stężeniu 1 mol glicerolu, 1 mol KOH, na katalizatorach Ni, Ni-Re i Pt w trzech temperaturach przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, trzy temperatury, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

Katalizator	b_a [mV]			j_0 [mA/cm ²]			α_a [V]		
	293K	323K	343K	293K	323K	343K	293K	323K	343K
Ni 1-1	0,0759027	0,0967175	0,121558	0,0000108	0,0000249	0,0000363	0,332633	0,2877743	0,2431451
Ni-Re 1-1	0,0928325	0,1019699	0,0935645	0,0000459	0,0001721	0,0014994	0,2719709	0,2729515	0,3158912
Pt 1-1	0,1958076	0,2291812	0,1946513	0,0000720	0,0001492	0,0021722	0,1289415	0,1214446	0,1518419

Prosta Tafela obrazuje zależność szybkości reakcji elektrochemicznej od nadpotencjału elektrody. Parametr b_a jest współczynnikiem kierunkowym prostej Tafela, jego wartość dodatnia informuje o anodowym kierunku reakcji utleniania [61].

Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość transportu masy, jednocześnie na katalizatorach Pt oraz Ni-Re wzrasta gęstość prądu.

Czynnikiem decydującym o przebiegu szybkości reakcji jest gęstość prądu wymiany.

Na katalizatorze Ni – przy wzroście temperatury z 293K do 323K następuje wzrost gęstości prądu o 2,3 razy, przy dalszym wzroście temperatury o 20K gęstość prądu wzrasta o 1,46 raza w stosunku do gęstości prądu uzyskanej w temperaturze 323K.

Na katalizatorze Ni-Re – przy wzroście temperatury z 293K do 323K następuje wzrost gęstości prądu o 3,75 raza, przy dalszym wzroście temperatury o 20K gęstość prądu wzrasta o 8,71 raza w stosunku do gęstości prądu uzyskanej w temperaturze 323K.

Na katalizatorze Pt - przy wzroście temperatury z 293K do 323K następuje wzrost gęstości prądu o 2,07 raza, przy dalszym wzroście temperatury o 20K gęstość prądu wzrasta o 14,55 razy w stosunku do gęstości prądu uzyskanej w temperaturze 323K.

Katalizator Ni-Re zachowuje się w tych warunkach procesowych w sposób zbliżony do katalizatora Pt.

Wariant II: Badaniu poddano próbkę 5-1 Krośniewice (5 moli glicerolu - 1mol KOH)

Badanie przeprowadzono na trzech katalizatorach (Ni, Ni-Re, Pt), w temperaturach 293K, 323K, 343K.

2a) TEMPERATURA 293K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 293K przedstawiono na wykresach 39-41.

Tabela 8 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 5-1	293	0,0835988	0,3020107	0,0000132
Ni-Re 5-1	293	0,2192325	0,1151642	0,0002327
Pt 5-1	293	0,2057959	0,1226833	0,000586765

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 5-1 Krośniewice w temperaturze 293K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 45.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresach 42-44.

W temperaturze 293K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,22V, dla Ni-Re ok. -0,43V a dla Pt ok. -0,62V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,05V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $2,2 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$ do około $1,7 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$, ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do 0,15V, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału 0,17V rozpoczyna się obszar elektrotleniania kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $2 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, przy potencjale -0,35V rozpoczyna się proces transportu masy, od potencjału ok -0,2V rozpoczyna się proces elektrotleniania kontrolowany potencjałem polaryzacyjnym. W obszarze potencjału od 0,05V do 0,25V obserwowany jest spadek gęstości prądu od wartości $8 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do wartości ok. $7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ jest to obszar adsorpcyjny. Powyżej potencjału 0,25V mamy do czynienia z obszarem kinetycznym.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo od wartości $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale -0,55V rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału -0,45V rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania.

Wskaźnikiem oceny katalizatora w procesie elektrotleniania jest gęstość prądu wymiany. W temperaturze 293K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,0005867 \text{mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,0002327 \text{mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000132 \text{mA/cm}^2$. Na katalizatorze Pt proces elektrotleniania przebiega ok. 2,5 raza szybciej w stosunku do katalizatora opartego na niklu Raneya i ok 44 razy szybciej niż na gładkim niklu.

2b) TEMPERATURA 323K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 323K przedstawiono na wykresach 46-48.

Tabela 9 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 5-1	323	0,1046765	0,2658937	0,0000325
Ni-Re 5-1	323	0,177201	0,1570692	0,0004485
Pt 5-1	323	0,172402	0,1614414	0,001782635

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 5-1 Krośniewice w temperaturze 323K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 52.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przedstawiono na wykresach 49-51.

W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,29V, dla Ni-Re ok. -0,49V a dla Pt ok. -0,65V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,1V występuje lokalne maksimum gęstości prądu na poziomie $3,5 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², przy potencjale 0V gęstość prądu spada do poziomu $2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² jest to obszar adsorpcyjny. Wzrost gęstości prądu rozpoczyna się przy potencjale 0,17V i jest to obszar elektROUTLENIANIA kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym, od potencjału 0,22V rozpoczyna się obszar kinetyczny.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $4 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², przy potencjale -0,27V występuje lokalne maksimum gęstości prądu o wartości $1,5 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², po którym następuje spadek gęstości prądu do poziomu $1 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² i stan ten utrzymuje się do potencjału polaryzacyjnego 0,2V. Proces elektROUTLENIANIA kontrolowanego potencjałem rozpoczyna się przy potencjale 0,22V.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, od $1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ do $5 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Przy potencjale $-0,55 \text{ V}$ rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału $-0,45 \text{ V}$ rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektroutleniania.

W temperaturze 323 K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,001782 \text{ mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,0004485 \text{ mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000325 \text{ mA/cm}^2$. Gęstość prądu wymiany na katalizatorze Pt jest większa od gęstości prądu wymiany na Ni-Re 4 krotnie, a w stosunku do katalizatora Ni 55 razy.

2c) TEMPERATURA 343K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 343 K przedstawiono na wykresach 53-55.

Tabela 10 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, temp. 343 K , katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 5-1	343	0,1157701	0,2553009	0,0000626
Ni-Re 5-1	343	0,1808652	0,1634158	0,0014496
Pt 5-1	343	0,0957066	0,3088211	0,16632915

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 5-1 Krośniewice w temperaturze 343 K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 59.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresach 56-58.

W temperaturze 343 K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi $-0,33 \text{ V}$, dla Ni-Re ok. $-0,53 \text{ V}$ a dla Pt ok. $-0,72 \text{ V}$. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ do $4 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$. Przy potencjale $-0,3 \text{ V}$ rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale $-0,27 \text{ V}$ występuje lokalne ekstremum gęstości prądu i wynosi $6 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, po czym prąd maleje do poziomu $4 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ jest to obszar

adsorpcyjny. Wzrost gęstości prądu rozpoczyna się przy potencjale 0,16V i jest to obszar elektrotleniania kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, przy potencjale -0,33V występuje lokalne maksimum gęstości prądu o wartości $4 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, po którym następuje spadek gęstości prądu do poziomu $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ i od potencjału -0,1V rozpoczyna się proces elektrotleniania kontrolowanego potencjałem.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale -0,63V występuje lokalne ekstremum gęstości prądu po czym gęstość maleje z poziomu $1,5 \cdot 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ do poziomu $8 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ przy potencjale -0,35V rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania. W temperaturze 343K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,1663 \text{mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,001449 \text{mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000626 \text{mA/cm}^2$. Gęstość prądu wymiany na Pt w tych warunkach jest o 115 razy większa od gęstości prądu wymiany uzyskiwanej na katalizatorze Ni-Re i o ponad 2650 razy większa od uzyskiwanej na katalizatorze opartym na gładkim niklu.

Analiza przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych.

Zestawienie parametrów prostych Tafela uzyskanych na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbki o stężeniu 5 moli glicerolu, 1 mol KOH, na katalizatorach Ni, Ni-Re i Pt w trzech temperaturach przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, trzy temperatury, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

Katalizator	b_a [mV]			j_0 [mA/cm ²]			a_a [V]		
	293K	323K	343K	293K	323K	343K	293K	323K	343K
Ni 5-1	0,0835988	0,104676	0,115770	0,0000132	0,0000325	0,0000626	0,302010	0,265893	0,2553009
Ni-Re 5-1	0,2192325	0,177201	0,180865	0,0002327	0,0004485	0,0014496	0,115164	0,157069	0,1634158
Pt 5-1	0,2057959	0,172402	0,095706	0,0005867	0,0017826	0,1663291	0,122683	0,161441	0,3088211

Wariant III: Badaniu poddano próbkę 1-6 Krośniewice (1 mol glicerolu - 6moli KOH)

Badanie przeprowadzono na trzech katalizatorach (Ni, Ni-Re, Pt), w temperaturach 293K, 323K, 343K.

3a) TEMPERATURA 293K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 293K przedstawiono na wykresach 60-62.

Tabela 12 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 1-6	293	0,0805616	0,3133965	0,0000202
Ni-Re 1-6	293	0,2113106	0,1194816	0,0002333
Pt 1-6	293	0,2136427	0,1181774	0,000506969

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 1-6 Krośniewice w temperaturze 343K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 66.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresach 63-65.

W temperaturze 293K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,24V, dla Ni-Re ok. -0,5V a dla Pt ok. -0,65V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $1 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,1V gęstość prądu ustala się na poziomie $2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do 0,12V, od tego potencjału, przebieg krzywej polaryzacyjnej ma charakter kinetyczny.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $2 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², przy potencjale -0,4V proces transportu masy, gęstości

prądu ustala się na poziomie około $6 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ taka wartość gęstości prądu utrzymuje do potencjału 0,3V. Powyżej potencjału 0,3V mamy do czynienia z przebiegiem kinetycznym. Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, podobnie jak na katalizatorach Ni i Ni-Re, od wartości $1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Przy potencjale -0,6V rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału -0,5V rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania.

W temperaturze 293K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła $0,0005069 \text{ mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,0002333 \text{ mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000202 \text{ mA/cm}^2$. Wartości te wskazują, że na katalizatorze Pt proces elektrotleniania przebiega ok. 25 razy szybciej w stosunku do katalizatora opartego na gładkim niklu i ok 2,2 raza szybciej niż na katalizatorze Ni-Re.

3b) TEMPERATURA 323K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 343K przedstawiono na wykresach 67-69.

Tabela 13 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni 1-6	323	0,1037148	0,2683592	0,0000357
Ni-Re 1-6	323	0,2172456	0,1281168	0,0006741
Pt 1-6	323	0,1981525	0,1404616	0,001237329

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki "1-6" Krośniewice w temperaturze 323K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 73.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przedstawiono na wykresach 70-72.

W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,32V, dla Ni-Re ok. -0,61V a dla Pt ok. -0,67V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale $-0,12 \text{V}$ gęstość prądu ustala się na poziomie ok $2,8 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Jest to obszar adsorpcyjny. Wzrost gęstości prądu rozpoczyna się przy potencjale $0,15 \text{V}$ i jest to obszar elektrotleniania kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, przy potencjale $-0,4 \text{V}$ występuje lokalne maksimum gęstości prądu o wartości $1,5 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, po którym następuje spadek gęstości prądu do poziomu $9 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ i stan ten utrzymuje się do potencjału polaryzacyjnego $0,15 \text{V}$. Powyżej tego potencjału przebieg elektrotleniania ma charakter kinetyczny.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale $-0,6 \text{V}$ rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału $-0,5 \text{V}$ rozpoczyna się proces kontrolowanego potencjałem elektrotleniania.

W temperaturze 323K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,001237 \text{mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,00067 \text{mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000357 \text{mA/cm}^2$. W tej temperaturze gęstość prądu wymiany na Pt jest większa od tej uzyskiwanej na Ni-Re ok 1,9 raza i 35 razy w stosunku do uzyskiwanej na gładkim Ni.

3c) TEMPERATURA 343K

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla próbki badanej w temperaturze 343K przedstawiono na wykresach 74-76.

Tabela 14 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, temp. 343K , katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm^2]
Ni 1-6	343	0,1241813	0,2380085	0,0000691
Ni-Re 1-6	343	0,2114473	0,1397806	0,001432
Pt 1-6	343	0,2229106	0,1325922	0,010917046

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych utleniania próbki 1-6 Krośniewice w temperaturze 343K na trzech katalizatorach przedstawiono na wykresie 80.

Proste Tafela powstałe z charakterystyk otrzymanych w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresach 77-79.

W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni wynosi -0,38V, dla Ni-Re ok. -0,68V a dla Pt ok. -0,74V. Po zamknięciu obwodu na wszystkich charakterystykach widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Dla katalizatora Ni gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $5 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale -0,31V rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,1V gęstość prądu maleje do poziomu $4 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Jest to obszar adsorpcyjny. Wzrost gęstości prądu rozpoczyna się przy potencjale 0,12V i jest to obszar elektROUTLENIANIA kontrolowanego potencjałem polaryzacyjnym.

Dla katalizatora Ni-Re po zamknięciu obwodu gęstość prądu zmienia skokowo swą wartość od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, przy potencjale -0,4V występuje lokalne maksimum gęstości prądu o wartości $2,5 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, po którym następuje spadek gęstości prądu do poziomu $1,5 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ i stan ten utrzymuje się do potencjału polaryzacyjnego 0,15V.

Dla katalizatora Pt po zamknięciu obwodu gęstość prądu wzrasta skokowo, od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $6 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale -0,7V rozpoczyna się proces transportu masy i polaryzacji elektrody a od potencjału -0,6V rozpoczyna się proces kontrolowanego elektROUTLENIANIA.

W temperaturze 343K największą gęstość prądu wymiany uzyskano na katalizatorze Pt i wynosiła ona $0,0109 \text{mA/cm}^2$, na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu wymiany wynosiła $0,001432 \text{mA/cm}^2$ a na katalizatorze Ni - $0,0000691 \text{mA/cm}^2$. W tej temperaturze najlepsze parametry prezentuje katalizator Pt. Gęstość prądu wymiany na Pt jest o 7,5 raza większa od gęstości prądu wymiany na Ni-Re i o około 160 razy większa od uzyskiwanej na gładkim niklu.

Analiza przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych.

Zestawienie parametrów prostych Tafela uzyskanych na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbki o stężeniu 1 mol glicerolu, 6 moli KOH, na katalizatorach Ni, Ni-Re i Pt w trzech temperaturach przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

Katalizator	b_a [mV]			j_0 [mA/cm ²]			α_a [V]		
	293K	323K	343K	293K	323K	343K	293K	323K	343K
Ni 1-6	0,0805616	0,1037148	0,1241813	0,0000202	0,0000357	0,000069	0,3133965	0,2683592	0,2380085
Ni-Re 1-6	0,2113106	0,2172456	0,2114473	0,0002333	0,0006741	0,001432	0,1194816	0,1281168	0,1397806
Pt 1-6	0,2136427	0,1981525	0,2229106	0,0005069	0,0012373	0,010917	0,1181774	0,1404616	0,1325922

Wariant IV: Badaniu poddano próbkę 1-1 Trzebinia (1 mol glicerolu - 1 mol KOH)

Badanie przeprowadzono na katalizatorze Ni-Re, w temperaturach 293K, 323K, 343K.

4a) TEMPERATURA 293K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 293K przedstawiono na wykresie 81.

Tabela 16 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 1-1	293	0,118	0,214	0,0000524

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 84

W temperaturze 293K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,33V.

Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $6 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy kontrolowany potencjałem. Przy potencjale 0V gęstość prądu ustala się na poziomie $8 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do 0,12V, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału 0,15V rozpoczyna się obszar kinetyczny. Od potencjału 0,33V następuje ugięcie charakterystyki, co może świadczyć o rozpoczynającym się drugim etapie elektroutleniania. W drugim etapie utlenieniu ulegają produkty pierwszego etapu.

4b) TEMPERATURA 323K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 323K przedstawiono na wykresie 82.

Tabela 17 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 1-1	323	0,116	0,239	0,000169

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 85.

W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,41V. Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $1,05 \cdot 10^{-4}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy kontrolowany potencjałem. Przy potencjale 0,05V proces elektrotleniania zmienia charakter z dyfuzyjnego na kinetyczny a gęstość prądu wzrasta od $1,05 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² do $3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm². Przy potencjale 0,3V rozpoczyna się drugi etap procesu utleniania..

4c) TEMPERATURA 343K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 343K przedstawiono na wykresie 83.

Tabela 18 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 1-1	343	0,128	0,230	0,000330

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 86.

W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,49V. Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy kontrolowany potencjałem. Od potencjału $-0,3 \text{V}$ do potencjału $-0,05 \text{V}$ gęstość prądu utrzymuje się na poziomie około $1,05 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora. Od potencjału 0V rozpoczyna się obszar elektrotleniania o przebiegu kinetycznym. Wartość gęstości prądu wzrasta od $1,07 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do $5 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Od potencjału $0,25 \text{V}$ rozpoczyna się drugi etap procesu elektrotleniania.

Analiza przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych.

Zestawienie parametrów prostych Tafela uzyskanych na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbki o stężeniu 1 mol glicerolu, 1 mol KOH (Trzebinia), na katalizatorze Ni-Re w trzech temperaturach przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

Katalizator	b_a [mV]			j_0 [mA/cm ²]			α_a [V]		
	293K	323K	343K	293K	323K	343K	293K	323K	343K
Ni-Re 1-1 Trzebinia	0,118	0,116	0,128	0,0000524	0,0001698	0,0003303	0,214	0,240	0,231

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania próbki 1-1 Trzebinia na katalizatorze Ni-Re w trzech temperaturach przedstawiono na wykresie 87.

Wariant V: Badaniu poddano próbkę 5-1 Trzebinia (5 moli glicerolu - 1 mol KOH)

Badanie przeprowadzono na katalizatorze Ni-Re, w temperaturach 293K, 323K, 343K.

5a) TEMPERATURA 293K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 293K przedstawiono na wykresie 88.

Tabela 20 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 5-1	293	0,138	0,183	0,000258

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 91.

W temperaturze 293K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,45V.

Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy kontrolowany potencjałem. Przy potencjale -0,2V gęstość prądu ustala się na poziomie $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do -0,1V, od tego potencjału rozpoczyna się spadek gęstości prądu z poziomu $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ jest to obszar adsorpcyjny. Przy potencjale 0,05V rozpoczyna się proces elektrotleniania o przebiegu kinetycznym. Gęstość prądu osiąga wartość $3 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ Przy potencjale 0,32V rozpoczyna się drugi etap elektrotleniania.

5b) TEMPERATURA 323K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 323K przedstawiono na wykresie 89.

Tabela 21 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 5-1	323	0,132	0,211	0,000639

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 92.

W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,5V.

Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,25V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $2,7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do poziomu około $2,4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, jest to obszar adsorpcyjny. Od potencjału 0,05V rozpoczyna się obszar elektrotleniania o przebiegu kinetycznym, gęstość prądu wzrasta do wartości $6 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ Przy potencjale 0,15V rozpoczyna się drugi etap elektrotleniania.

5c) TEMPERATURA 343K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 343K przedstawiono na wykresie 90.

Tabela 22 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 5-1	343	0,157	0,188	0,000990

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 93.

W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,56V. Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $4 \cdot 10^{-4}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,35V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² do $4 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do -0,1V, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału -0,07V rozpoczyna się obszar elektroutleniania o przebiegu kinetycznym, gęstość prądu wzrasta do wartości $3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², rozpoczyna się drugi etap elektroutleniania.

Analiza przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych.

Zestawienie parametrów prostych Tafela uzyskanych na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbki o stężeniu 5 moli glicerolu, 1 mol KOH (Trzebinia), na katalizatorze Ni-Re w trzech temperaturach przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

Katalizator	b_a [mV]			j_0 [mA/cm ²]			α_a [V]		
	293K	323K	343K	293K	323K	343K	293K	323K	343K
Ni-Re 5-1 Trzebinia	0,138	0,132	0,157	0,000258	0,000639	0,000991	0,183	0,211	0,188

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektroutleniania próbki 5-1 Trzebinia na katalizatorze Ni-Re w trzech temperaturach przedstawiono na wykresie 94.

Wariant VI: Badaniu poddano próbkę 1-6 Trzebinia (1 mol glicerolu - 6 moli KOH)

Badanie przeprowadzono na katalizatorze Ni-Re, w temperaturach 293K, 323K, 343K.

6a) TEMPERATURA 293K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 293K przedstawiono na wykresie 95.

Tabela 24 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 1-6	293	0,132	0,191	0,000613

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 98.

W temperaturze 293K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,51V. Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² do $2,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm². W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,3V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $3 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² do $2,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm², ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do -0,1V, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału -0,05V rozpoczyna się obszar elektrotleniania o przebiegu kinetycznym. Gęstość prądu wzrasta do wartości $3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², rozpoczyna się drugi etap elektrotleniania.

6b) TEMPERATURA 323K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 323K przedstawiono na wykresie 96.

Tabela 25 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 1-6	323	0,131	0,212	0,000962

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 99.

W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,57V. Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do około $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,3V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do około $2,6 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do -0,15V, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału -0,1V rozpoczyna się obszar elektroutleniania o przebiegu kinetycznym. Gęstość prądu wzrasta od $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do wartości $6 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. Przy potencjale 0,15V rozpoczyna się drugi etap procesu elektroutleniania.

6c) TEMPERATURA 343K

Charakterystykę prądowo-napięciową dla próbki badanej w temperaturze 343K przedstawiono na wykresie 97.

Tabela 26 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

Katalizator	T [K]	b_a [mV]	α_a [V]	j_0 [mA/cm ²]
Ni-Re 1-6	343	0,134	0,221	0,00385

Prostą Tafela powstałą z charakterystyki otrzymanej w wyniku przeprowadzenia procesu przestawiono na wykresie 100.

W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla katalizatora Ni-Re wynosi -0,68V. Po zamknięciu obwodu na charakterystyce widoczne jest ładowanie warstwy podwójnej.

Gęstość prądu zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ do $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W tym obszarze rozpoczyna się proces polaryzacji elektrody i transport masy. Przy potencjale -0,4V gęstość prądu zaczyna maleć z poziomu $5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do około $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, ten poziom gęstości prądu utrzymuje się w przedziale do -0,2V, jest to obszar adsorpcyjny dochodzi do blokowania powierzchni katalizatora, od potencjału -0,17V rozpoczyna się obszar elektroutleniania o przebiegu kinetycznym. Gęstość prądu wzrasta od $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ do $1,05 \cdot 10^{-2} \text{mA/cm}^2$. Od potencjału 0,05V rozpoczyna się drugi etap procesu elektroutleniania.

Analiza przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych.

Zestawienie parametrów prostych Tafela uzyskanych na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbki 1-6 Trzebinia, na katalizatorze Ni-Re w trzech temperaturach przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

Katalizator	b_a [mV]			j_0 [mA/cm ²]			α_a [V]		
	293K	323K	343K	293K	323K	343K	293K	323K	343K
Ni-Re 1-6 Trzebinia	0,132	0,131	0,134	0,000613	0,000961	0,003850	0,191	0,212	0,221

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania próbki 1-6 Trzebinia na katalizatorze Ni-Re w trzech temperaturach przedstawiono na wykresie 101.

4.5.1.1. Wpływ temperatury i stężenia elektrolitu na przebieg procesu elektrotleniania na katalizatorze Ni.

Gęstość prądu uzyskiwane na katalizatorze Ni w temperaturze 293K dla próbki 1-1 Krośniewice wynosi $1,05 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², przy zmianie stężenia glicerolu z 1 do 5 moli wzrasta do $2,2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² a przy stężeniu elektrolitu 6 moli i 1 molowym dodatku glicerolu gęstość prądu wynosi $2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². Wzrost stężenia glicerolu i stężenia elektrolitu w równym stopniu wpływa na wzrost gęstości prądu.

W temperaturze 323K najniższą gęstość prądu uzyskano przy stężeniu "1-1" i wynosiła ona $2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². Po zmianie stężenia glicerolu na 5 moli gęstość prądu wzrosła do $3,2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² a po zmianie stężenia elektrolitu na 6 moli – do $2,5 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². Czynnikiem minimalnie silniej oddziałującym na wzrost gęstości prądu jest wzrost stężenia glicerolu.

W temperaturze 343K gęstości prądu wynosiły odpowiednio: "1-1" - $4 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², "5-1" – $4,2 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² i "1-6" - $4,1 \cdot 10^{-5}$ mA/cm². W tej temperaturze zmiana stężeń glicerolu i elektrolitu nie wpływa na zmianę gęstości prądu.

Na katalizatorze Ni obserwuje się wzrost gęstości prądu wraz ze wzrostem temperatury. Efekt ten występuje niezależnie od stężeń glicerolu i elektrolitu

Wpływ temperatury na przebieg procesu elektrotleniania próbek 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice na katalizatorze Ni przedstawiono na wykresach 102-104

4.5.1.2. Wpływ temperatury i stężenia elektrolitu na przebieg procesu elektrotleniania na katalizatorze Ni-Re.

Na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu uzyskana dla próbki 1-1 Krośniewice w temperaturze 293K wynosi $7 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Przy zmianie stężenia glicerolu do 5 moli gęstość wzrasta do $7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ a przy 6 molowym elektrolicie $-5,5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

W temperaturze 323K dla próbki 1-1 Krośniewice gęstość prądu wynosi $1,5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ dla próbki 5-1 Krośniewice – $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ a przy 6 molowym elektrolicie – $9 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

W temperaturze 343K próbki 1-1 Krośniewice gęstość prądu wynosi $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ dla próbki 5-1 Krośniewice – $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ a przy 6 molowym elektrolicie – $1,8 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$.

We wszystkich temperaturach czynnikiem minimalnie silniej oddziałującym na wzrost gęstości prądu jest wzrost stężenia glicerolu, ponadto obserwuje się wzrost gęstości prądu wraz ze wzrostem temperatury (niezależnie od stężeń glicerolu i elektrolitu).

Na katalizatorze Ni-Re gęstość prądu uzyskana dla próbki 1-1 Trzebinia w temperaturze 293K wynosi $7 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Przy zmianie stężenia glicerolu do 5 moli gęstość wzrasta do $2,7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ a przy 6 molowym elektrolicie – $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

W temperaturze 323K dla próbki 1-1 Trzebinia gęstość prądu wynosi $1 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ dla próbki 5-1 Trzebinia – $2,7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ i przy 6 molowym elektrolicie – $2,7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

W temperaturze 343K dla próbki 1-1 Trzebinia gęstość prądu wynosi $1,05 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ dla próbki 5-1 Trzebinia – $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ a przy 6 molowym elektrolicie – $5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

We wszystkich temperaturach czynnikiem silniej oddziałującym na wzrost gęstości prądu jest wzrost stężenia elektrolitu, ponadto obserwuje się wzrost gęstości prądu wraz ze wzrostem temperatury (niezależnie od stężeń glicerolu i elektrolitu).

Wpływ temperatury na przebieg procesu elektrotleniania próbek 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice na katalizatorze Ni-Re przedstawiono na wykresach 105-107.

Wpływ temperatury na przebieg procesu elektrotleniania próbek 1-1 Trzebinia, 5-1 Trzebinia i 1-6 Trzebinia na katalizatorze Ni-Re przedstawiono na wykresach 108-110.

4.5.1.3. Wpływ temperatury i stężenia elektrolitu na przebieg procesu elektrotleniania na katalizatorze Pt.

Na katalizatorze Pt dla próbki 1-1 Krośniewice, w temperaturze 293K, wartość gęstości prądu wynosi $5 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$, przy stężeniu "5-1" – $6 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ a przy stężeniu "1-6" – $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

W temperaturze 323K odpowiednio przy stężeniu "1-1" – $1,5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, "5-1" – $8 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$, "1-6" – $7 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$.

W temperaturze 343K odpowiednio przy stężeniu "1-1" – $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$, "5-1" – $1 \cdot 10^{-2} \text{mA/cm}^2$, "1-6" – $7 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$.

We wszystkich temperaturach czynnikiem minimalnie silniej oddziałującym na wzrost gęstości prądu jest wzrost stężenia glicerolu, ponadto obserwuje się wzrost gęstości prądu wraz ze wzrostem temperatury (niezależnie od stężeń glicerolu i elektrolitu).

Wpływ temperatury na przebieg procesu elektrotleniania próbek 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice na katalizatorze Pt przedstawiono na wykresach 111-113.

4.5.2. Wpływ źródła pochodzenia glicerolu na przebieg procesu elektrotleniania na katalizatorze Ni-Re

Zestawienie krzywych polaryzacyjnych dla próbek 1-1, 5-1 i 1-6, pochodzących z Rafinerii w Trzebini i Zakładu w Krośniewicach poddanych elektrotlenianiu na katalizatorze Ni-Re, w trzech temperaturach przedstawiono na wykresach 114-116.

Dla próbek 1-1 Krośniewice i 1-1 Trzebina w temperaturze 293K, na katalizatorze Ni-Re różnice w przebiegu charakterystyk prądowo napięciowych są minimalne. Napięcie obwodu otwartego dla próbki 1-1 Krośniewice wynosi $-0,23\text{V}$ a dla próbki 1-1 Trzebina wynosi $-0,325\text{V}$. Gęstości prądów w obu procesach są porównywalne i wynoszą ok. $7 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}^2$. Dla próbki z Trzebini widoczne jest ugięcie przy potencjale $0,3\text{V}$, które świadczy o rozpoczynającym się drugim etapie procesu elektrotleniania. Dla temperatury 323K napięcie obwodu otwartego dla próbki 1-1 Krośniewice wynosi $-0,33\text{V}$ a dla próbki 1-1 Trzebina wynosi $-0,42\text{V}$. Gęstość prądu dla próbki z Krośniewic jest wyższa o ok. dwa razy i wynosi $2 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla próbki 1-1 Krośniewice wynosi $-0,42\text{V}$ a dla próbki 1-1 Trzebina wynosi $-0,49\text{V}$. Gęstość prądu próbki z Krośniewic jest wyższa o ok. trzy razy i wynosi $4 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Porównując energie aktywacji procesu elektrotleniania przy stężeniu 1-1 w temperaturach 293K, 323K i 343K obserwujemy, że wyższą wartość energii aktywacji uzyskuje proces prowadzony na próbce

z Krośniewic. Na podstawie wartości energii aktywacji można stwierdzić, że temperatura w większym stopniu wpływa na przebieg procesu elektrotleniania próbki z Krośniewic.

Dla próbek 5-1 Krośniewice i 5-1 Trzebinia w temperaturze 293K, na katalizatorze Ni-Re różnice w przebiegu charakterystyk prądowo napięciowych są minimalne. Napięcia obwodu otwartego dla obu próbek są niemal identyczne i wynoszą ok. -0,44 V. Wartość gęstości prądu dla próbki 5-1 Krośniewice jest wyższa i wynosi ok. $8 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$ a gęstość prądu dla próbki 5-1 Trzebinia wynosi $3 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla próbki 5-1 Krośniewice wynosi -0,48V a dla próbki 5-1 Trzebinia wynosi -0,5V. Gęstość prądu dla próbki z Krośniewic jest wyższa o ok. 10 razy od gęstości prądu uzyskanej dla próbki 5-1 Trzebinia i wynosi $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla próbki 5-1 Krośniewice wynosi -0,53V a dla próbki 5-1 Trzebinia wynosi -0,57V. Gęstość prądu próbki z Krośniewic wynosi $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ a dla próbki z Trzebini $2,5 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. Energia aktywacji procesu elektrotleniania próbki z Krośniewic wynosi 29,46 kJ/mol a dla próbki z Trzebini 22,63 kJ/mol. Wartości te wskazują, że dla próbki z Krośniewic zmiana szybkości przebiegu procesu elektrotleniania zależy w większym stopniu od zmian temperatury.

Dla próbek 1-6 Krośniewice i 1-6 Trzebinia w temperaturze 293K, na katalizatorze Ni-Re napięcia obwodu otwartego dla obu próbek są niemal identyczne i wynoszą ok. -0,5V. Wartość gęstości prądu dla próbki 1-6 Krośniewice jest o ok. 2 razy wyższa i wynosi $6 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}^2$. W temperaturze 323K napięcie obwodu otwartego dla próbki 1-6 Krośniewice wynosi -0,61V a dla próbki 1-6 Trzebinia wynosi -0,57V. Gęstość prądu dla próbki z Krośniewic jest wyższa o ok. 5 razy od gęstości prądu uzyskanej dla próbki 1-6 Trzebinia i wynosi $1 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$. W temperaturze 343K napięcie obwodu otwartego dla próbek 1-6 są porównywalne i wynoszą -0,68V. Wartość gęstość prądu próbki z Krośniewic wynosi $2 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ i jest ok. 5 razy większa od gęstości prądu uzyskanego dla próbki z Trzebini. Energia aktywacji procesu elektrotleniania próbki z Krośniewic wynosi 29,94 kJ/mol a dla próbki z Trzebini 28,55 kJ/mol. Zbliżone wartości E_{akt} wskazują na to, iż wraz ze zmianami temperatury w podobny sposób zmienia się tempo zmian obu procesów.

5. Teoretyczne wyznaczanie ogólnego współczynnika przeniesienia ładunku

Krzywą polaryzacji procesu elektrodowego można przedstawić według schematu Butlera-Volmera w postaci [60]:

$$j = j_0[\exp(\alpha_a f \eta) - \exp(-\alpha_c f \eta)] \quad (5.1)$$

W obliczeniach brana jest pod uwagę tylko część równania związana z tokiem anodowym procesu.

j_0 - oznacza gęstość prądu wymiany [$A \cdot cm^{-2}$]

f – dotyczy wielkości stałych

$$f = \frac{F}{RT}$$

F - stała Faradaya

R - stała gazowa

T - temperatura

Suma ogólnych współczynników przeniesienia ładunku procesu anodowego α_a i procesu katodowego α_c jest wyrażona zależnością:

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{\nu} \quad (5.2)$$

n - liczba elektronów wymienionych w całym procesie elektrodowym

ν – współczynnik stechiometryczny etapu najwolniejszego, mówiący o tym ile razy etap musi zajść aby cały proces elektrodowy przebiegł jeden raz.

W naszym przypadku:

n - wynosi 2

ν - wynosi 2

w przypadku dużych wartości nadpotencjału anodowego ($\eta_a > 0,1V$), równanie przyjmuje następującą postać:

$$j = j_0[\exp(\alpha_a f \eta)] \quad (5.3)$$

Rezystancję układu należy wyznaczyć jako:

$$R_z = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)$$

przekształcając równanie (5.3)

wstawiając: $f = \frac{F}{RT}$

otrzymujemy:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{j}{j_0} \quad (5.4)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln j - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln j_0$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial j} = \frac{RT}{j \alpha_a F}$$

$$R_z = \frac{RT}{j \alpha_a F}$$

Po wyznaczeniu rezystancji można wyznaczyć nadpotencjał jako:

$$\eta = U - IR_z \quad (5.5)$$

U - napięcie polaryzacyjne

I – prąd polaryzacyjny

Na podstawie uzyskanych wyników możemy wykreślić proste Tafela opisane zależnością (5.4), zapisywane częściej

$$\eta = a + b \ln j \quad (5.6)$$

gdzie:

$$a = -\frac{RT}{\alpha_a F} \ln j_0 \quad (5.7)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha_a F} \quad (5.8)$$

Z nachylenia prostej Tafela (b) obliczamy anodowy współczynnik przeniesienia ładunku α_a , ze stałej Tafela (a) obliczamy gęstość prądu wymiany j_0 .

Tabela 28 Teoretyczne wyznaczenie ogólnego współczynnika przeniesienia ładunku.

Rds	\bar{n}	\vec{n}	n	$\alpha_a = \frac{(1 - \beta)(n - \bar{n} - \vec{n}) + \vec{n}}{\nu}$
1	1	0	2	0.25
2	0	1	2	0.75

W mechanizmie elektrotleniania glicerolu dochodzi do odłączenia dwóch atomów wodoru ze struktury. Proces ten rozpatrujemy jako dwa niezależne jednoelektronowe etapy.

β - nazywana współczynnikiem symetrii.

dla naszego przypadku $\beta = 0,5$

\tilde{n} - liczba elektronów wymieniona w procesie elektrodowym przed etapem rds.

\vec{n} - liczba elektronów wymieniona w procesie elektrodowym po etapie rds.

n - ogólna liczba elektronów wymienianych w procesie elektrodowym

ν - współczynnik stechiometryczny mówiący o tym ilu etapowa jest reakcja elektrodowa.

Znając ogólne współczynniki przeniesienia ładunku, można obliczyć teoretyczne wartości nachyleń prostych Tafela

$$b_1 = \frac{RT}{\alpha_{a1}F}, \quad b_2 = \frac{RT}{\alpha_{a2}F}$$

Tabela 29 Zestawienie teoretycznych wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela (TWKP)

Temperatura [K]	b_1	b_2
293	0,233	0,078
323	0,256	0,086
343	0,272	0,091

Rzeczywiste wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela wyznaczonych doświadczalnie podano w tabeli 30.

Tabela 30 Zestawienie rzeczywistych wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela (RWKP).

Katalizator, stężenie gliceryny- stężenie KOH [mol]	Temperatura [K]	Współczynnik kierunkowy prostej [RWKP]	dominujący etap
Pt 1-1 Krośniewice	293	0,1958076	I
Pt 1-1 Krośniewice	323	0,2291812	I
Pt 1-1 Krośniewice	343	0,1946513	I
Pt 5-1 Krośniewice	293	0,2057959	I
Pt 5-1 Krośniewice	323	0,1724020	I
Pt 5-1 Krośniewice	343	0,0957066	II
Pt 1-6 Krośniewice	293	0,2136427	I
Pt 1-6 Krośniewice	323	0,1981525	I
Pt 1-6 Krośniewice	343	0,2229106	I
Ni-Re 1-1 Krośniewice	293	0,0928325	II
Ni-Re 1-1 Krośniewice	323	0,1019699	II
Ni-Re 1-1 Krośniewice	343	0,0935645	II
Ni-Re 5-1 Krośniewice	293	0,2192325	I
Ni-Re 5-1 Krośniewice	323	0,1772010	I/II
Ni-Re 5-1 Krośniewice	343	0,1808652	I/II
Ni-Re 1-6 Krośniewice	293	0,2113106	I
Ni-Re 1-6 Krośniewice	323	0,2172456	I
Ni-Re 1-6 Krośniewice	343	0,2114473	I
Ni 1-1 Krośniewice	293	0,0759027	II poniżej granicy
Ni 1-1 Krośniewice	323	0,0967175	II
Ni 1-1 Krośniewice	343	0,1215580	II
Ni 5-1 Krośniewice	293	0,0835988	II
Ni 5-1 Krośniewice	323	0,1046765	II
Ni 5-1 Krośniewice	343	0,1157701	II
Ni 1-6 Krośniewice	293	0,0805616	II
Ni 1-6 Krośniewice	323	0,1037148	II
Ni 1-6 Krośniewice	343	0,1241813	II
Ni-Re 1-1 Trzebinia	293	0,1181610	II
Ni-Re 1-1 Trzebinia	323	0,1162470	II
Ni-Re 1-1 Trzebinia	343	0,1288600	II
Ni-Re 5-1 Trzebinia	293	0,1386849	II
Ni-Re 5-1 Trzebinia	323	0,1321791	II
Ni-Re 5-1 Trzebinia	343	0,1571335	II
Ni-Re 1-6 Trzebinia	293	0,1320819	II
Ni-Re 1-6 Trzebinia	323	0,1307994	II
Ni-Re 1-6 Trzebinia	343	0,1341044	II

W procesie elektrotleniania glicerolu na platynie etapem dominującym jest etap pierwszy, czyli wytworzenie karbokationu, natomiast przeniesienie protonu w głąb roztworu jest etapem szybkim. Może to dowodzić tego, że na katalizatorze Pt proces elektrotleniania przebiega w sposób ciągły, nie dochodzi do adsorpcji substratów i blokowania powierzchni katalizatora.

Na katalizatorze Ni-Re obraz elektrotleniania na podstawie współczynników kierunkowych prostych Tafela nie jest tak jednoznaczny jak na katalizatorze Pt.

Przy silnym, 6 molowym elektrolicie i dodatku glicerolu 1 mol reakcja elektrotleniania przebiega podobnie jak na katalizatorze Pt, tzn. dominujący jest etap I, czyli wytworzenie karbokationu.

Przy stężeniu elektrolitu 1 mol i dodatku glicerolu 5 moli szybkości obu etapów są porównywalne.

Przy stężeniu 1 mol KOH i 1 mol glicerolu etapem dominującym staje się etap II. Może to świadczyć o tym, że proces elektrotleniania przebiega tak, że w początkowej fazie substraty są adsorbowane na katalizatorze co powoduje czasowe blokowanie katalizatora, które ustępuje w momencie pojawienia się odpowiedniego potencjału polaryzacyjnego

Warunkiem poprawnej pracy katalizatora Ni-Re niezależnie od temperatury procesu jest przeprowadzenie procesu elektrotleniania w odpowiedni wysokim stężeniu elektrolitu. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że przy zapewnieniu odpowiednio wysokiego stężenia elektrolitu, na katalizatorze Ni-Re możliwe jest uzyskanie zbliżonych gęstości prądu do tych uzyskiwanych podczas prowadzenia procesu na katalizatorze Pt.

Na charakterystykach polaryzacyjnych dla Ni-Re oraz Ni charakterystyczny jest spadek gęstości prądu w środkowej części przebiegu krzywej polaryzacyjnej.

Na niklu gładkim stale dominujący jest etap II, czyli przeniesienie protonu w głąb roztworu. Przy temperaturze 293K i stężeniach 1-1 proces elektrotleniania przebiega poniżej teoretycznej granicy etapu II.

Doświadczalnie stwierdzono, że na katalizatorze Ni proces elektrotleniania przebiega, jednak uzyskiwane gęstości prądu są bardzo małe w porównaniu do uzyskiwanych na katalizatorze Pt. Przy jednakowym polu powierzchni katalizatorów i identycznych parametrach procesowych (temperatura, stężenie) gęstość prądu uzyskiwana na katalizatorze Ni jest od 100 do 10000 razy mniejsza niż uzyskana na katalizatorze Pt.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że alternatywą dla katalizatorów Pt może być katalizator Ni-Re,

6. Wyznaczanie energii aktywacji procesu elektrochemicznego

W przypadku, gdy szybkość dyfuzji jest duża (duże stężenia, mały opór przeniesienia masy), szybkość procesu elektrodowego może być ograniczona szybkością przeniesienia ładunku. W takiej sytuacji miarą polaryzacji elektrody jest nadnapiecie aktywacyjne, które określa szybkość reakcji utleniania r_{Ox} . Szybkość reakcji można opisać równaniem [62]:

$$r_{Ox} = -\frac{\partial c_{Red}}{\partial t} = k_{Ox}c_{Red} \quad (6.1)$$

gdzie: k_{Ox} – stała szybkości reakcji.

W sytuacji, gdy mamy do czynienia z procesem przeniesienia ładunku o charakterze aktywacyjnym należy oprzeć się na teorii szybkości reakcji oraz pojęciu kompleksu aktywnego.

Zgodnie z tą teorią każda reakcja przebiega przez stadium kompleksu aktywnego a stan równowagi pomiędzy substratami a tym kompleksem określa stała równowagi $K^\#$. Stała szybkości reakcji jest zależna od temperatury w sposób zdefiniowany poniżej [64,70]:

$$k = k(T) = \frac{\kappa T}{h} K^\# \quad (6.2)$$

Gdzie: κ – stała Boltzmanna, h – stała Planck'a

Pamiętając o związku stałej równowagi i entalpii swobodnej można napisać:

$$\Delta G^\# = -RT \ln K^\# \Rightarrow K^\# = \exp \left[\frac{-\Delta G^\#}{RT} \right] \quad (6.3)$$

Gdzie: $\Delta G^\#$ - entalpia swobodna aktywacji

Entalpie swobodne aktywacji procesów redukcji i utleniania można opisać równaniami,

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{Red,el}^\# &= \Delta G_{Red,0}^\# + \alpha n F \Delta \varphi \\ \Delta G_{Ox,el}^\# &= \Delta G_{Ox,0}^\# - (1 - \alpha) n F \Delta \varphi \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

z których wynika, że entalpie swobodne tych procesów składają się z części chemicznej ($\Delta G_{Red,0}^\#, \Delta G_{Ox,0}^\#$) i pracy elektrycznej ($\alpha n F \Delta \varphi, (1 - \alpha) n F \Delta \varphi$).

Stałe szybkości reakcji będą odpowiednio wynosiły:

$$\begin{aligned} k_{Red,el} &= \frac{\kappa T}{h} \exp \left[\frac{-(\Delta G_{Red,0}^\#) - \alpha n F \Delta \varphi}{RT} \right] \\ k_{Ox,el} &= \frac{\kappa T}{h} \exp \left[\frac{-(\Delta G_{Ox,0}^\#) + (1 - \alpha) n F \Delta \varphi}{RT} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k_{Red,el} &= \frac{\kappa T}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G_{Red,0}^\#}{RT}\right] \exp\left[\frac{-\alpha n F \Delta \varphi}{RT}\right] \\
 k_{Ox,el} &= \frac{\kappa T}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G_{Ox,0}^\#}{RT}\right] \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \Delta \varphi}{RT}\right]
 \end{aligned}
 \tag{6.5}$$

Oznaczając w powyższych równaniach symbolami k_{Ox}^0 i k_{Red}^0 odpowiednio stałe szybkości procesów utleniania i redukcji uzyskane przy wartości potencjału elektrycznego elektrody $\Delta \varphi = 0$, otrzymano:

$$\begin{aligned}
 k_{Red,el} &= k_{Red}^0 \exp\left[\frac{-\alpha n F \Delta \varphi}{RT}\right] \\
 k_{Ox,el} &= k_{Ox}^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \Delta \varphi}{RT}\right]
 \end{aligned}
 \tag{6.6}$$

Tak więc stałe k_{Ox}^0 i k_{Red}^0 są stałymi szybkości procesu utleniania i redukcji, związanymi z częścią chemiczną zachodzących procesów.

Określenie różnicy potencjałów wewnętrznych $\Delta \varphi$ jest jednak w zasadzie niemożliwe. Aby uniknąć tej niedogodności można rozłożyć $\Delta \varphi$ na sumę dwóch składowych [62]:

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_{rów} + \eta \Rightarrow \eta = E - E_{rów}
 \tag{6.7}$$

gdzie $\Delta \varphi_{rów}$ odnosi się do stanu równowagi, a η określa nadpotencjał.

Wykorzystanie równania (6.7) pozwala wyrazić równanie na całkowitą gęstość prądu $j = j_a + j_c$, w postaci:

$$j = F k_{Ox}^0 c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)n \cdot F}{RT} \Delta \varphi_{rów}\right] \exp\left[\frac{(1-\alpha)n \cdot F}{RT} \eta\right] - F k_{Red}^0 c_O \exp\left[\frac{-\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \Delta \varphi_{rów}\right] \exp\left[\frac{-\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \eta\right]
 \tag{6.8}$$

Wprowadzając pojęcie gęstości prądu wymiany j_0 odnoszący się do gęstości prądu płynącego przez elektrody w obydwie strony, w przypadku gdy nadpotencjał $\eta=0$ i potencjał elektrody wynosi $\Delta \varphi_{rów}$ można przedstawić równanie (6.8) w postaci analogicznej do równania (3.6)

$$j = j_0 \left(\exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right] \right)
 \tag{6.9}$$

$$\text{gdzie } j_0 = F k_{Ox}^0 c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \Delta \varphi_{rów}\right] = F k_{Red}^0 c_O \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} \Delta \varphi_{rów}\right]
 \tag{6.10}$$

i nie zawiera wyrażeń związanych z pracą elektryczną.

Przy dużych nadpotencjałach anodowych równanie (6.9) przyjmuje postać:

$$j_a = j_0 \exp [(1 - \alpha) n f \eta] \quad (6.11)$$

Przy czym anodowa gęstość prądu jest równa:

$$j_a = F k_a c_R^0 \quad (6.12)$$

Z zestawienia (6.11) i (6.12) wynika:

$$k_a = \frac{j_0}{F c_R^0} \exp \left[\frac{(1-\alpha) F n}{RT} \eta \right] \quad (6.13)$$

Ponieważ nadpotencjał $\eta = E - E_{r\acute{o}w}$ to można wyrazić w nim potencjał równowagowy elektrody równaniem Nernsta:

$$E_{r\acute{o}w} = E_f^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_O^0}{c_R^0} \quad (6.14)$$

w którym:

$$E_f^0 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \quad (6.15)$$

gdzie γ_O, γ_R to współczynniki aktywności składników O i R .

Wprowadzenie zależności (6.5), (6.14) i (6.15) do równania (6.13) pozwala przekształcić to ostatnie do postaci:

$$k_a = \frac{j_0}{F c_R^{0,\alpha} c_O^{0,(1-\alpha)}} \exp \left[\frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E_f^0) \right] \quad (6.16)$$

gdzie wyrażenie po prawej stronie tego równania niezależnie od wartości potencjału ma postać:

$$k_a^0 = \frac{j_0}{F c_R^{0,\alpha} c_O^{0,(1-\alpha)}} \quad (6.17)$$

identyczną jak powyższa postać wyrażenia niezależnego od wartości potencjału otrzymuje się dla procesu katodowego.

Stała szybkości reakcji opisana zależnością (6.17), niezależną od wartości potencjału nosi nazwę standardowej stałej szybkości reakcji elektrodowej k_s . Mamy zatem [62]:

$$k_s = \frac{j_0}{F c_R^{0,\alpha} c_O^{0,(1-\alpha)}} \quad \left[\frac{m}{s} \right] \quad (6.18)$$

W przypadku reakcji biegnącej z udziałem n elektronów standardowa stała szybkości reakcji elektrodowej ma postać [62]:

$$k_s = \frac{j_0}{nF(c_R^0)^{\frac{\alpha}{n}}(c_O^0)^{(1-\frac{\alpha}{n})}} \quad \left[\frac{m}{s}\right] \quad (6.19)$$

Zarówno anodowa stała szybkości reakcji jak i katodowa stała szybkości reakcji przyjmują wartości standardowe stałej szybkości reakcji k_s w przypadku, gdy potencjał elektrody przyjmuje wartość standardowego potencjału formalnego $E = E_f^0$.

W modelu procesu anodowego zakładamy stałość stężeń formy zredukowanej i utlenionej (c_R, c_O).

Wobec przyjęcia stałych wartości c_R^0, c_O^0 dogodnie jest przedstawić równanie (6.18) w formie:

$$k_s = \lambda \cdot j_0 \quad (6.20)$$

gdzie

$$\lambda = \frac{1}{F(c_R^0)^\alpha(c_O^0)^{(1-\alpha)}} \quad (6.21)$$

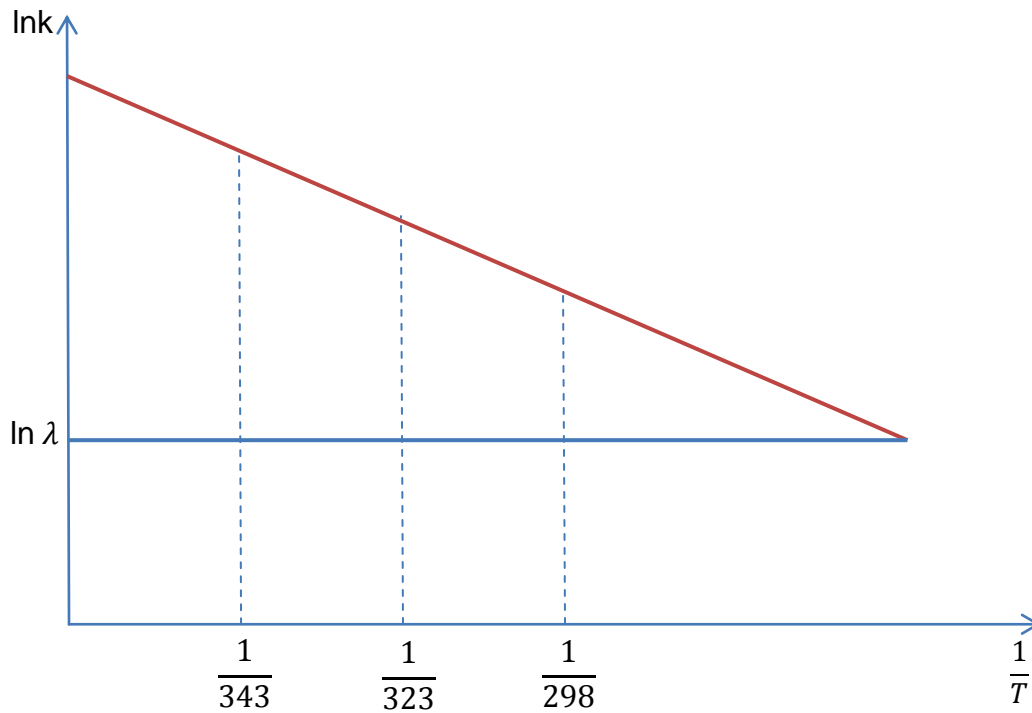
W celu wyznaczenia energii aktywacji procesu utleniania logarytmujemy równanie (6.20) otrzymując:

$$\ln k_s = \ln \lambda + \ln j_0 \quad (6.22)$$

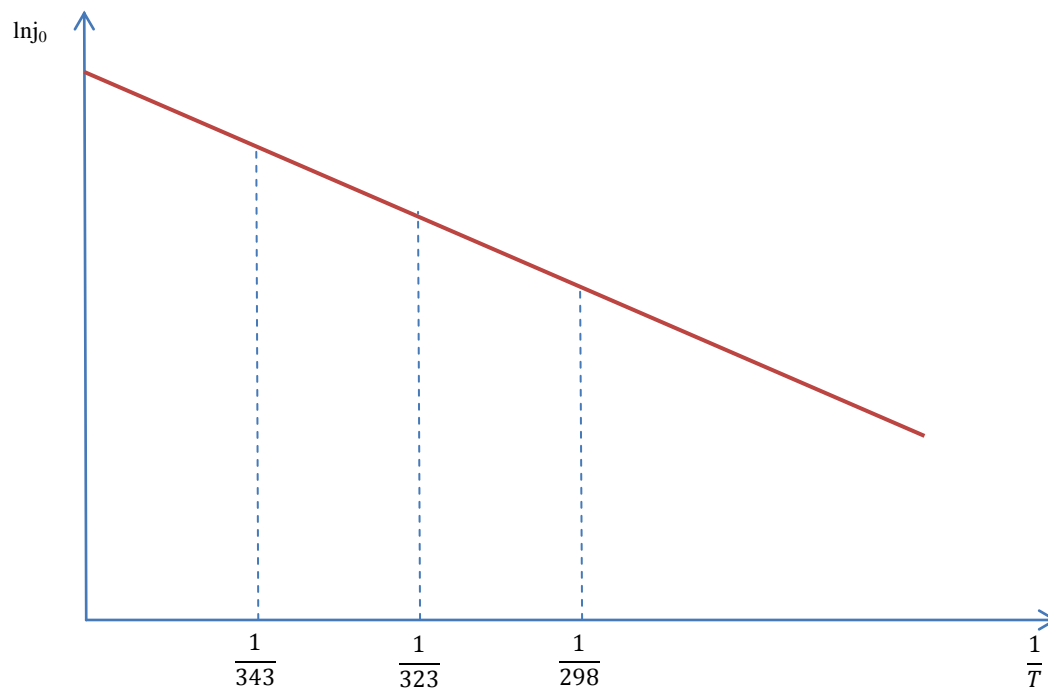
Z równania (6.22) wynika, że wartości $\ln k_s$ wyznaczone są przez sumę wartości $\ln j_0$ i stałej wartości $\ln \lambda$. Stały składnik tej sumy $\ln \lambda$ wpływa jedynie na stałe przesunięcie punktów $(\frac{1}{T}, \ln j_0), (\frac{1}{T}, \ln k_s)$ nie mając wpływu na kąt nachylenia otrzymanych prostych.

Na tej podstawie można wyznaczyć energie aktywacji procesu elektrodowego poprzez przyjęcie, że charakter zmian gęstości prądu wymiany j_0 z temperaturą jest analogiczny z charakterem zmian standardowej stałej szybkości reakcji k_s z temperaturą i może być opisany zależnością podaną przez Arrheniusa. Tak więc wartości gęstości prądu wymiany uzyskane w różnych temperaturach stanowią podstawę dla wyznaczenia energii aktywacji reakcji utleniania anodowego zachodzącej na elektrodzie.

Ilustrację graficzną przedstawionych powyżej rozważań stanowią rysunki 12 i 13.



Rysunek 12 Wpływ stałej λ na charakterystykę obrazującą równanie (wzór 6.20) sprowadzone do postaci logarytmicznej (wzór 6.22) – rysunek poglądowy.



Rysunek 13 Logarytm gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$.

Przyjmując, że zmiany szybkości reakcji z temperaturą opisane są równaniem Arrheniusa otrzymano:

$$j_0 = \frac{k_s}{\lambda} \quad (6.23)$$

i dalej

$$j_0 \equiv k' = k'_\infty \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6.24)$$

$$\ln j_0 \equiv \ln k' = \ln k'_\infty + \left(-\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (6.25)$$

Jeżeli prosta ma równanie

$$\ln k' = A + B \frac{1}{T} \quad (6.26)$$

gdzie B – współczynnik kierunkowy prostej, to przez porównanie z równaniem (6.26) uzyskano:

$$\ln k'_\infty = A$$

$$-\frac{E}{R} = B$$

i stąd energia aktywacji:

$$E = -BR \quad (6.27)$$

Tak więc dysponując wartościami prądów wymiany dla danego cyklu badań uwzględniających ich zmiany z temperaturą możemy wyznaczyć energie aktywacji rozpatrywanego procesu.

Jak widać dla realizacji tego celu nie są potrzebne informacje o stężeniach c_O, c_R ani o współczynnikach α i $1 - \alpha$.

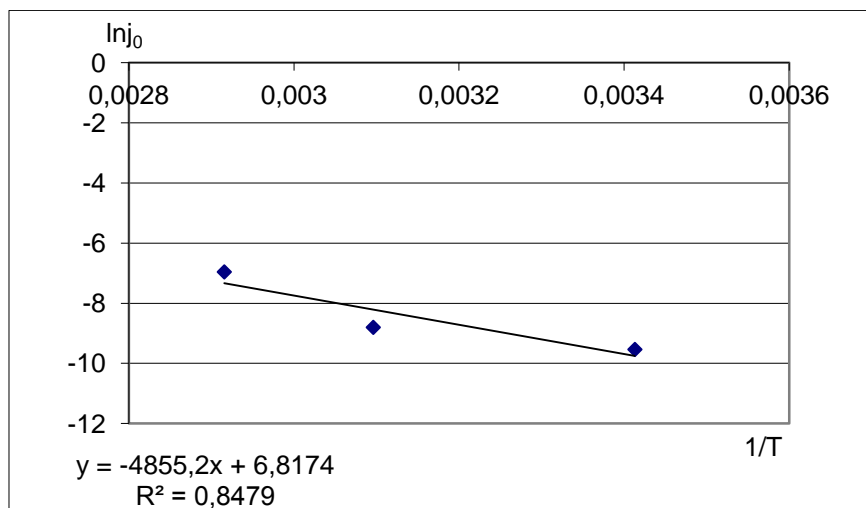
6.1. Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej na podstawie gęstości prądu wymiany

Gęstości prądów wymiany, z których jest wyznaczana energia aktywacji reakcji elektrodowej, odczytuje się z prostych Tafela.

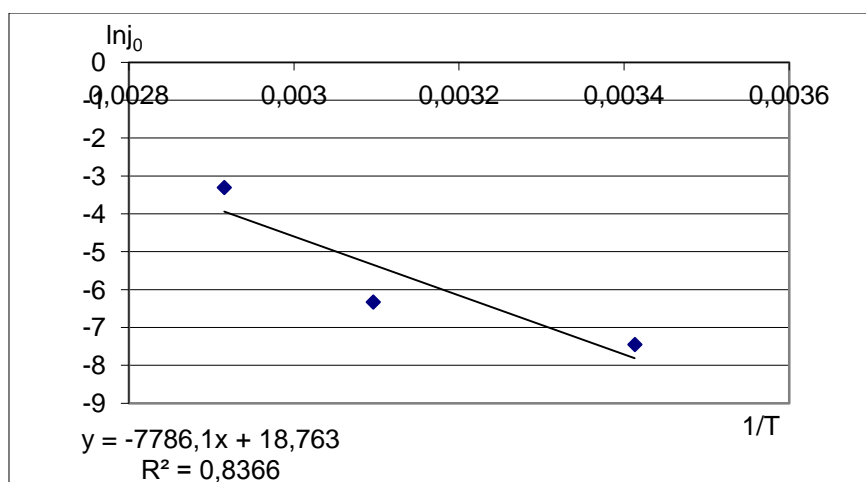
Jak wykazano, gęstość prądu wymiany jest proporcjonalna do standardowej stałej szybkości reakcji. Dzięki temu możemy wyznaczyć energie aktywacji reakcji elektrodowej posługując się jedynie gęstością prądu wymiany j_0 , kreśląc proste. Dysponując trzema wartościami gęstości prądu wymiany wyznaczonymi w temperaturach 293K, 323K, 343K wyznaczono proste (6.26) zgodnie z modelem Arrheniusa. Współczynniki kierunkowe tych prostych przemnożone przez stałą gazową R dają wprost energie aktywacji procesu elektrodowego (równanie (6.27)).

Przyjmuje się, że wartość energii aktywacji procesu elektrochemicznego na poziomie ok. 40 kJ/mol jest granicą obszarów dyfuzyjnego i kinetycznego [79,86]. Energie aktywacji procesu elektrochemicznego powyżej 40 kJ/mol wskazują na przebieg procesu w obszarze kinetycznym, energie aktywacji procesu elektrochemicznego poniżej 40 kJ/mol wskazują na przebieg procesu limitowanego dyfuzją. W przypadku, gdy energia aktywacji procesu elektrochemicznego jest bliska 40 kJ/mol przyjmuje się, że mamy do czynienia z obszarem mieszanym dyfuzyjno-kinetycznym, nazywanym obszarem przejściowym.

Na podstawie wykreślonych prostych przedstawiających zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ (wykresy: 2-13) wyznaczono energie aktywacji reakcji elektroutleniania glicerolu.

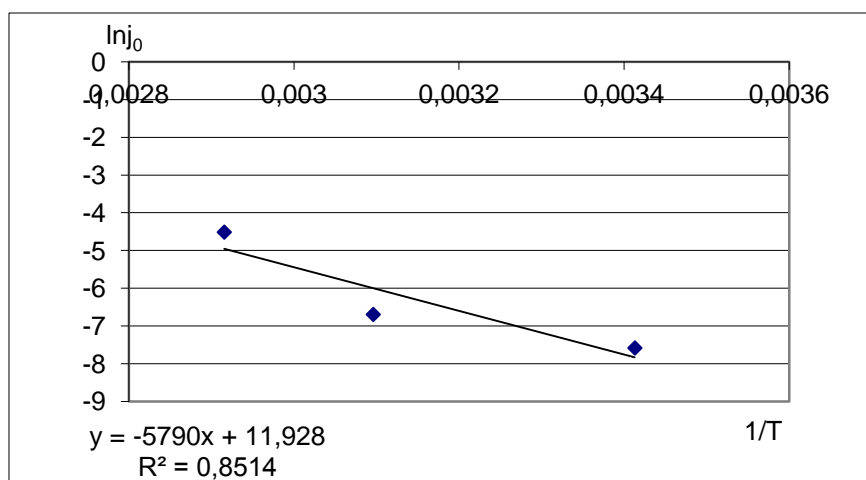


Wykres 2 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-1 Krośniewice, katalizator Pt.

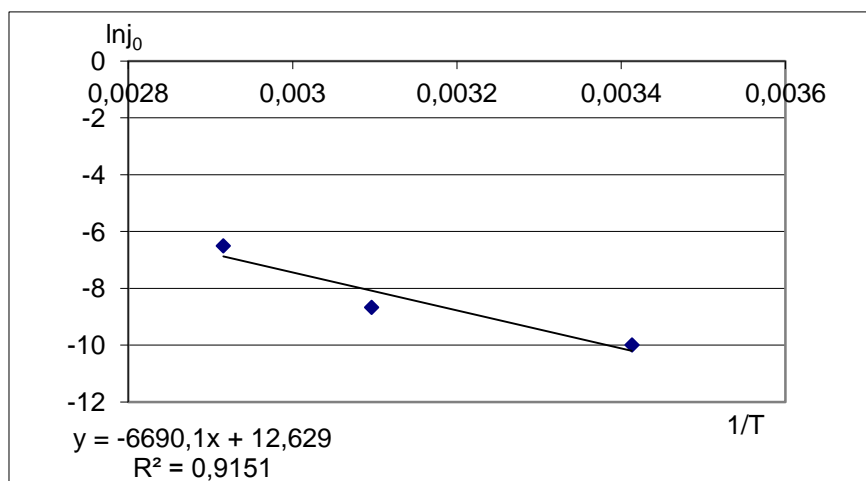


Wykres 3 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 5-1 Krośniewice, katalizator Pt.

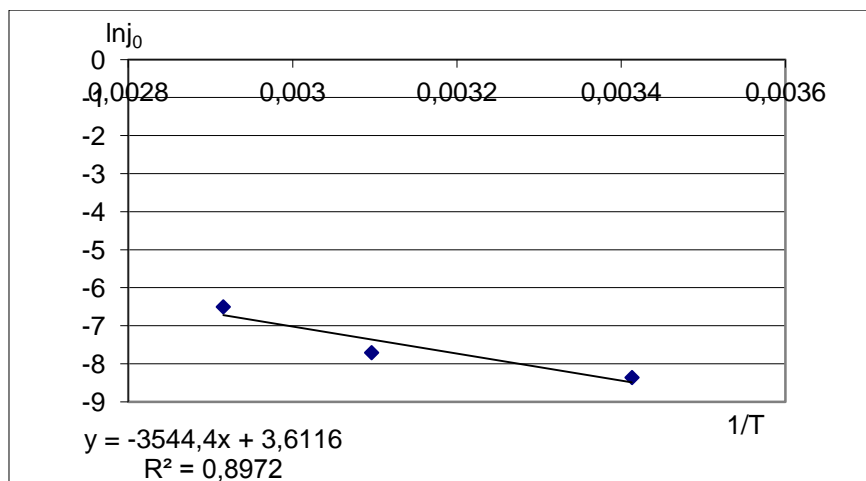
WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany



Wykres 4 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-6 Krośniewice, katalizator Pt.

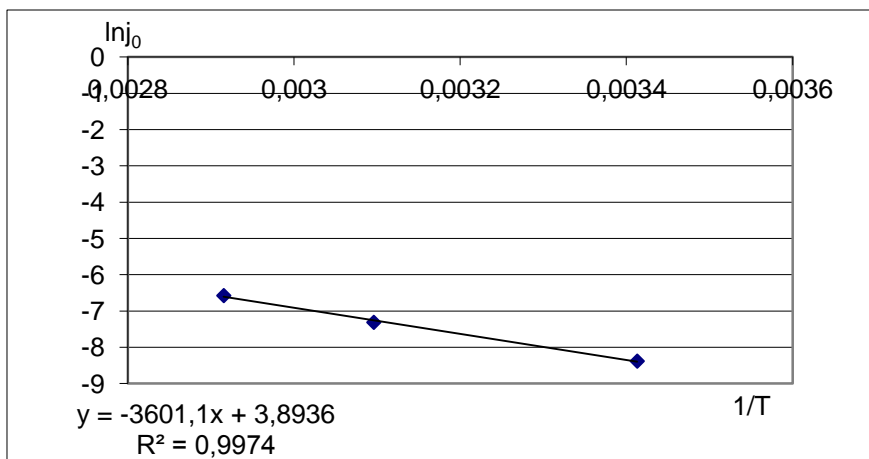


Wykres 5 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-1 Krośniewice, katalizator Ni-Re.

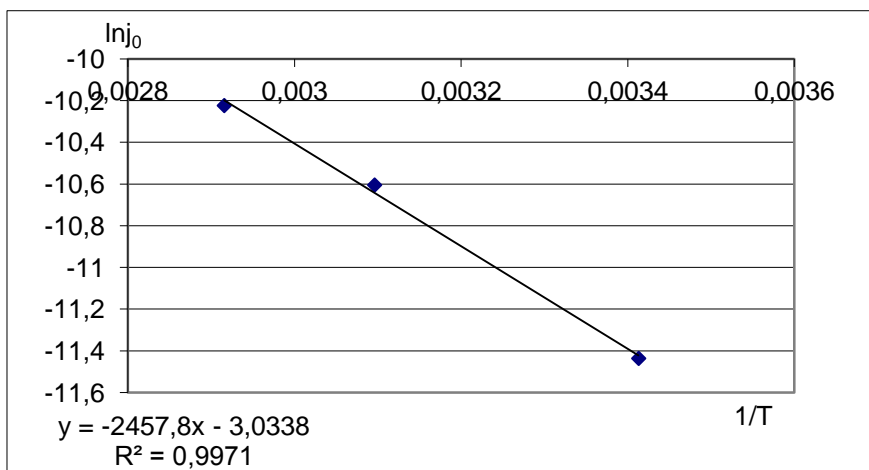


Wykres 6 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 5-1 Krośniewice, katalizator Ni-Re.

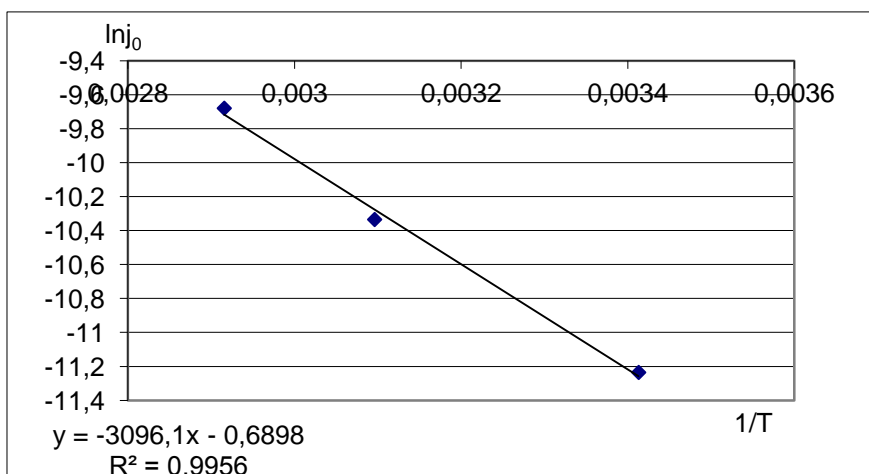
WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany



Wykres 7 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji 1/T dla próbki 1-6 Krośniewice, katalizator Ni-Re.

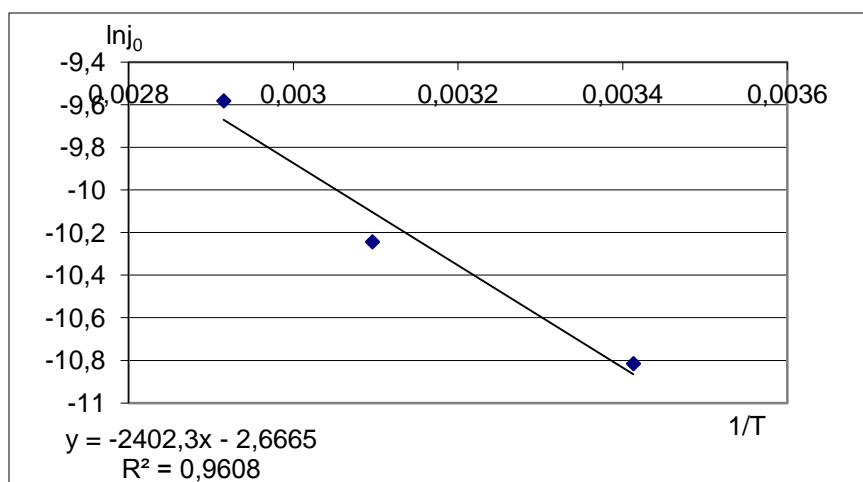


Wykres 8 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji 1/T dla próbki 1-1 Krośniewice, katalizator Ni.

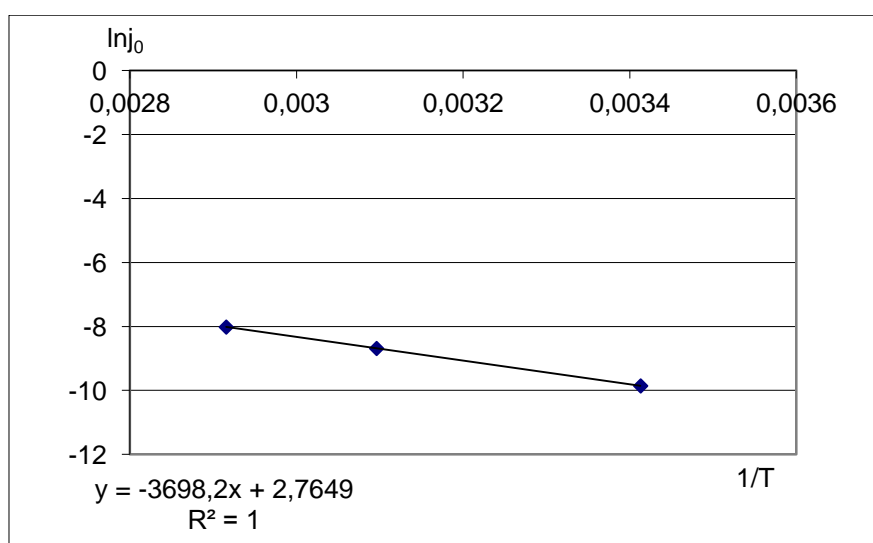


Wykres 9 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji 1/T dla próbki 5-1 Krośniewice, katalizator Ni.

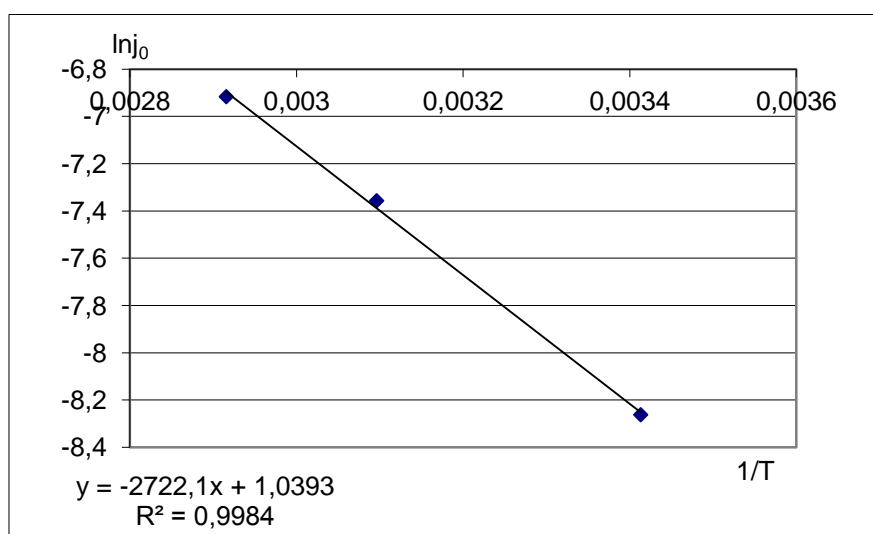
WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany



Wykres 10 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji 1/T dla próbki 1-6 Krośniewice, katalizator Ni.

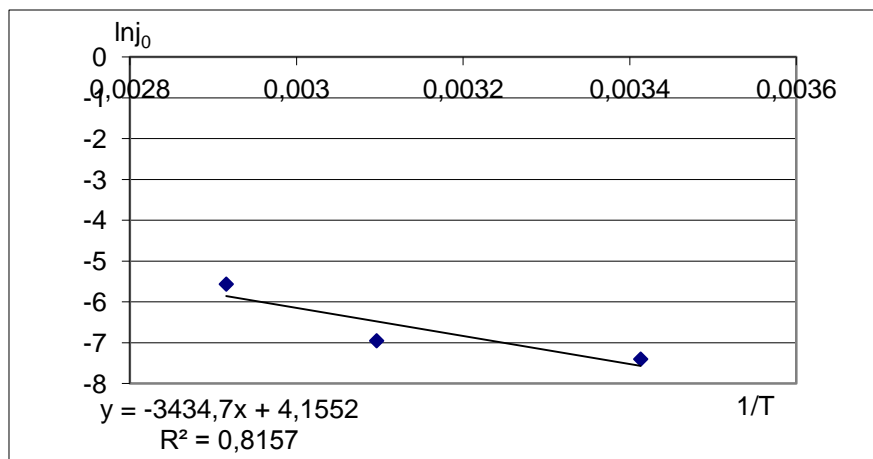


Wykres 11 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji 1/T dla próbki 1-1 Trzebinia, katalizator Ni-Re.



Wykres 12 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji 1/T dla próbki 5-1 Trzebinia, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany



Wykres 13 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-6 Trzebinia, katalizator Ni-Re.

W tabeli 31 zestawiono dane, na podstawie, których wyznaczono energie aktywacji procesu elektrodowego oraz wartości energii aktywacji tego procesu dla poszczególnych stężeń i katalizatorów.

Tabela 31 Zestawienie parametrów, z których wyznaczono energie aktywacji procesu elektrodowego oraz wartości tych energii aktywacji dla poszczególnych stężeń i katalizatorów.

Katalizator	Stężenie glicerol-KOH [mol/dm ³]	Temperatura T [K]	1/T [1/K]	j_0 [A/cm ²]	$\ln j_0$	Współczynnik kierunkowy prostej	Energia aktywacji E_{akt} [J/mol]
Pt	1-1 Krośniewice	293	0,003413	0,0000720	-9,5388	-4855	40364
Pt	1-1 Krośniewice	323	0,003096	0,0001500	-8,8048		
Pt	1-1 Krośniewice	343	0,002915	0,0009479	-6,9612		
Pt	5-1 Krośniewice	293	0,003413	0,00058	-7,4524	-7786	64732
Pt	5-1 Krośniewice	323	0,003096	0,00178	-6,3311		
Pt	5-1 Krośniewice	343	0,002915	0,03660	-3,3077		
Pt	1-6 Krośniewice	293	0,003413	0,00051	-7,5811	-5790	48138
Pt	1-6 Krośniewice	323	0,003096	0,00124	-6,6926		
Pt	1-6 Krośniewice	343	0,002915	0,01100	-4,5098		
Ni-Re	1-1 Krośniewice	293	0,003413	0,0000458	-9,9912	-6690	55620
Ni-Re	1-1 Krośniewice	323	0,003096	0,0001720	-8,6680		
Ni-Re	1-1 Krośniewice	343	0,002915	0,0015000	-6,5022		
Ni-Re	5-1 Krośniewice	293	0,003413	0,000234	-8,3601	-3544	29464
Ni-Re	5-1 Krośniewice	323	0,003096	0,000450	-7,7062		
Ni-Re	5-1 Krośniewice	343	0,002915	0,001500	-6,5022		
Ni-Re	1-6 Krośniewice	293	0,003413	0,00023	-8,3774	-3601	29938
Ni-Re	1-6 Krośniewice	323	0,003096	0,00067	-7,3082		
Ni-Re	1-6 Krośniewice	343	0,002915	0,00140	-6,5712		
Ni	1-1 Krośniewice	293	0,003413	0,0000108	-11,4360	-2457	20427
Ni	1-1 Krośniewice	323	0,003096	0,0000248	-10,6047		
Ni	1-1 Krośniewice	343	0,002915	0,0000363	-10,2237		
Ni	5-1 Krośniewice	293	0,003413	0,0000132	-11,2352	-3096	25740
Ni	5-1 Krośniewice	323	0,003096	0,0000325	-10,3342		
Ni	5-1 Krośniewice	343	0,002915	0,0000626	-9,6787		
Ni	1-6 Krośniewice	293	0,003413	0,0000201	-10,8147	-2402	19970
Ni	1-6 Krośniewice	323	0,003096	0,0000356	-10,2431		
Ni	1-6 Krośniewice	343	0,002915	0,0000690	-9,5814		
Ni-Re	1-1 Trzebinia	293	0,003413	0,0000524	-9,8566	-3678	30745
Ni-Re	1-1 Trzebinia	323	0,003096	0,0001697	-8,68148		
Ni-Re	1-1 Trzebinia	343	0,002915	0,0003303	-8,01551		
Ni-Re	5-1 Trzebinia	293	0,003413	0,0002584	-8,261	-2722	22630
Ni-Re	5-1 Trzebinia	323	0,003096	0,0006387	-7,35608		
Ni-Re	5-1 Trzebinia	343	0,002915	0,0009906	-6,9172		
Ni-Re	1-6 Trzebinia	293	0,003413	0,0006131	-7,39698	-3434	28550
Ni-Re	1-6 Trzebinia	323	0,003096	0,0009719	-6,93626		
Ni-Re	1-6 Trzebinia	343	0,002915	0,0038499	-5,55971		

Najmniejszą energię aktywacji na katalizatorze Pt uzyskano przy stężeniu 1-1, i wynosi ona 40,36 kJ/mol. Przy stężeniu 1-6 energia aktywacji wynosi 48,13 kJ/mol, a przy stężeniu 5-1 wynosi 64,73 kJ/mol. Wartości energii aktywacji wskazują na przebieg procesu elektrodowego w obszarze kinetycznym.

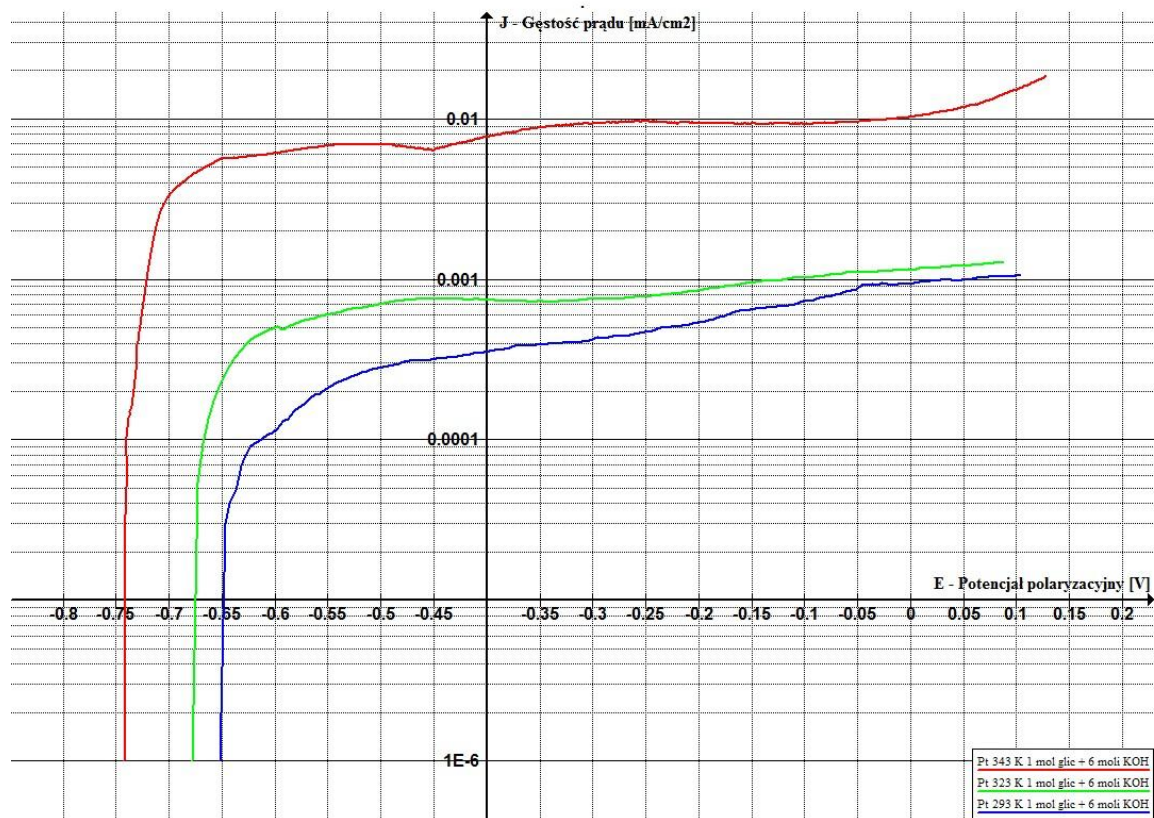
Wyniki te wskazują, że najwyższy wzrost gęstości prądu wymiany wraz ze wzrostem temperatury obserwowany jest przy stężeniu 5 moli glicerolu i 1 molu KOH. Analizując same gęstości prądu wymiany widzimy, że czynnikiem wpływającym najbardziej na wzrost gęstości prądu ma stężenie glicerolu. Świadczy to o bardzo dobrych właściwościach katalitycznych Pt.

Analizując proste modelu Arrheniusa dla niklu typu Reney'a, największą energię aktywacji widzimy dla stężenia 1-1 i wynosi ona 55,6 kJ/mol. Wskazuje to na przebieg reakcji utleniania w obszarze kinetycznym. Dla dwóch pozostałych stężeń energie aktywacji są podobne i wynoszą dla stężenia 5 moli glicerolu 1 mol KOH – 29,4 kJ/mol a dla stężenia 1 mol glicerolu 6 moli KOH – 29,9 kJ/mol. Poziomy tych energii wskazują na przebieg reakcji w obszarze dyfuzyjnym. Gdy porównamy gęstości prądów wymiany to zauważymy, że w odróżnieniu od przebiegu procesu na katalizatorze Pt, w tym przypadku o przebiegu procesu decydują w równym stopniu zmiany stężenia glicerolu i elektrolitu. W temperaturze 343K, we wszystkich kombinacjach stężeń obserwujemy porównywalną gęstość prądu wymiany. Może to świadczyć o tym, że katalizator pracuje z maksymalną prędkością.

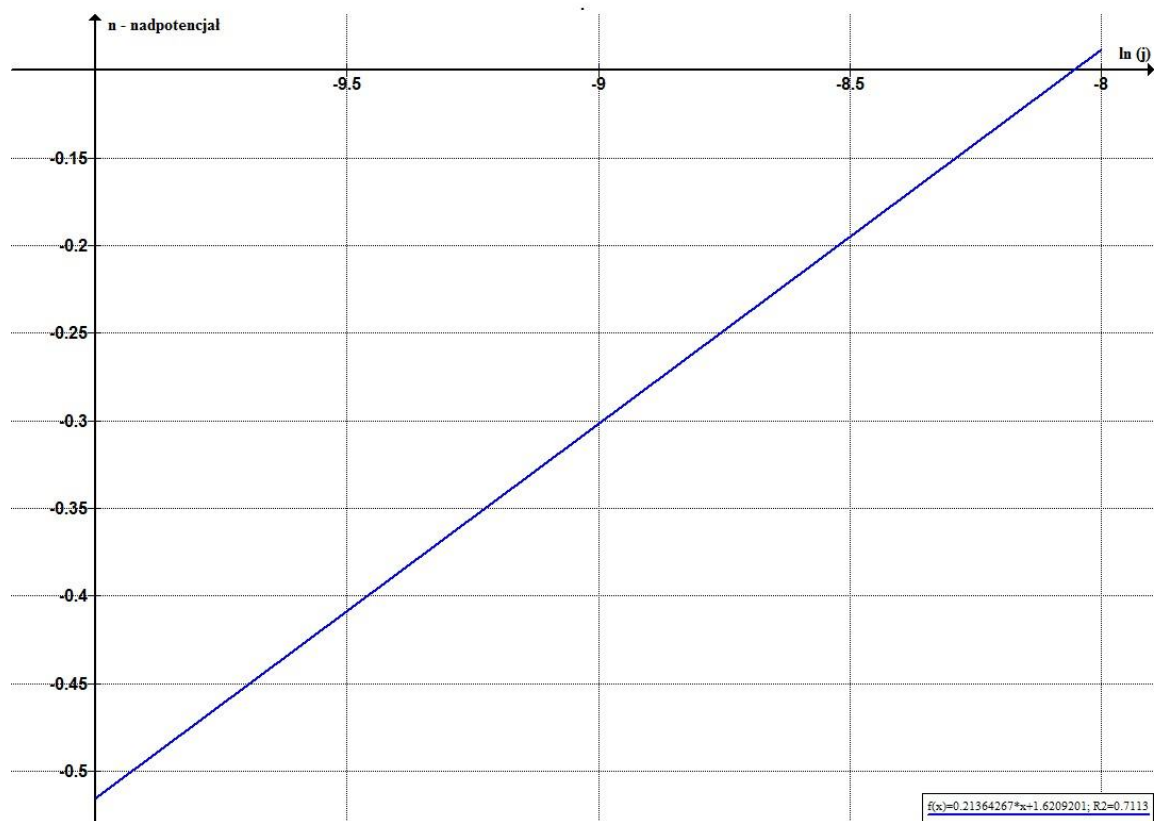
Dla niklu gładkiego analizując proste modelu Arrheniusa największy wpływ temperatury obserwujemy przy stężeniu 5-1. Dla tego stężenia energia aktywacji wynosi 25,74 kJ/mol. Dla stężenia 1-1 energia aktywacji wynosi 20,42 kJ/mol a dla stężenia 1-6 wynosi 19,97 kJ/mol. Poziomy energii aktywacji wskazuje na przebieg procesu w obszarze dyfuzyjnym. Porównując gęstości prądów wymiany w danych stężeniach obserwujemy, że największy wpływ na przebieg procesu ma stężenie elektrolitu, w mniejszym stopniu proces zależy od stężenia glicerolu.

Porównując uzyskane wartości energii aktywacji i gęstości prądów wymiany katalizatorów Ni i Ni-Re widzimy, że struktura porowata niklu typu Reney'a wywiera większy wpływ na przebieg reakcji elektrodowej niż mogłoby wskazywać porównanie powierzchni właściwych tych katalizatorów. Energia aktywacji wskazuje bowiem trend temperaturowy przebiegu reakcji na danym katalizatorze, niezależnie od jego powierzchni właściwej. Dla niklu typu Reney'a uzyskujemy większe wartości energii aktywacji w porównaniu do niklu gładkiego. Może to świadczyć o tym, że struktura porowata sprzyja powstawaniu centr aktywnych katalizatora.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

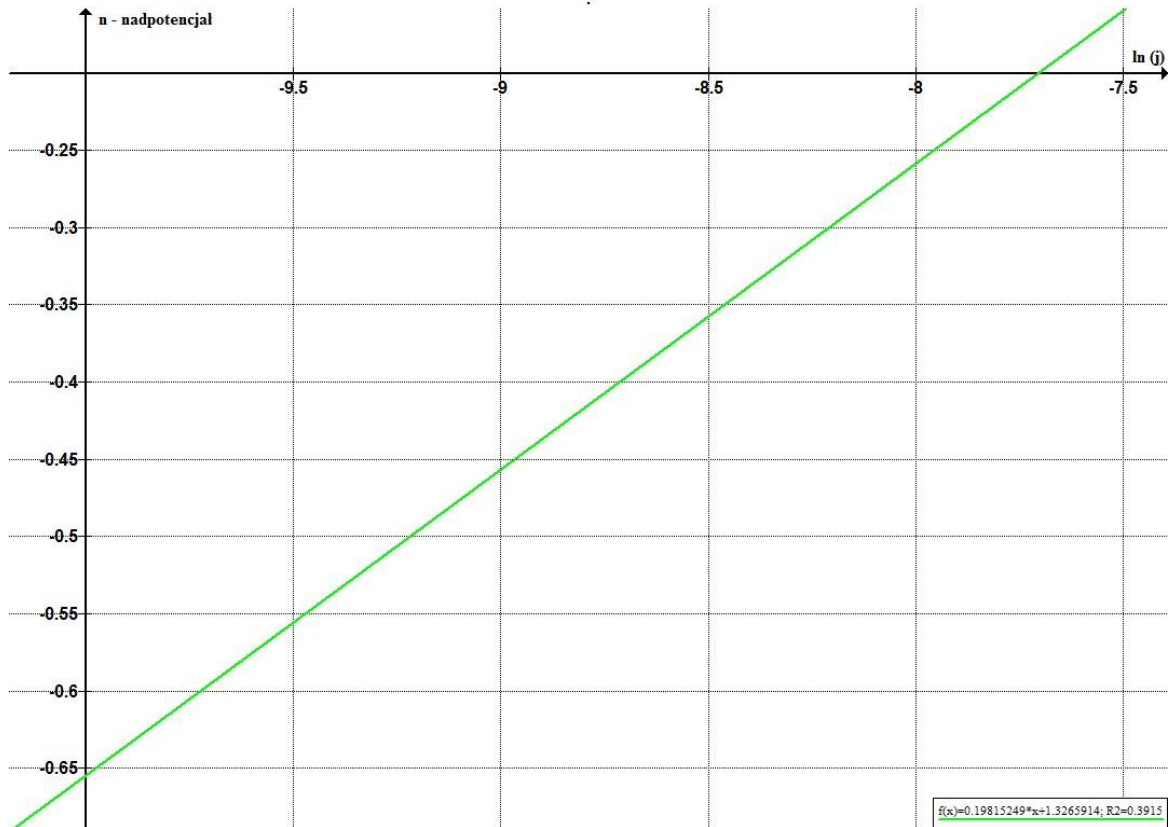


Wykres 14 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Pt.

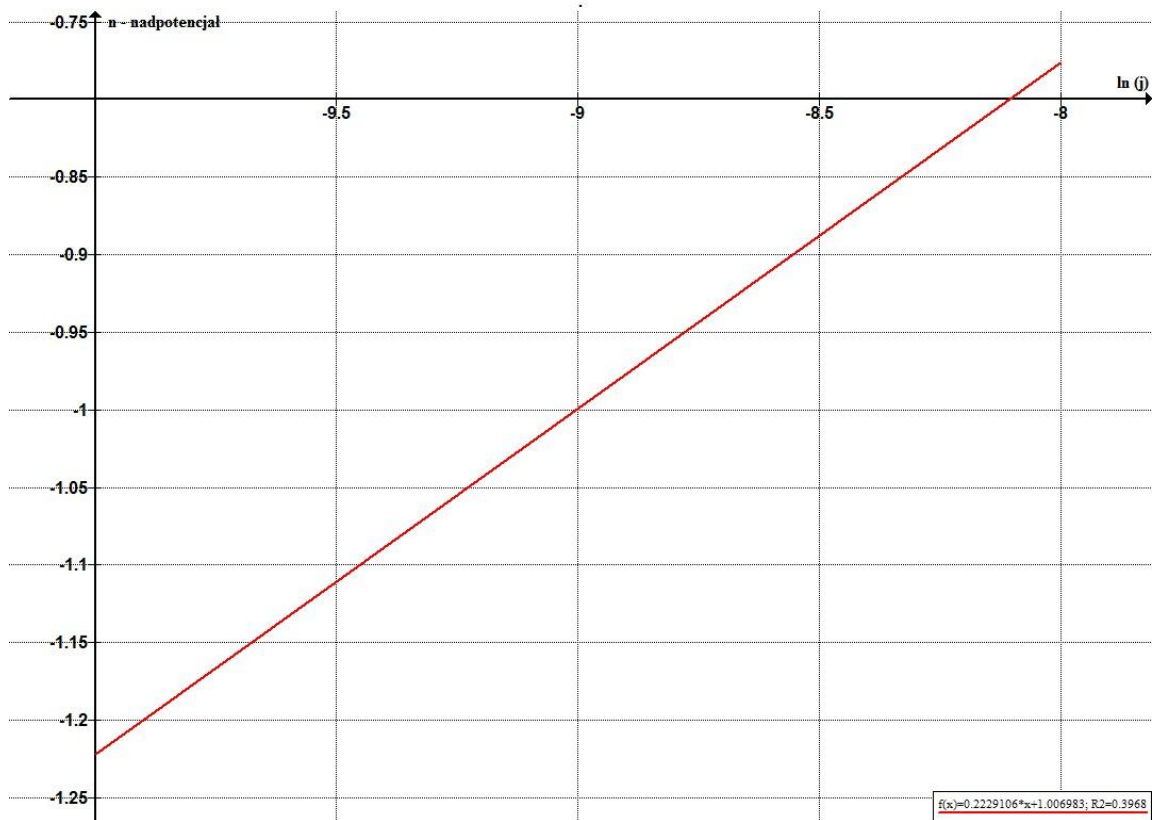


Wykres 15 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

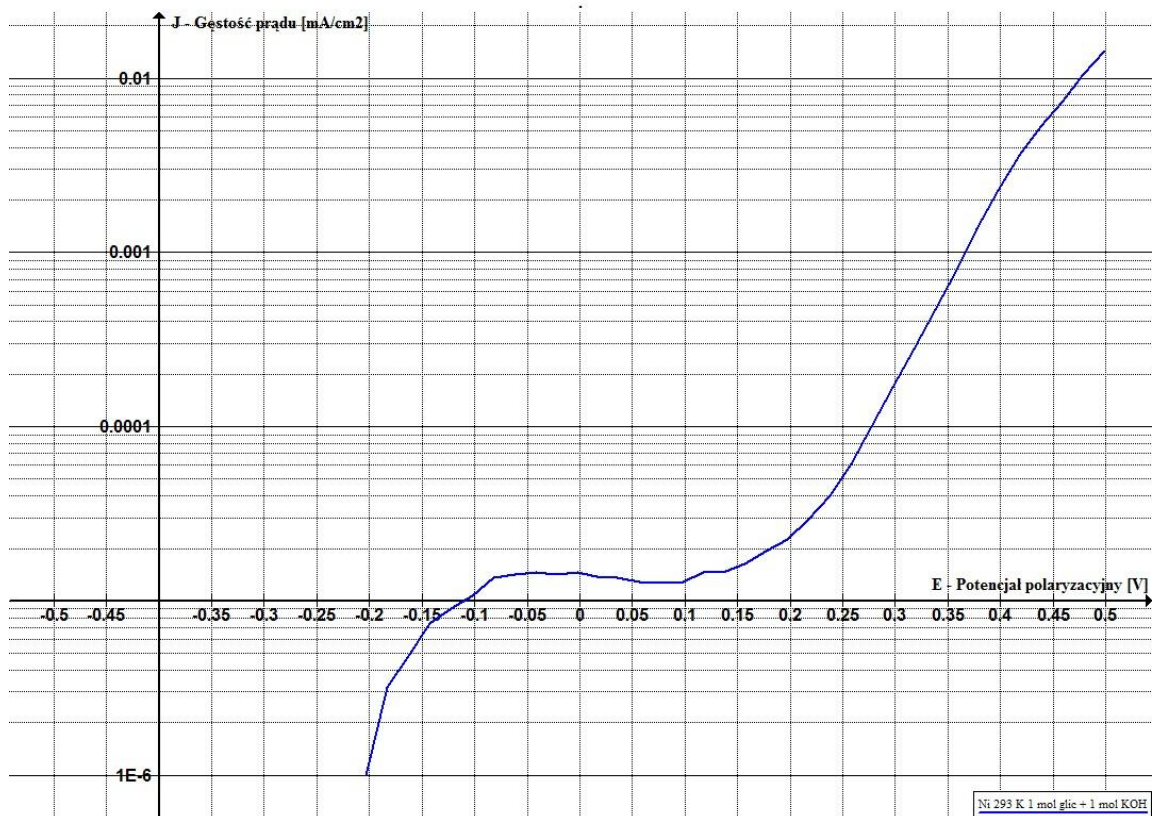


Wykres 16 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.

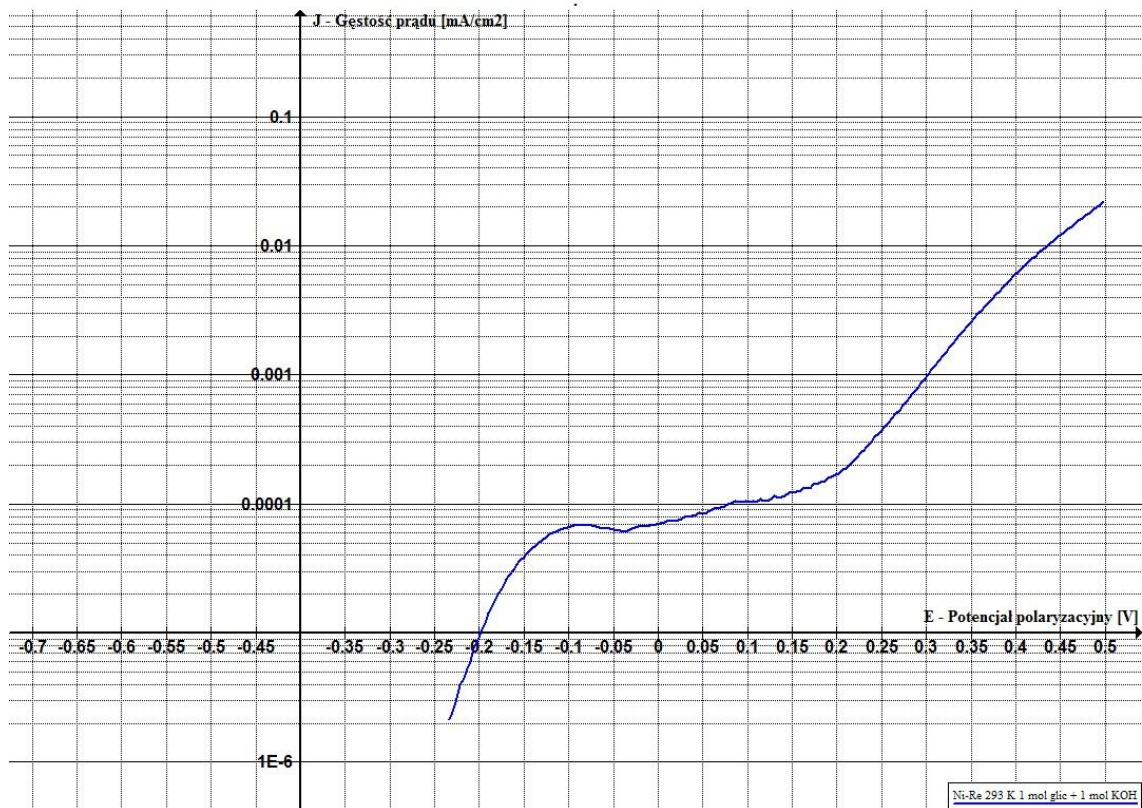


Wykres 17 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

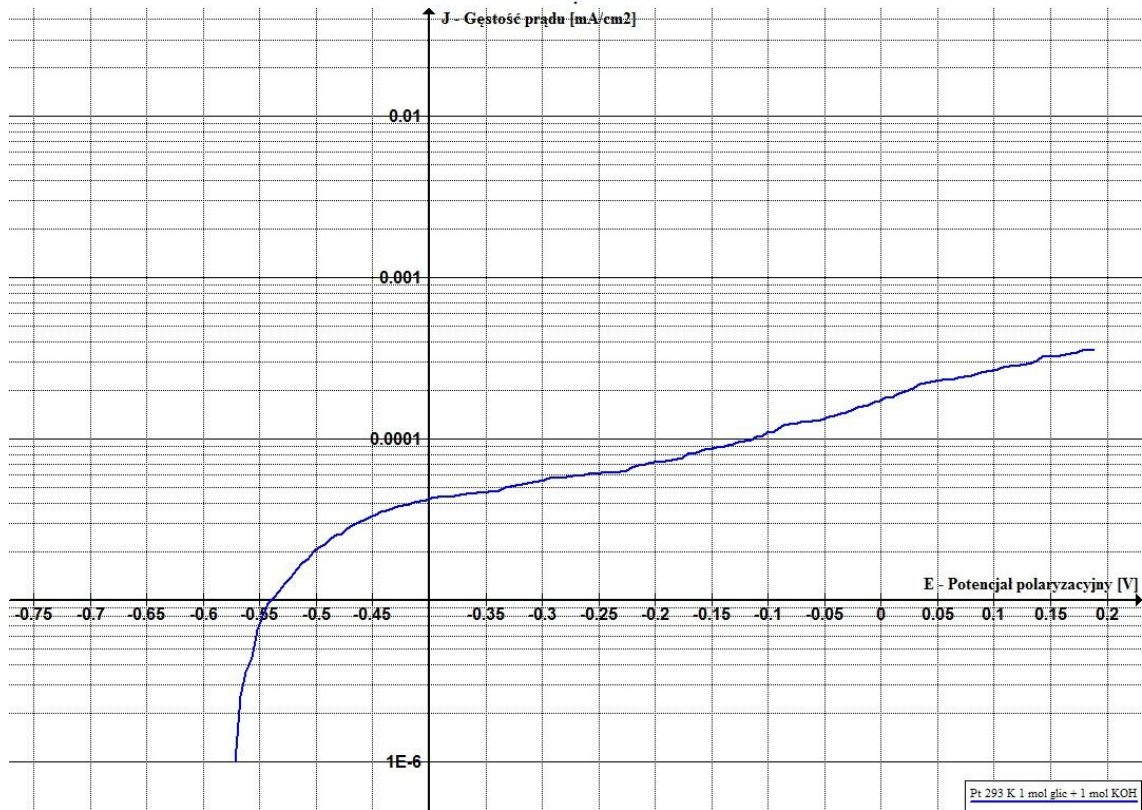


Wykres 18 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.

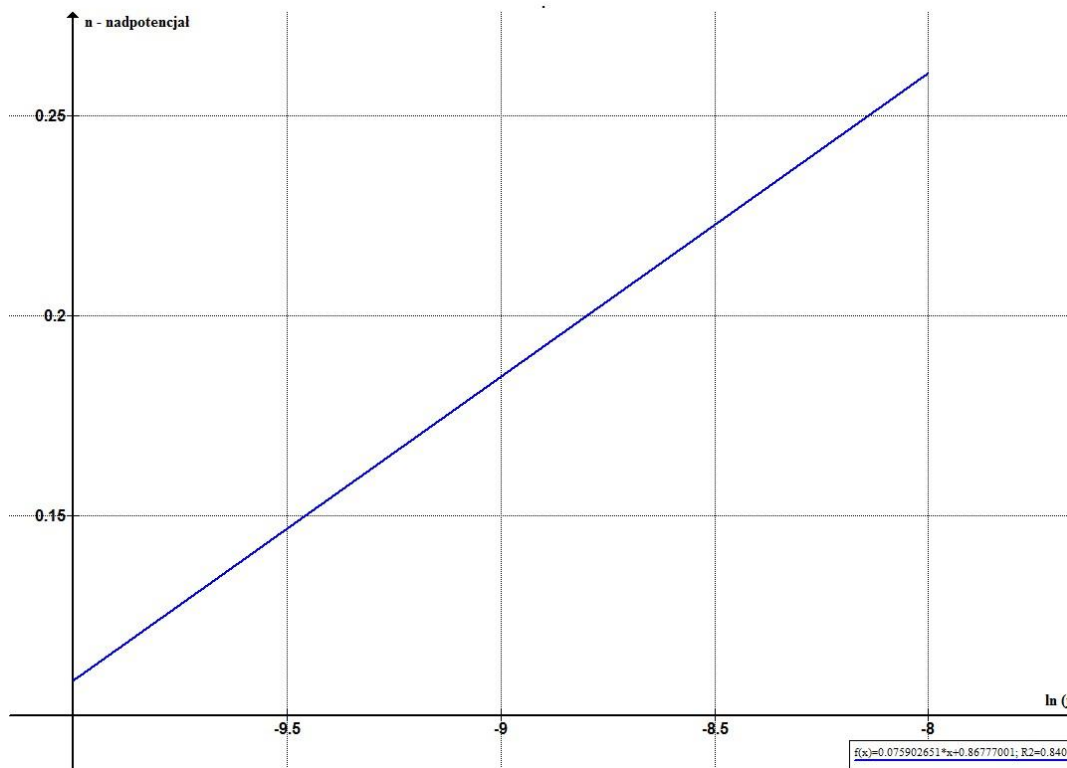


Wykres 19 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

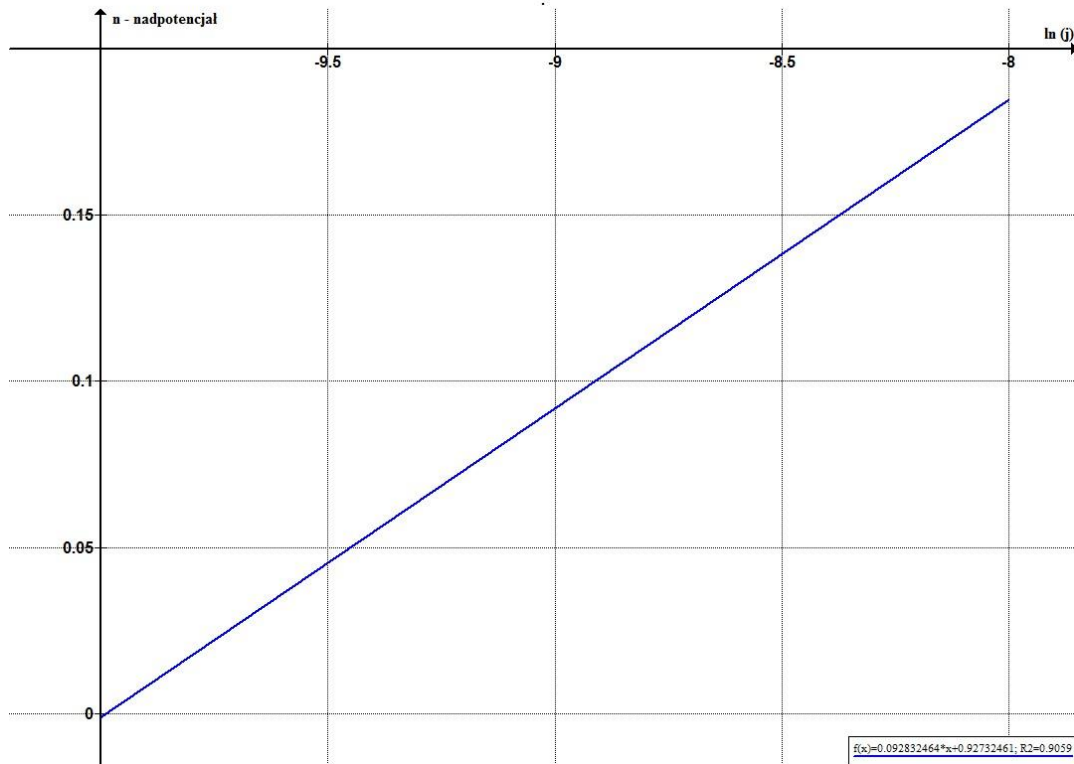


Wykres 20 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektroustleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

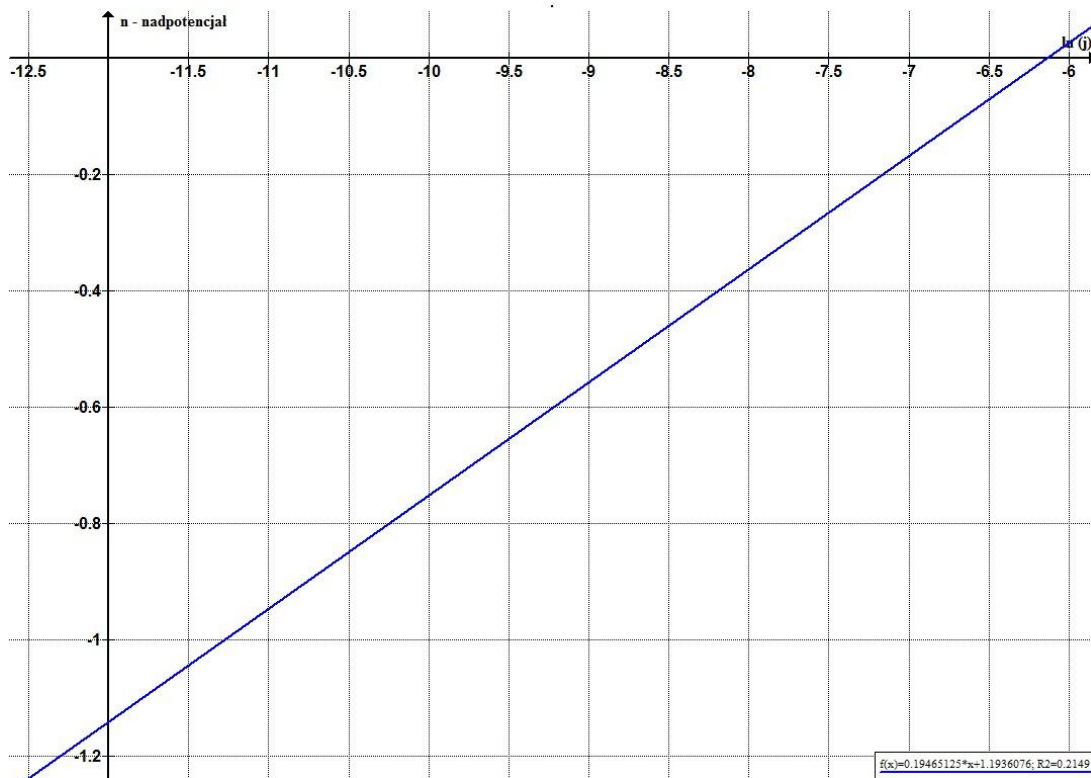


Wykres 21 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

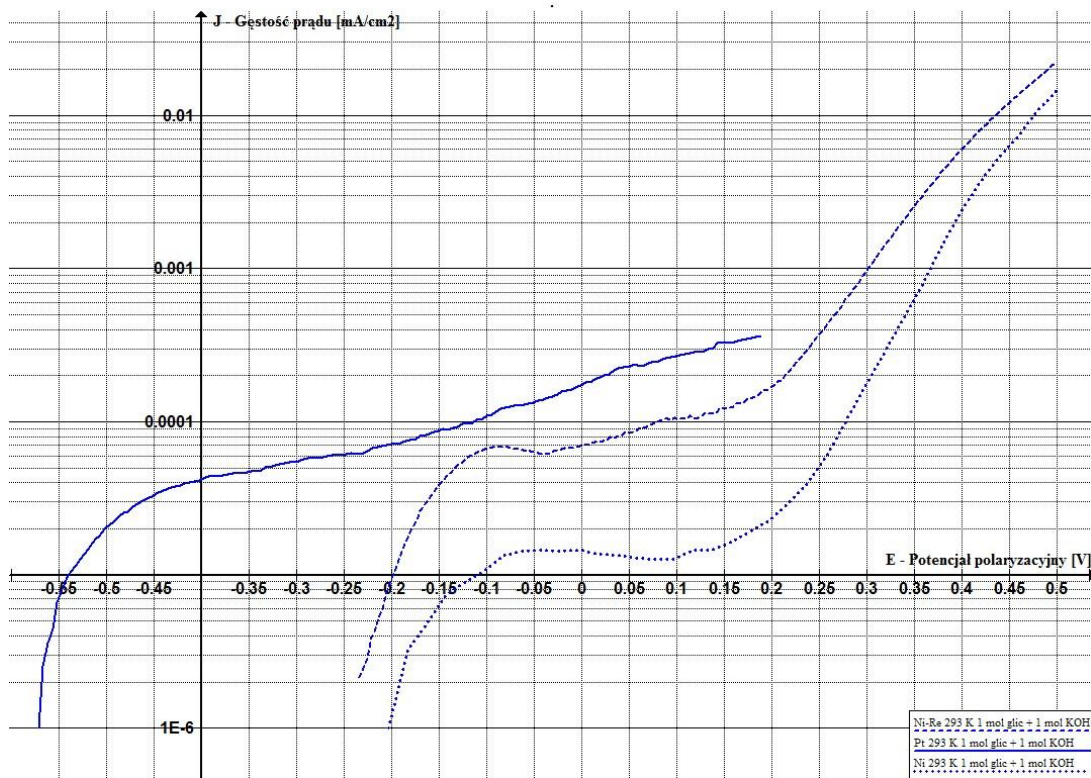


Wykres 22 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

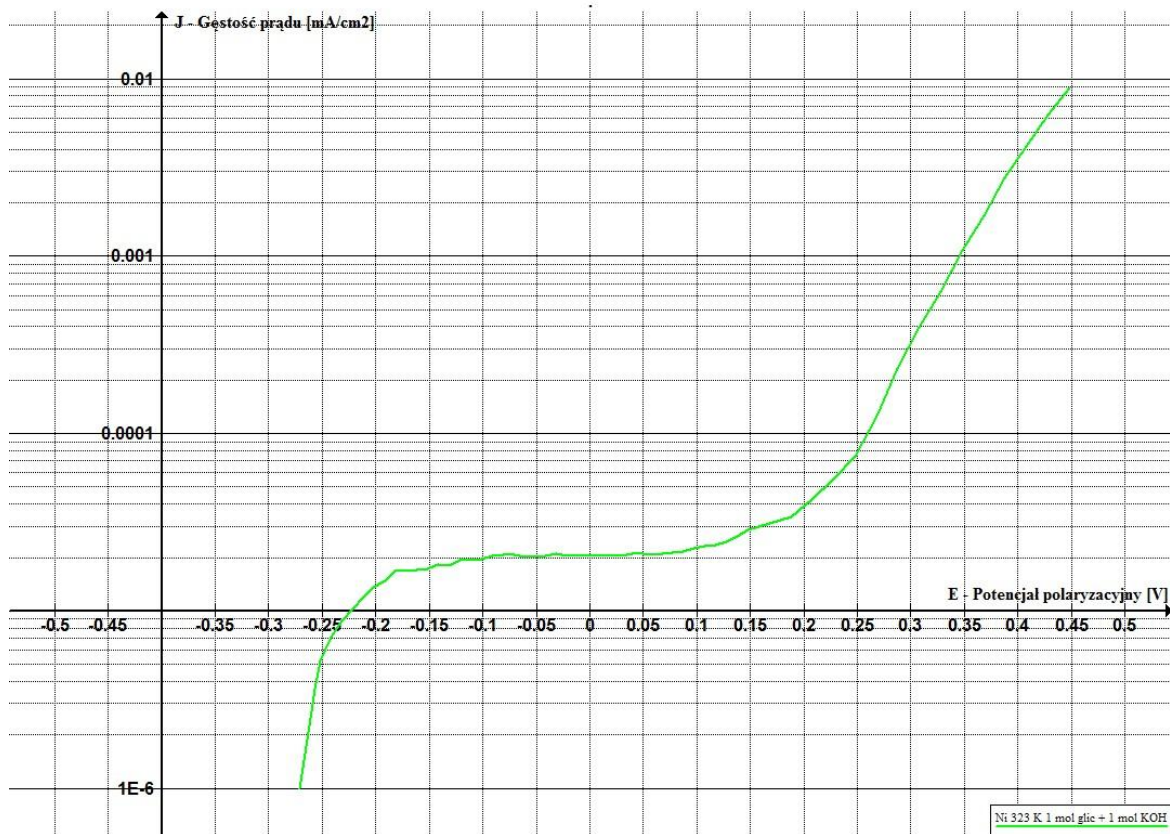


Wykres 23 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

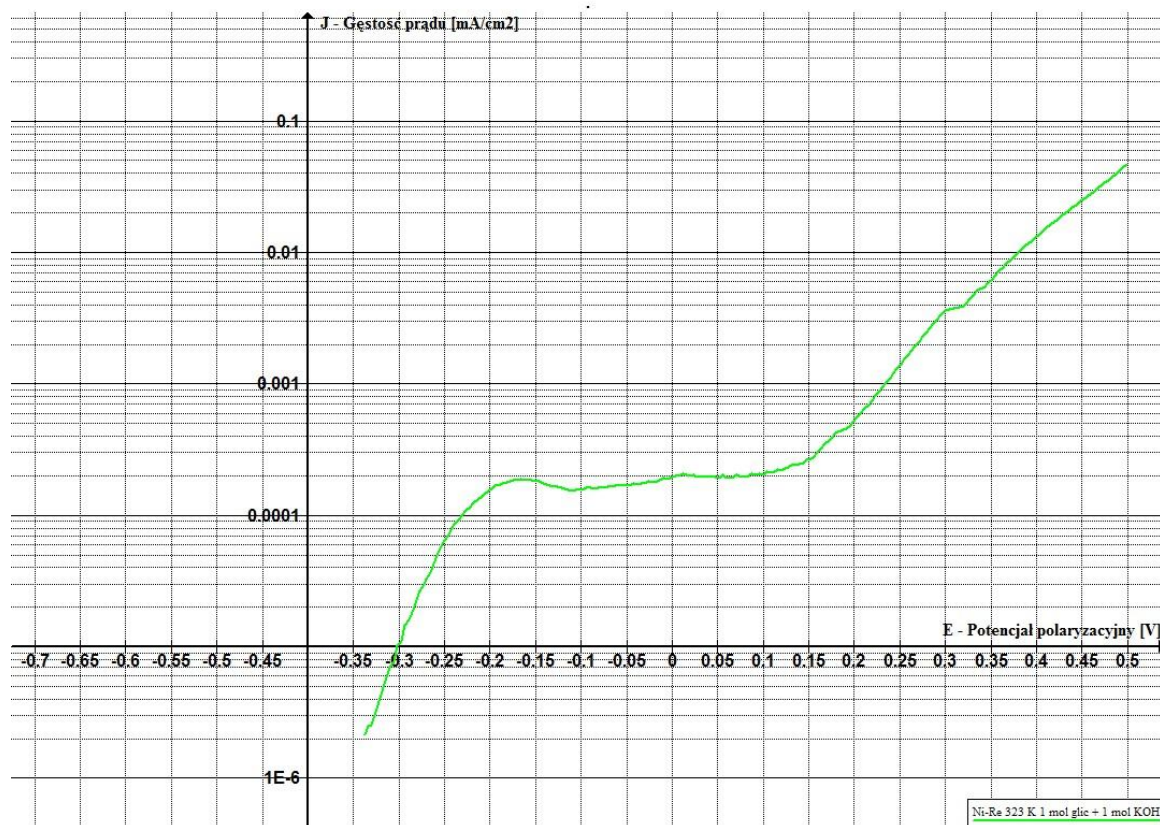


Wykres 24 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

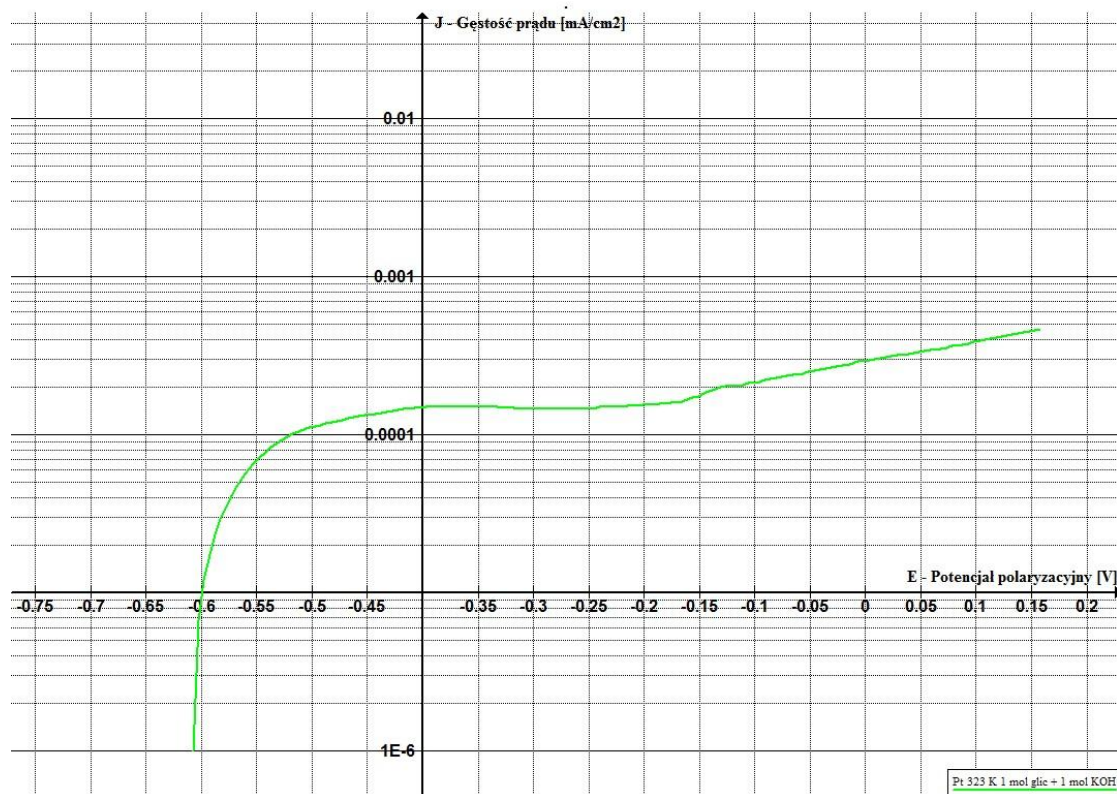


Wykres 25 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krosniewice, temp 323K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

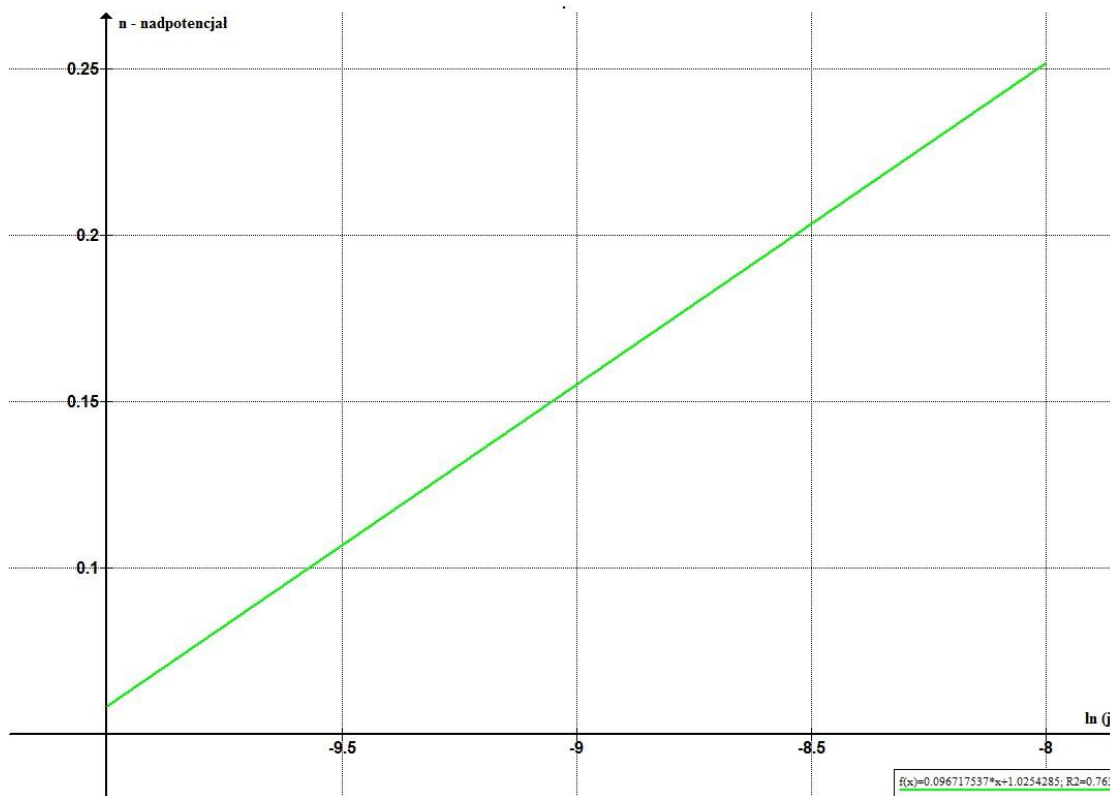


Wykres 26 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

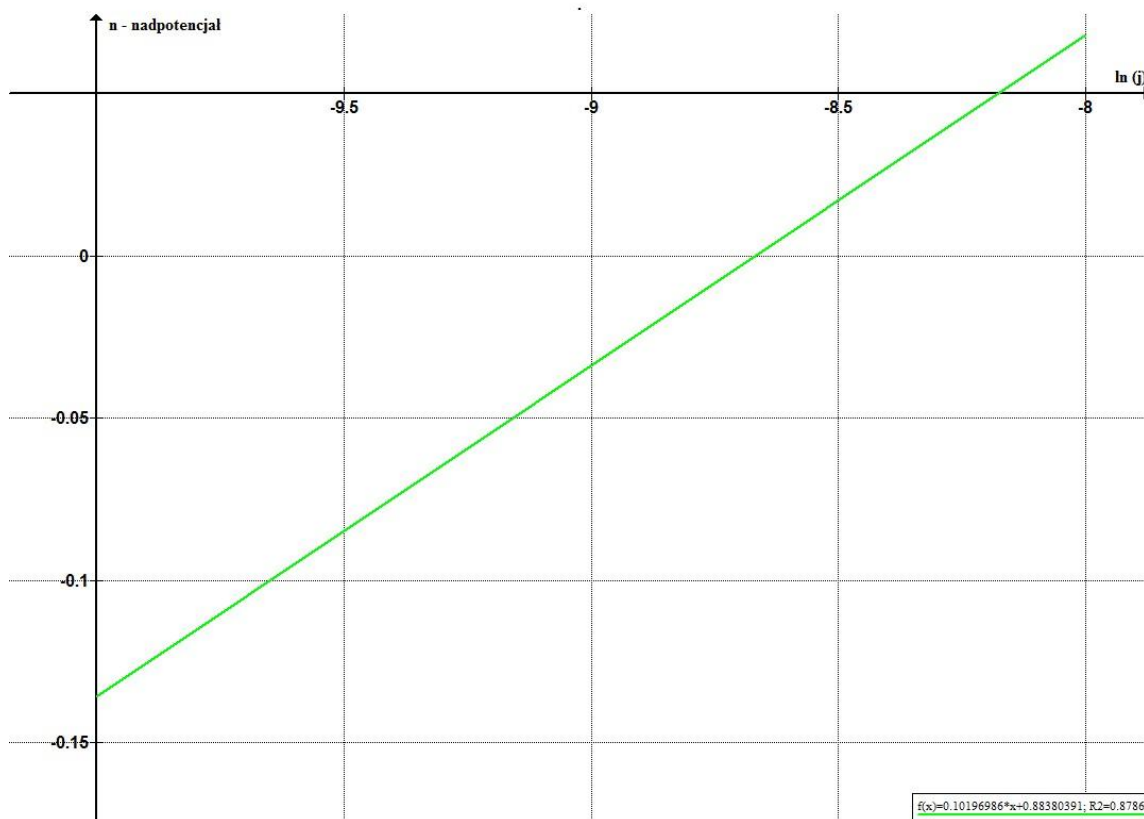


Wykres 27 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 323K katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

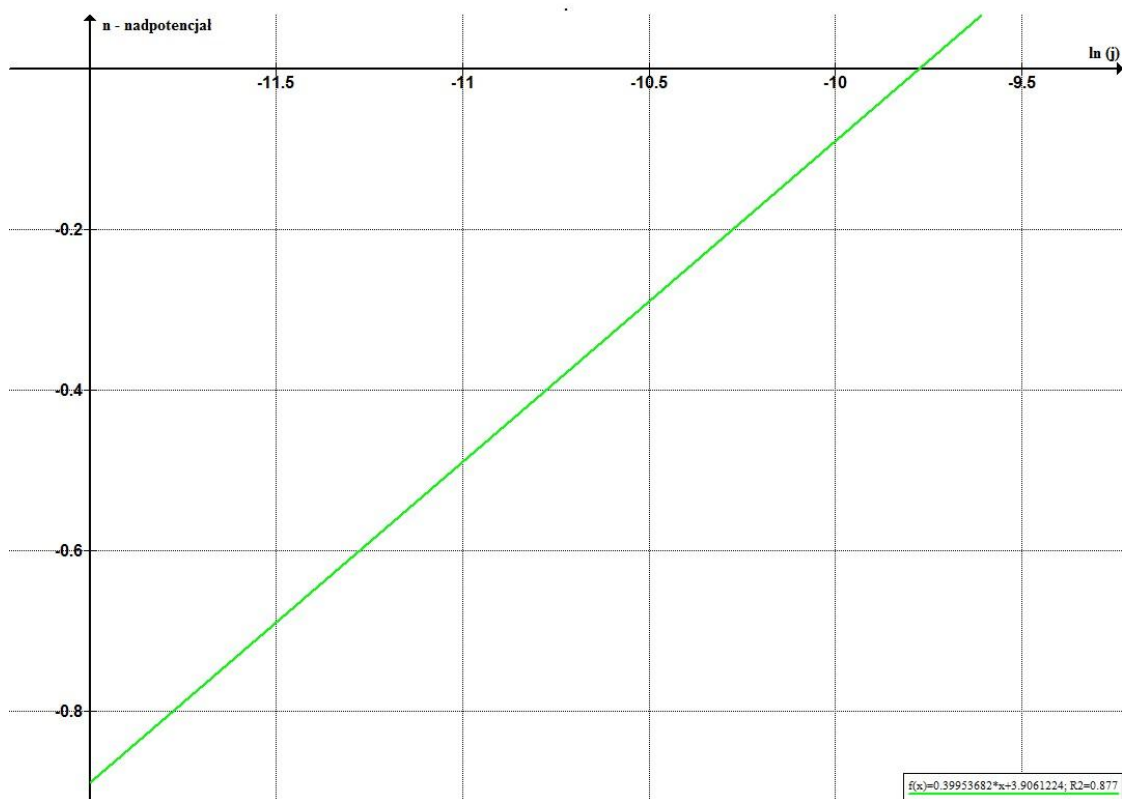


Wykres 28 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.

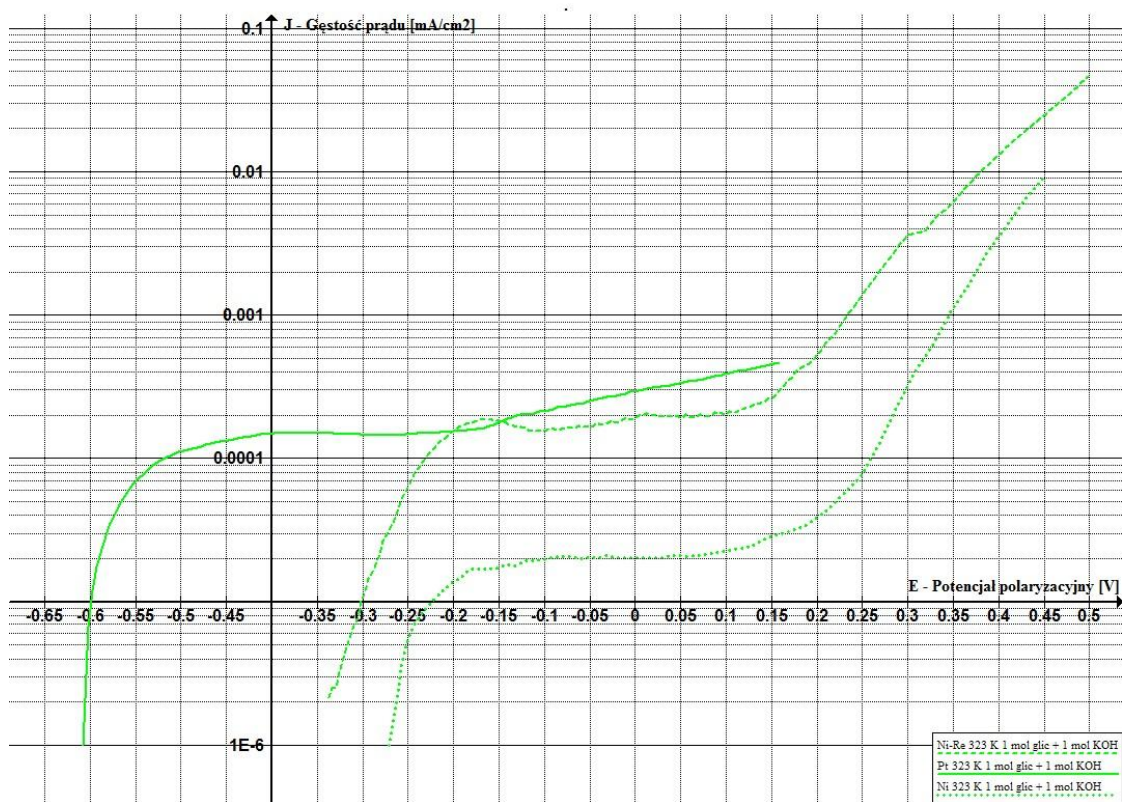


Wykres 29 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

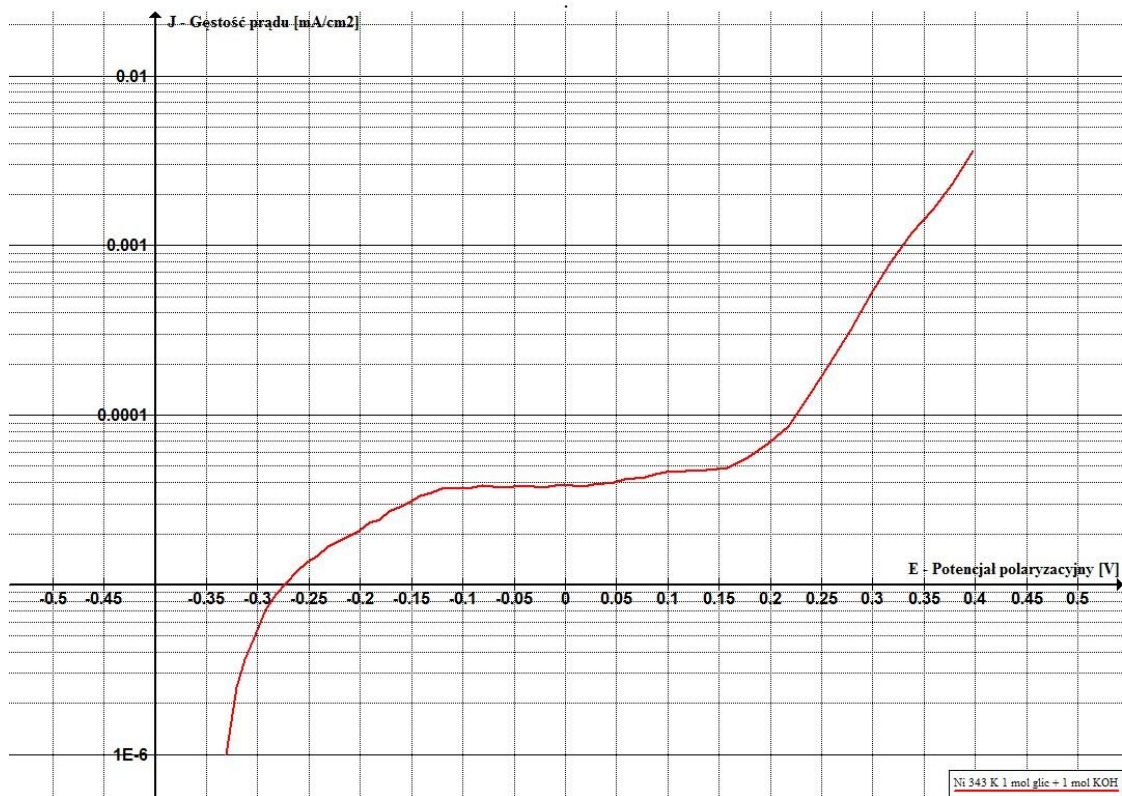


Wykres 30 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krosniewice, temp. 323K, katalizator Pt.

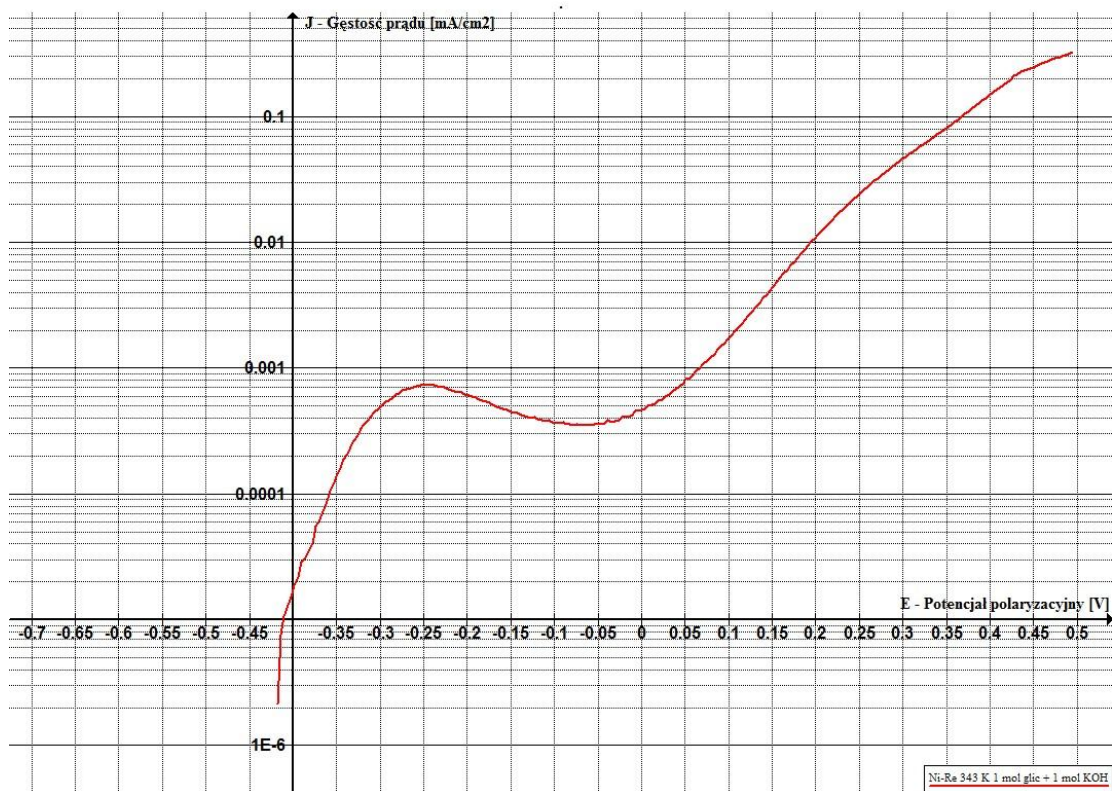


Wykres 31 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotlenienia glicerolu. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

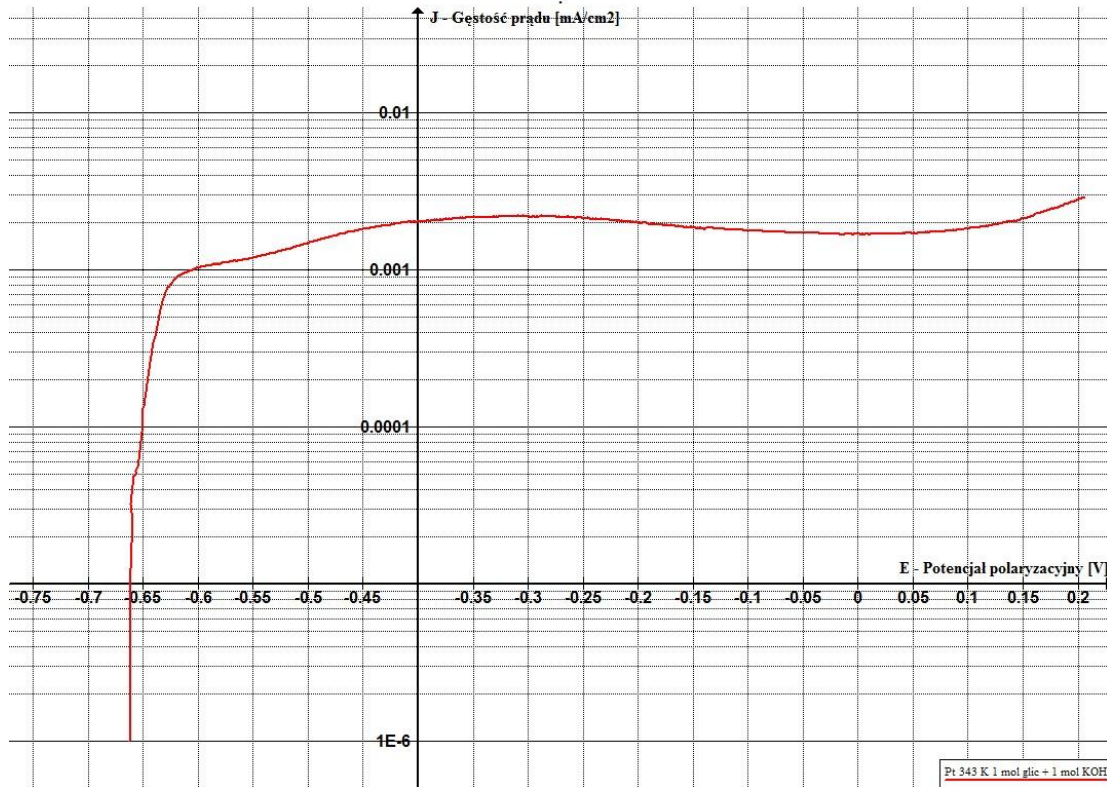


Wykres 32 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.

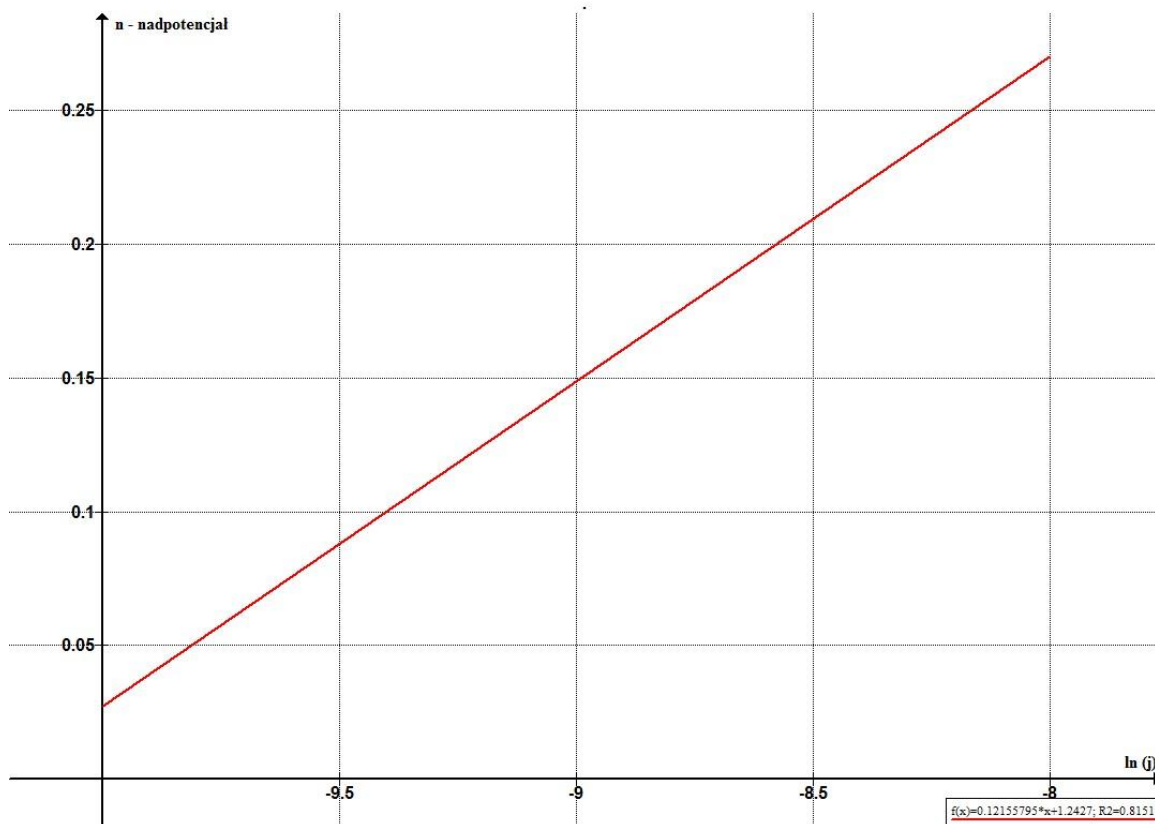


Wykres 33 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

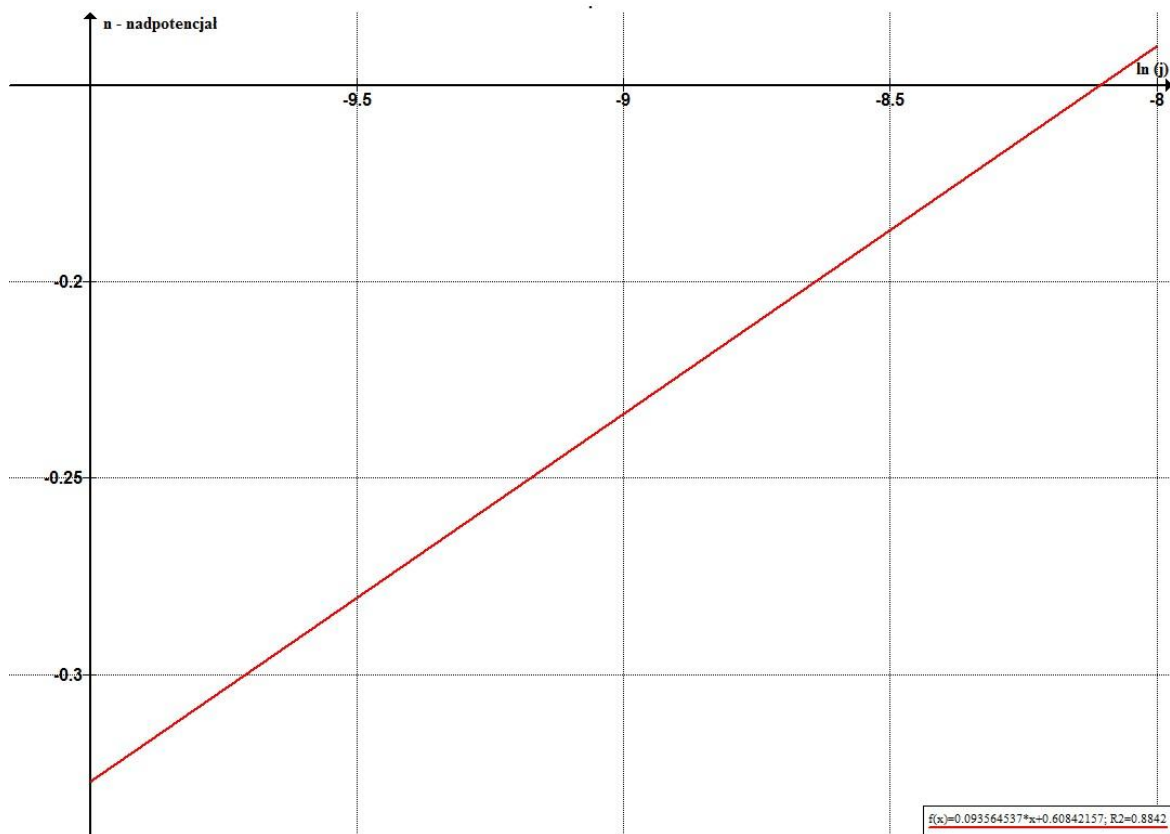


Wykres 34 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

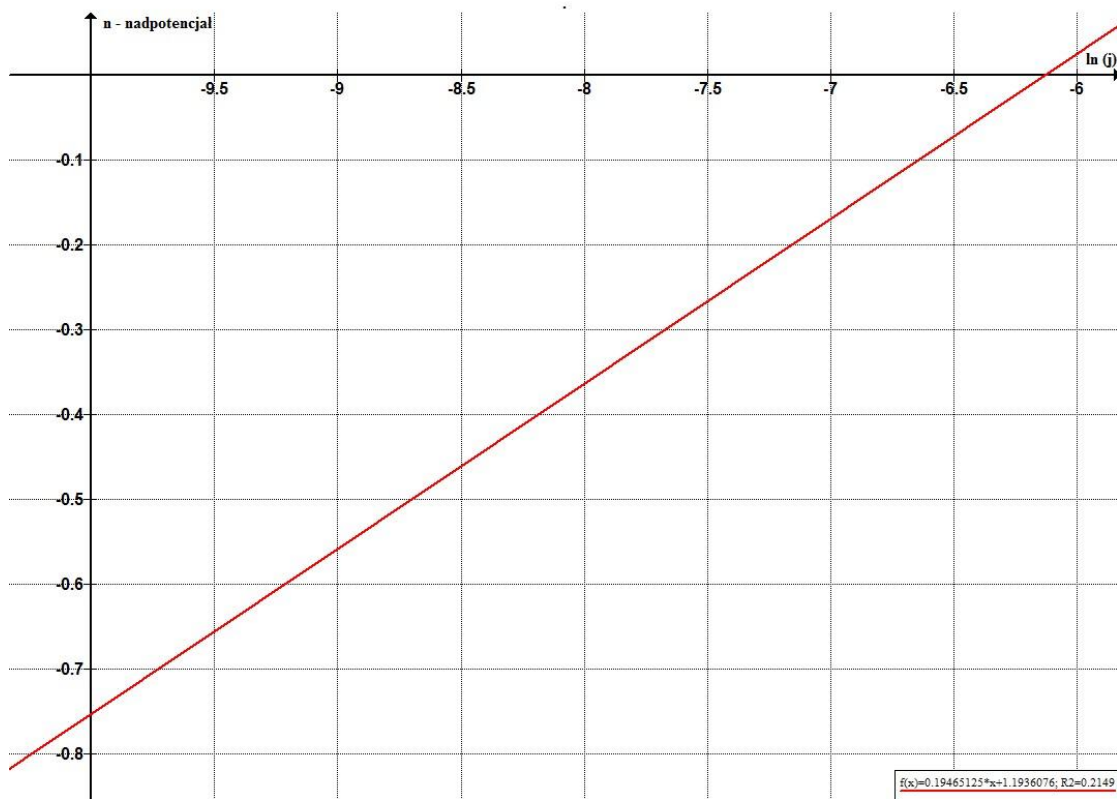


Wykres 35 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

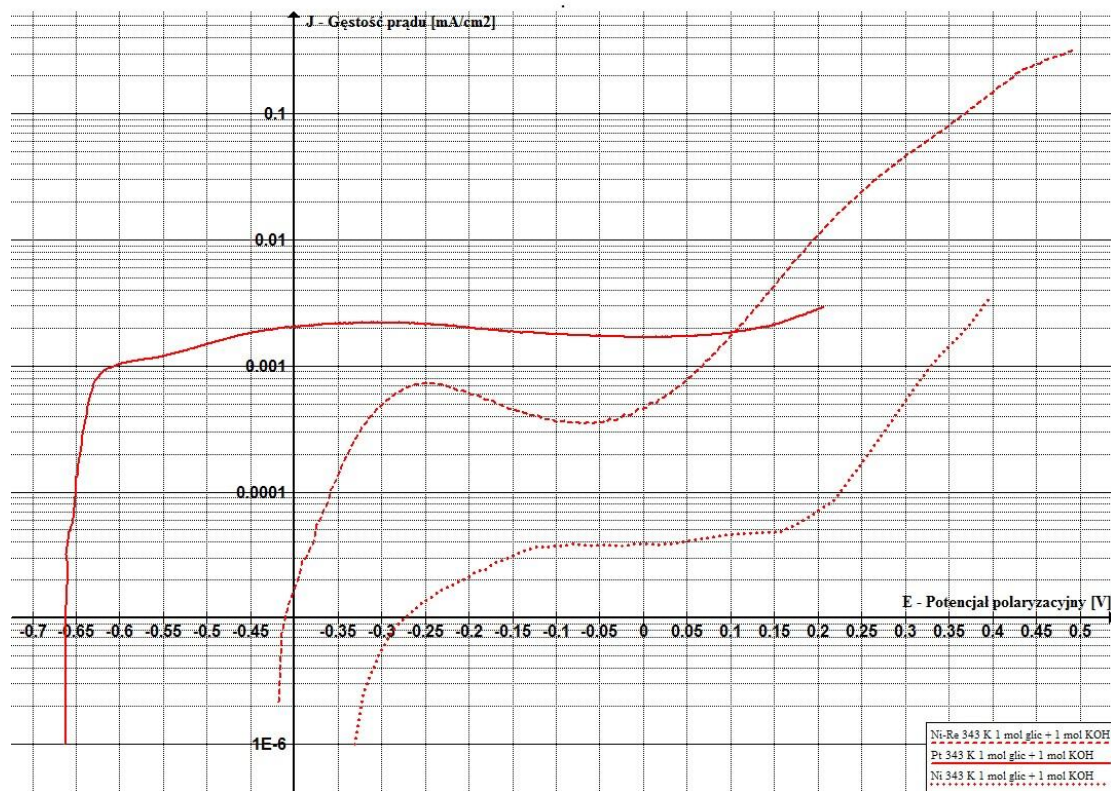


Wykres 36 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

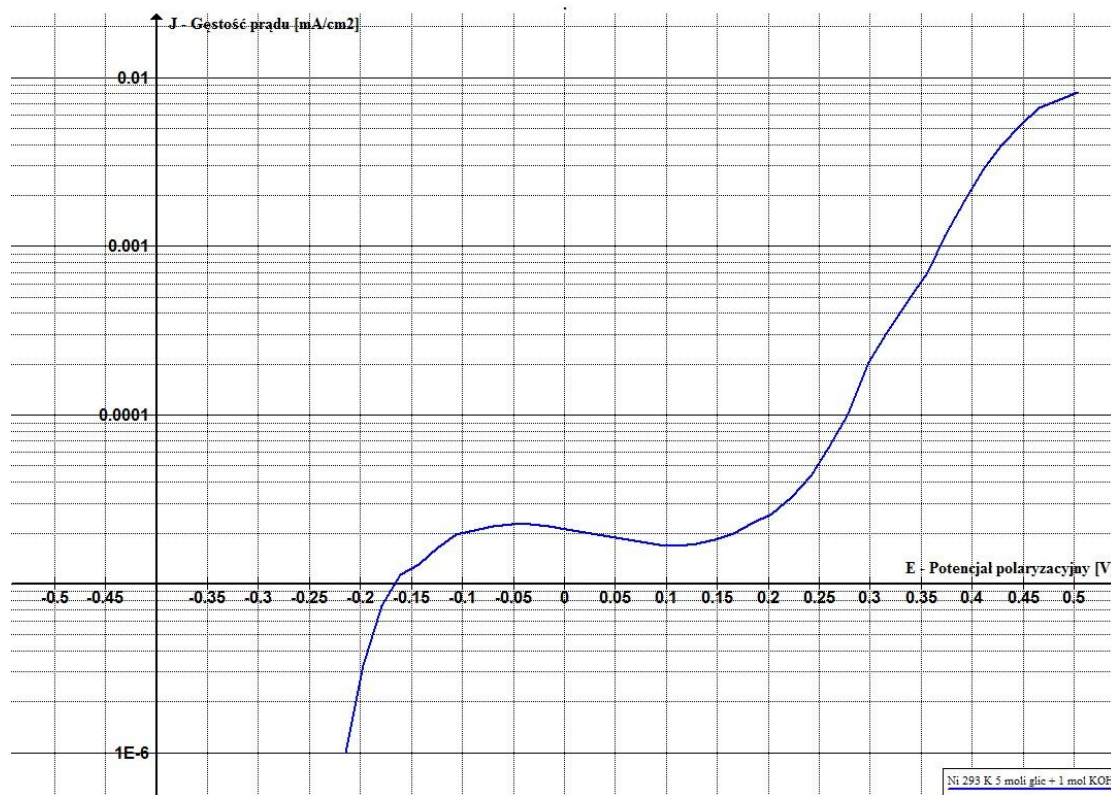


Wykres 37 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

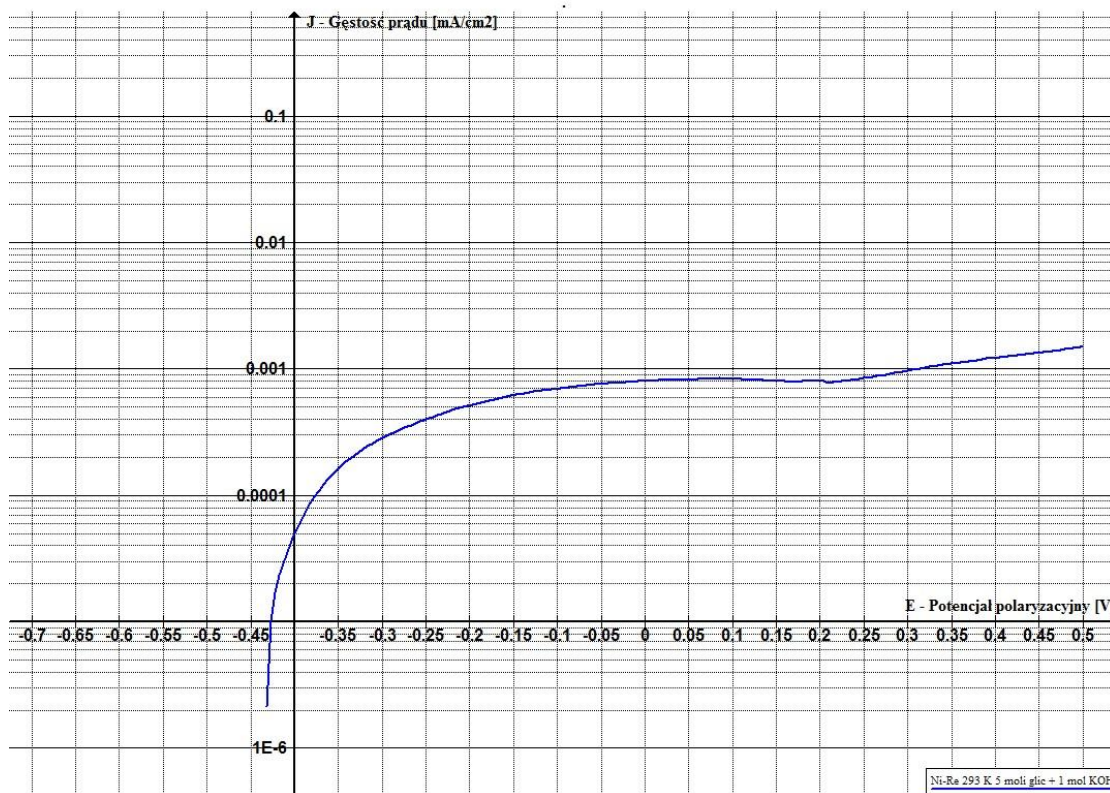


Wykres 38 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

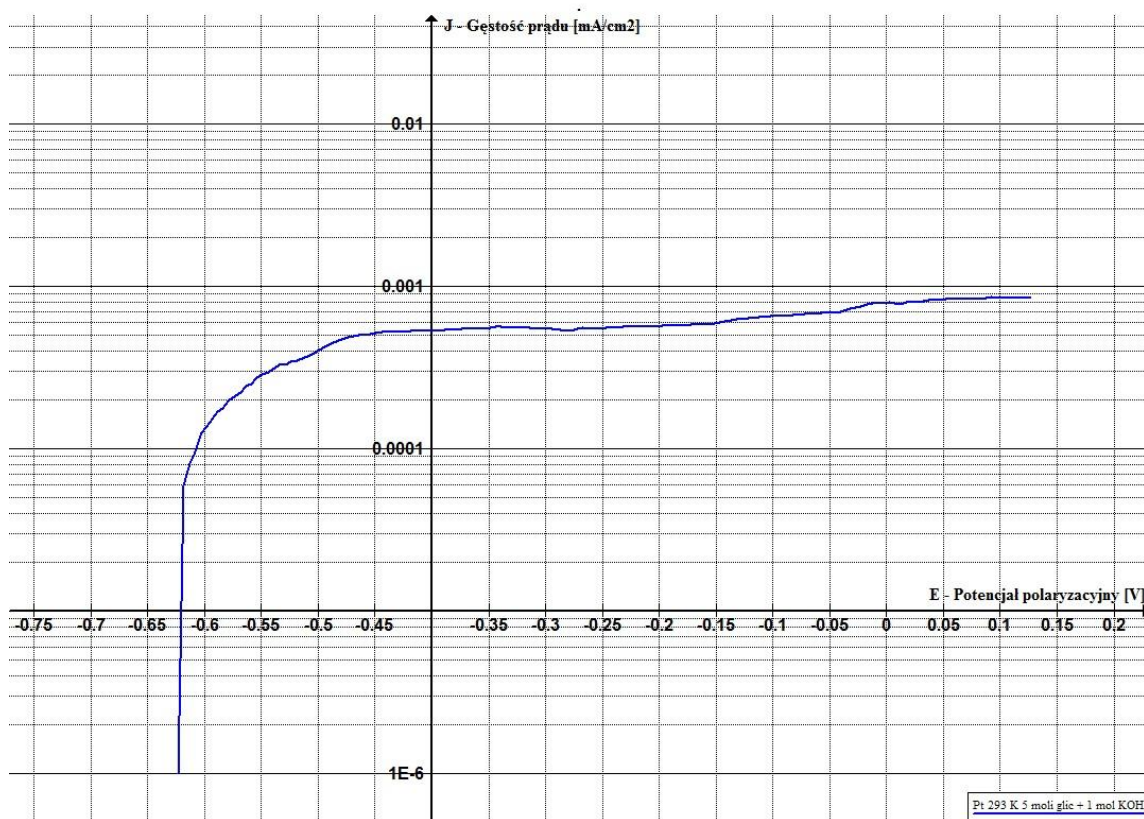


Wykres 39 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

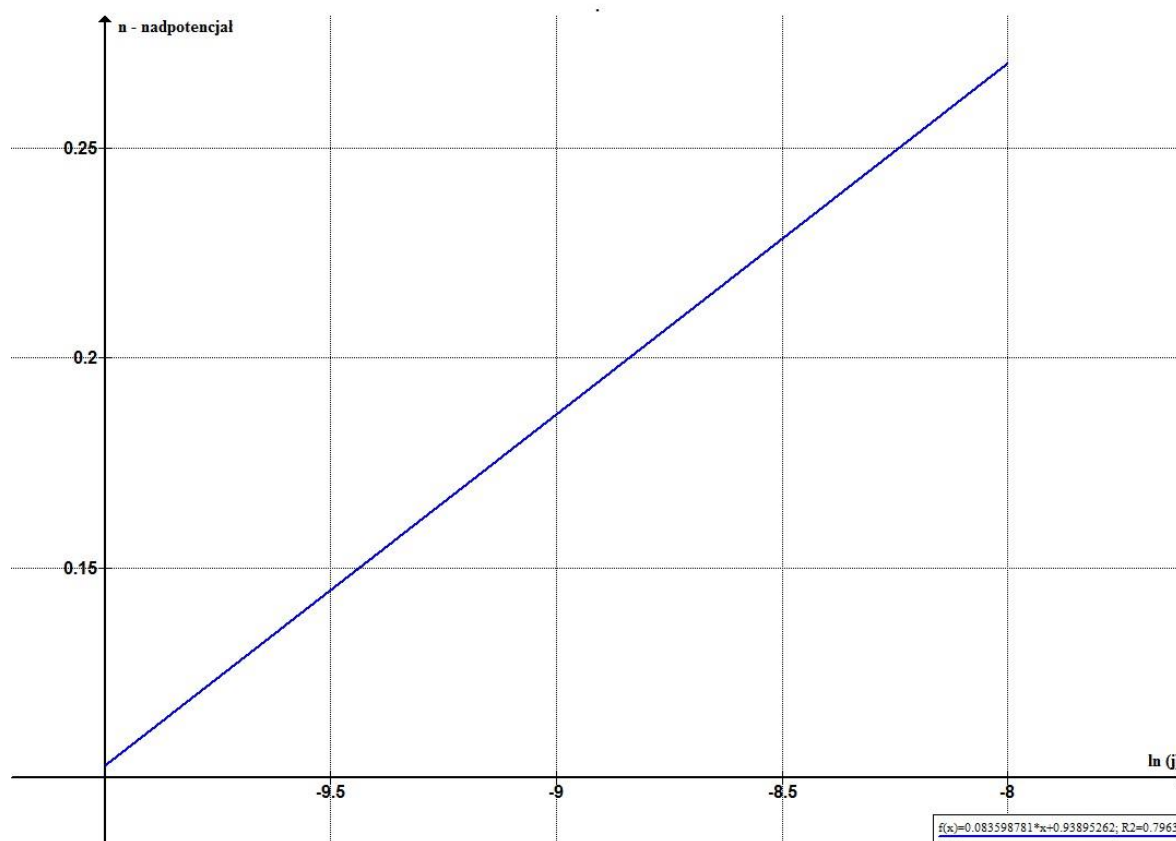


Wykres 40 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

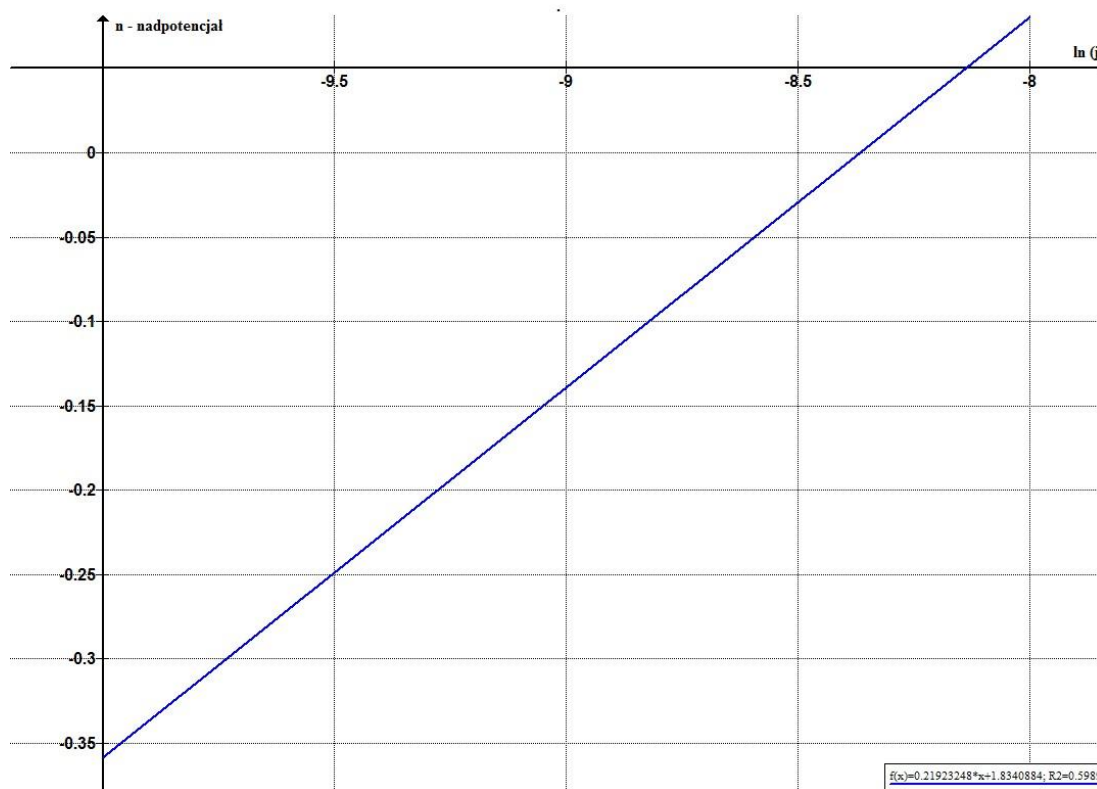


Wykres 41 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

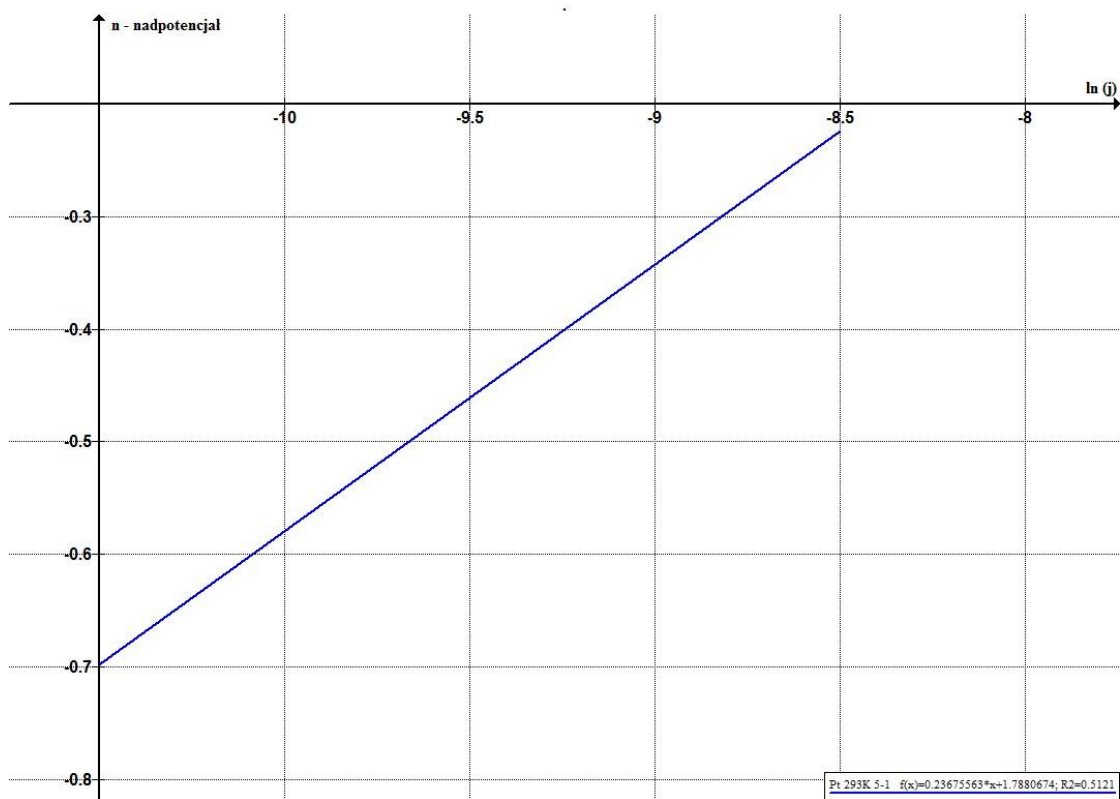


Wykres 42 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.

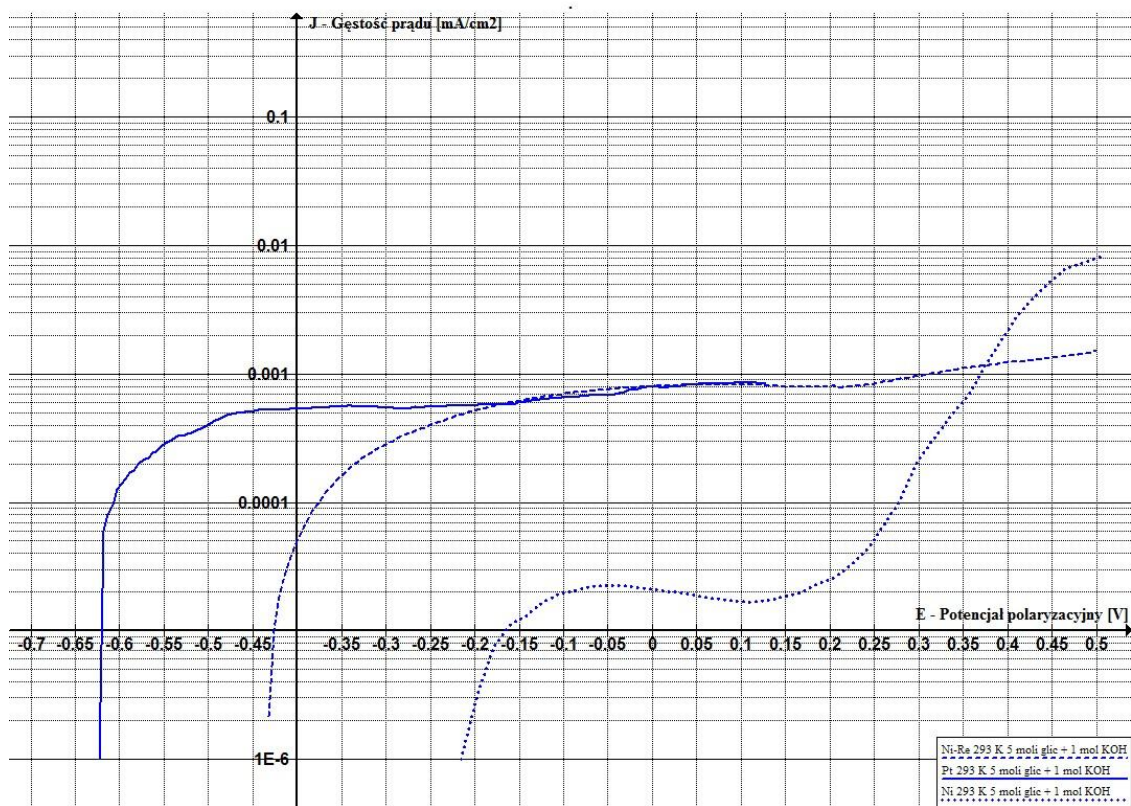


Wykres 43 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

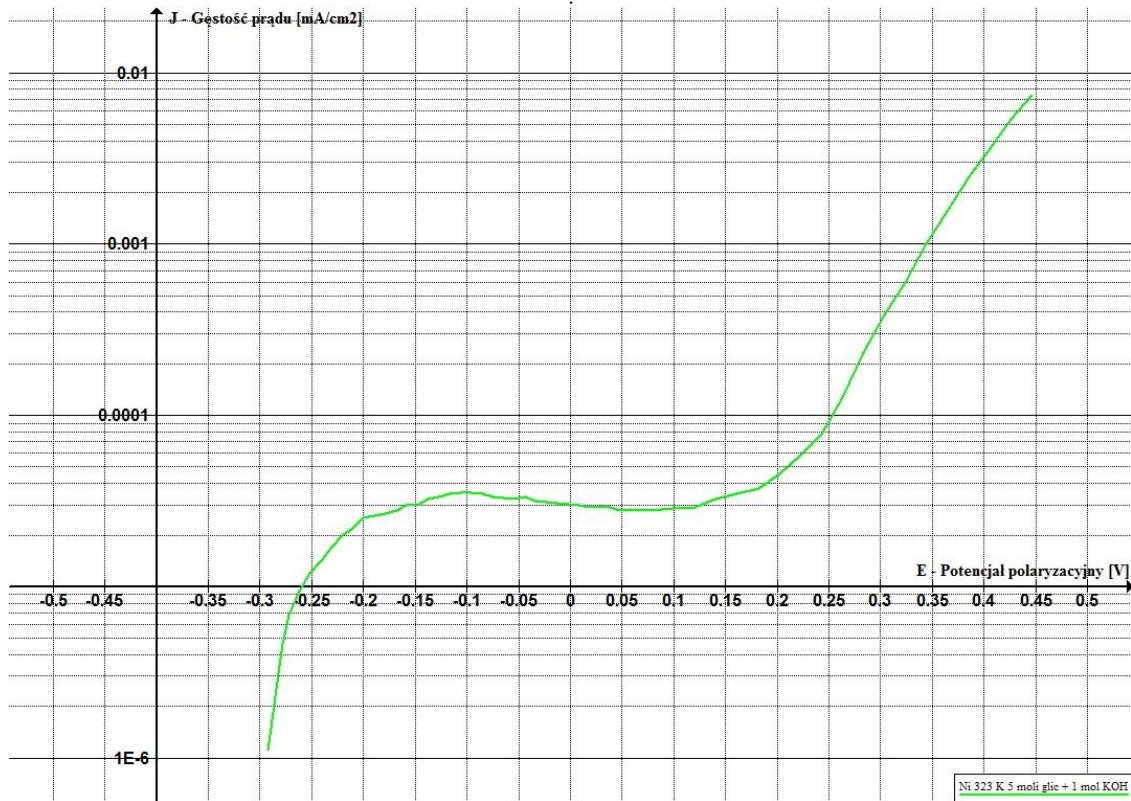


Wykres 44 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

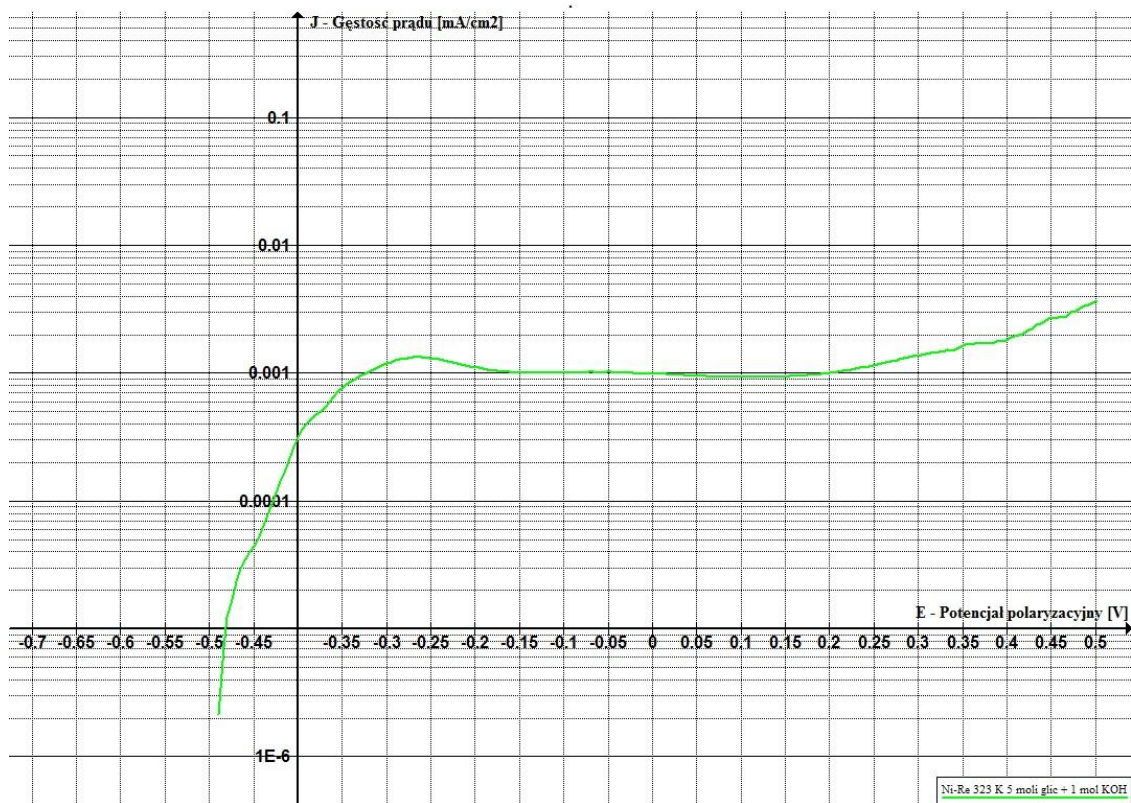


Wykres 45 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

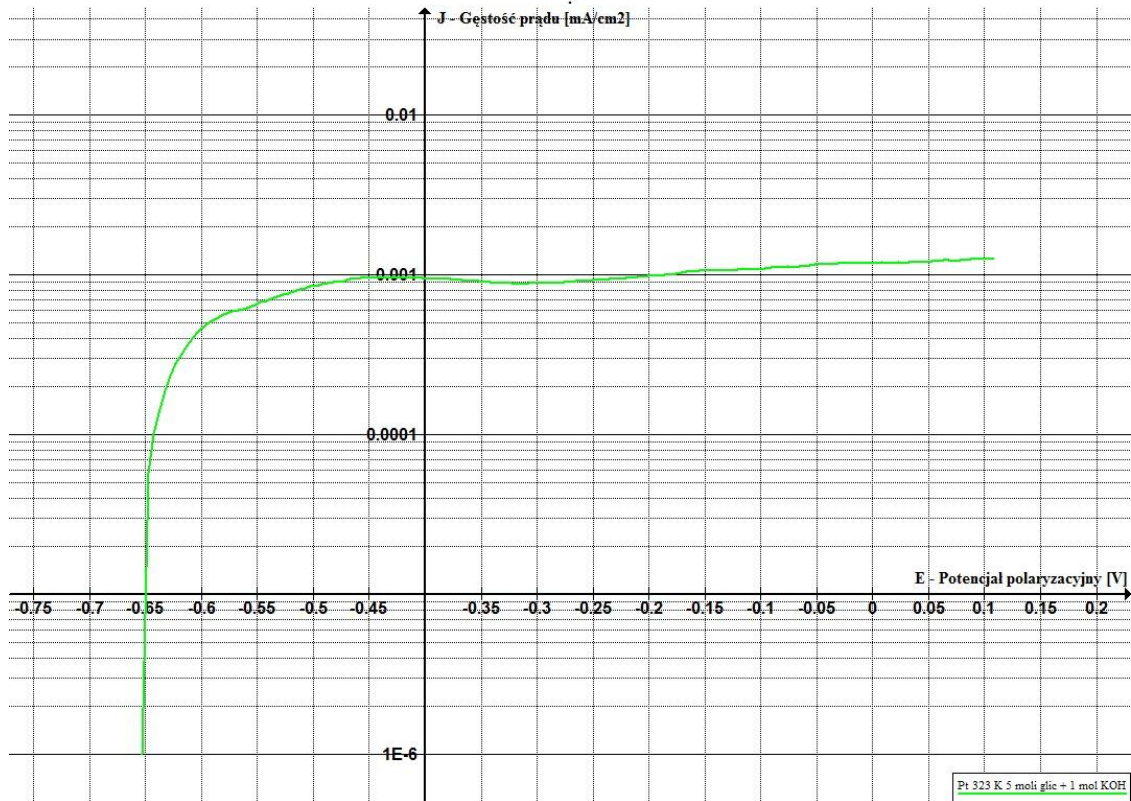


Wykres 46 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.

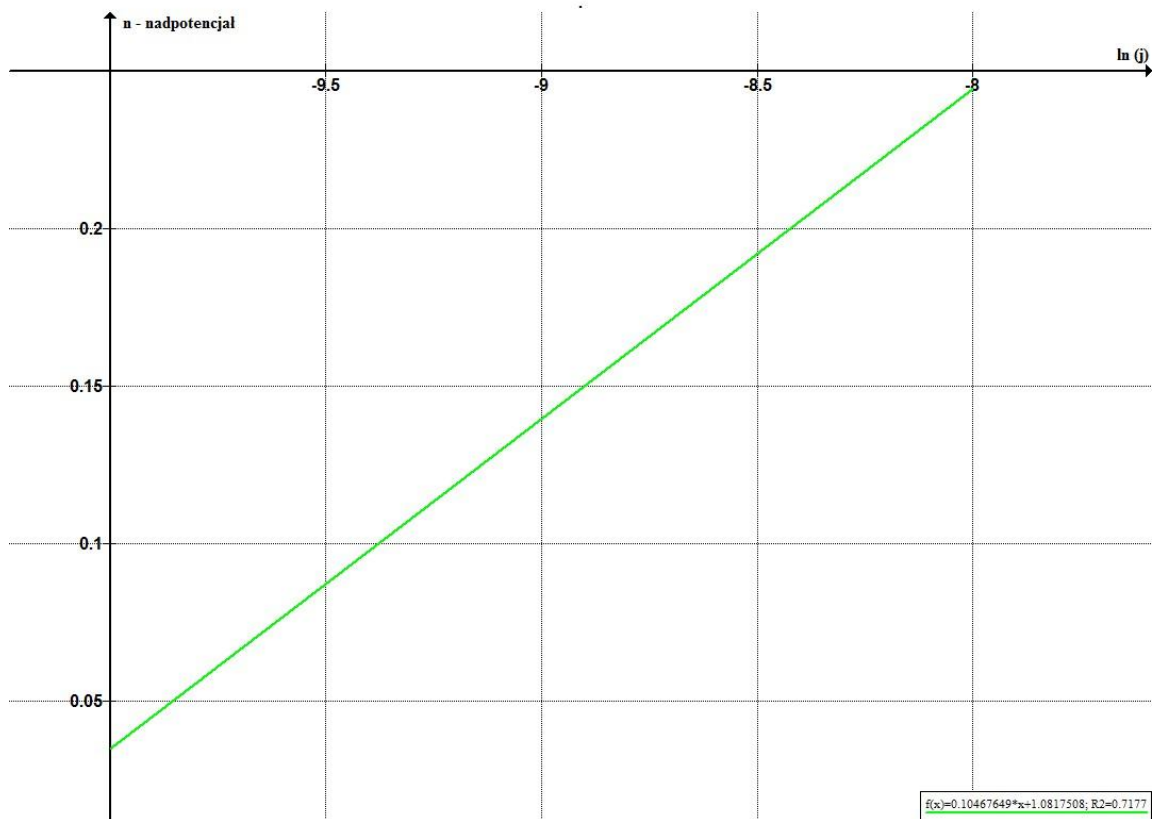


Wykres 47 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

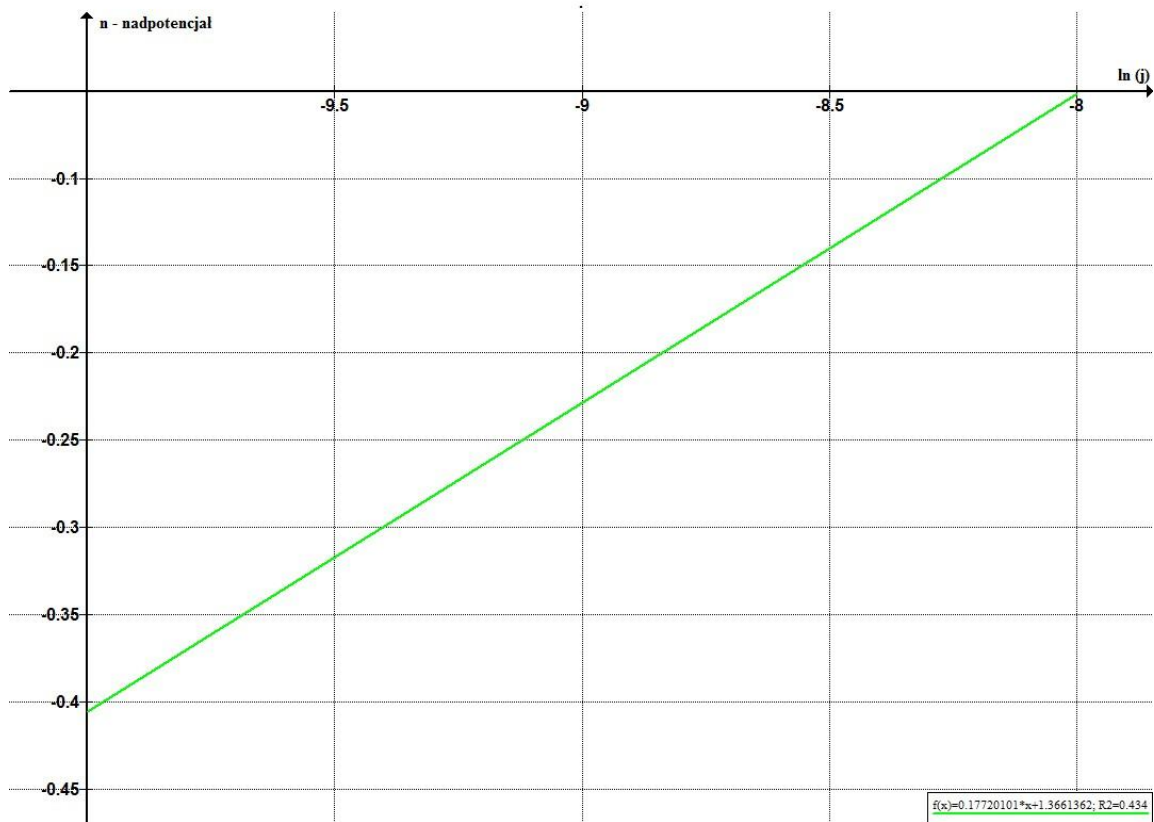


Wykres 48 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrouleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.

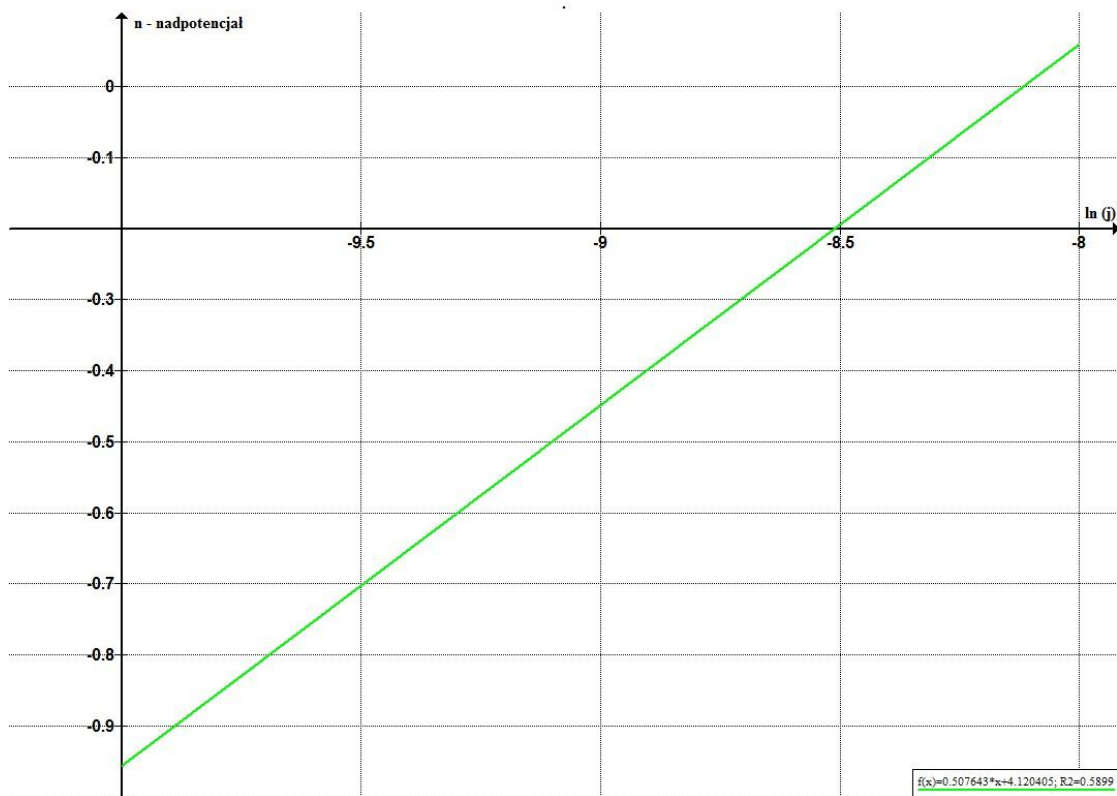


Wykres 49 Prosta Tafela. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

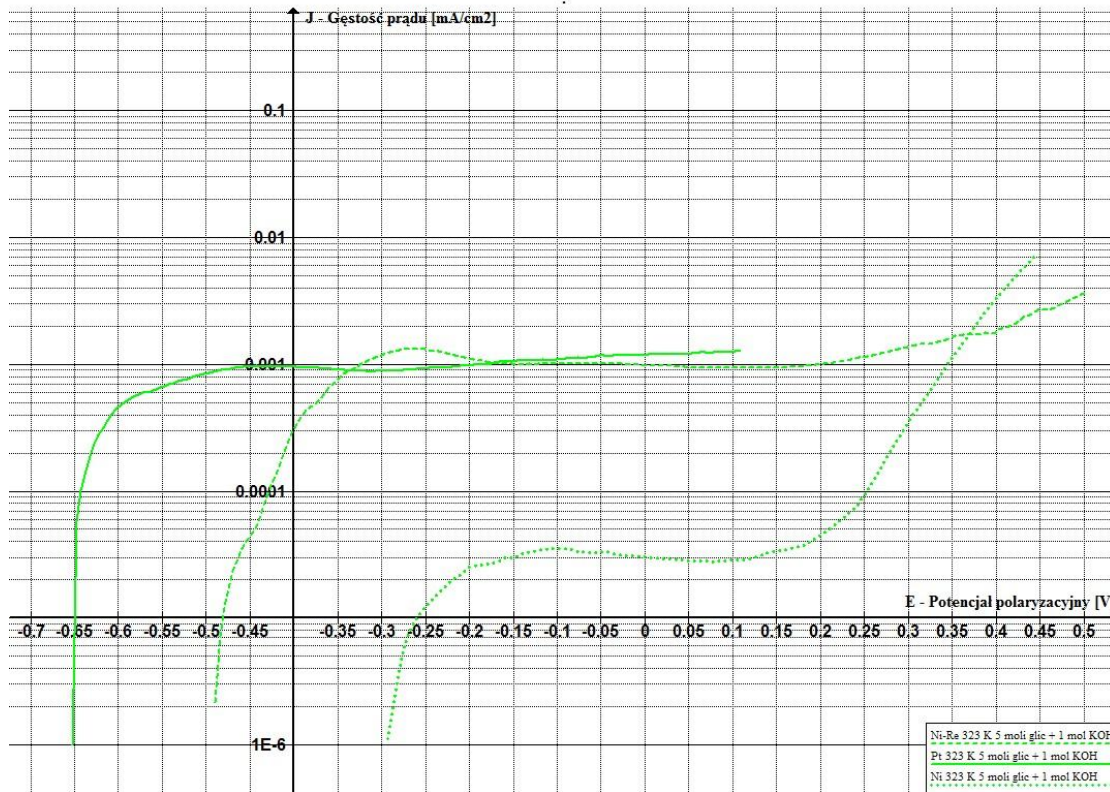


Wykres 50 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

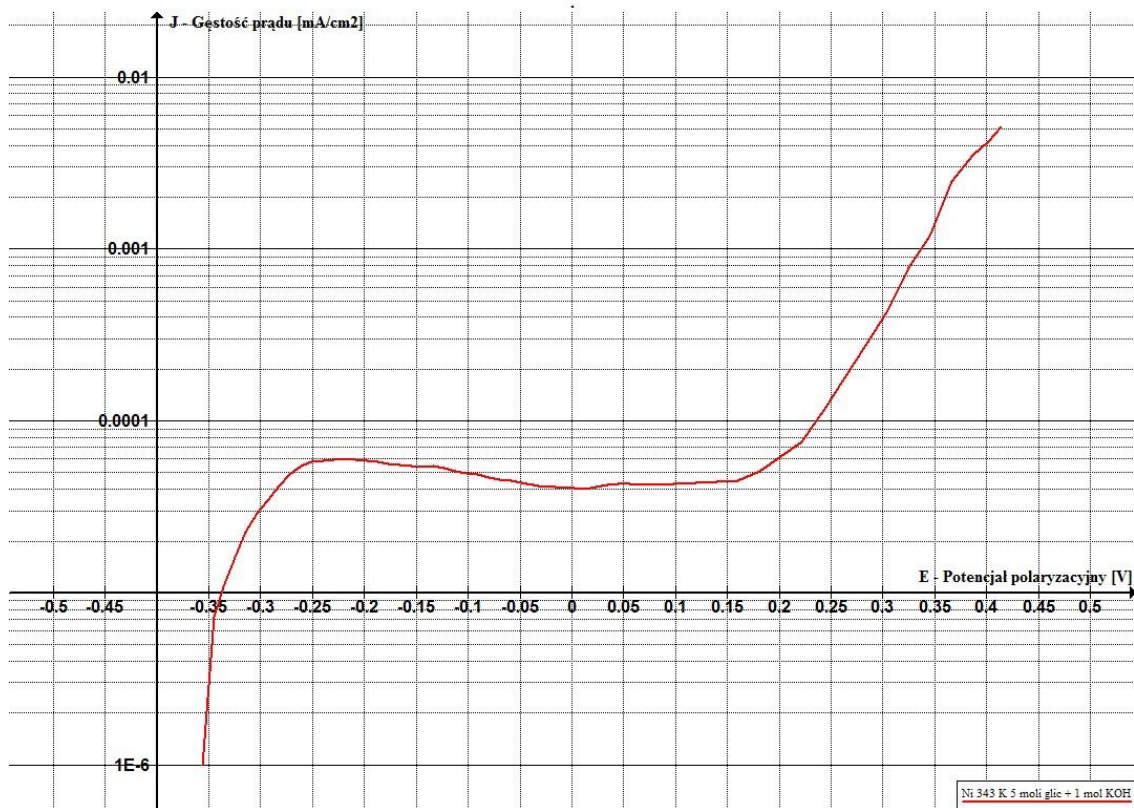


Wykres 51 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

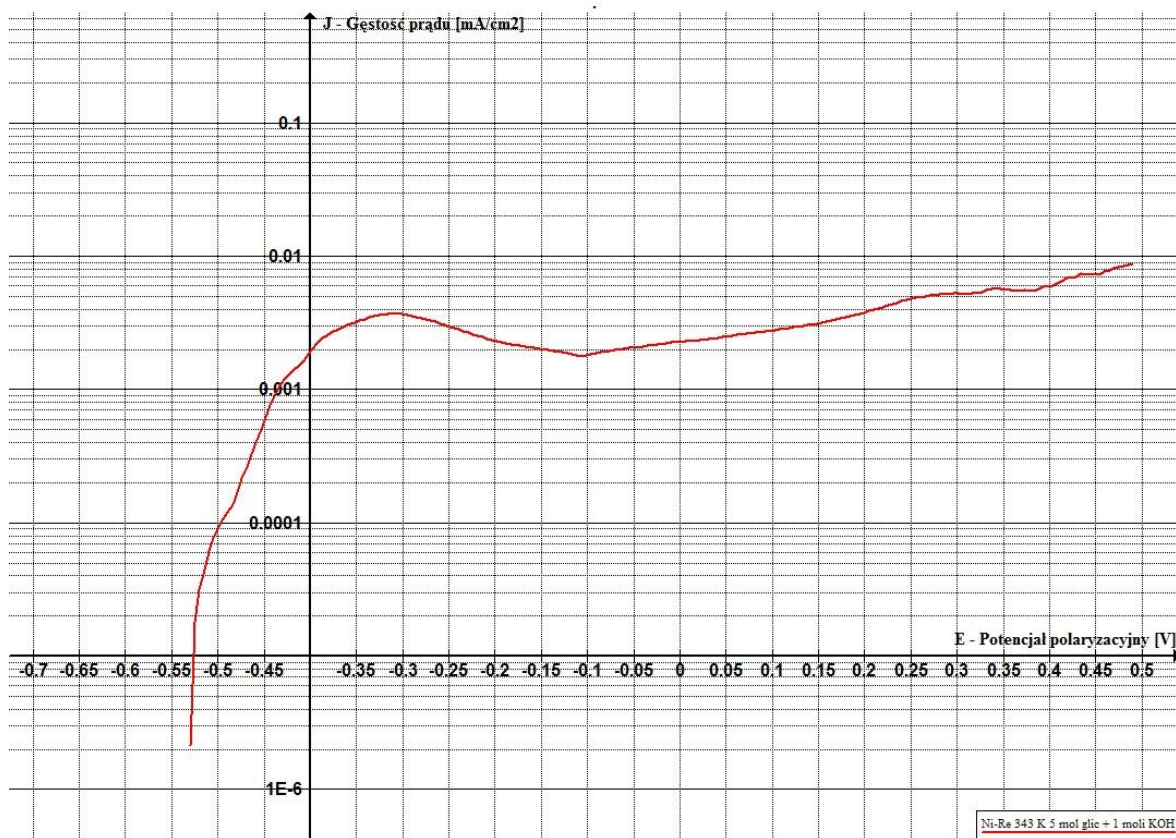


Wykres 52 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

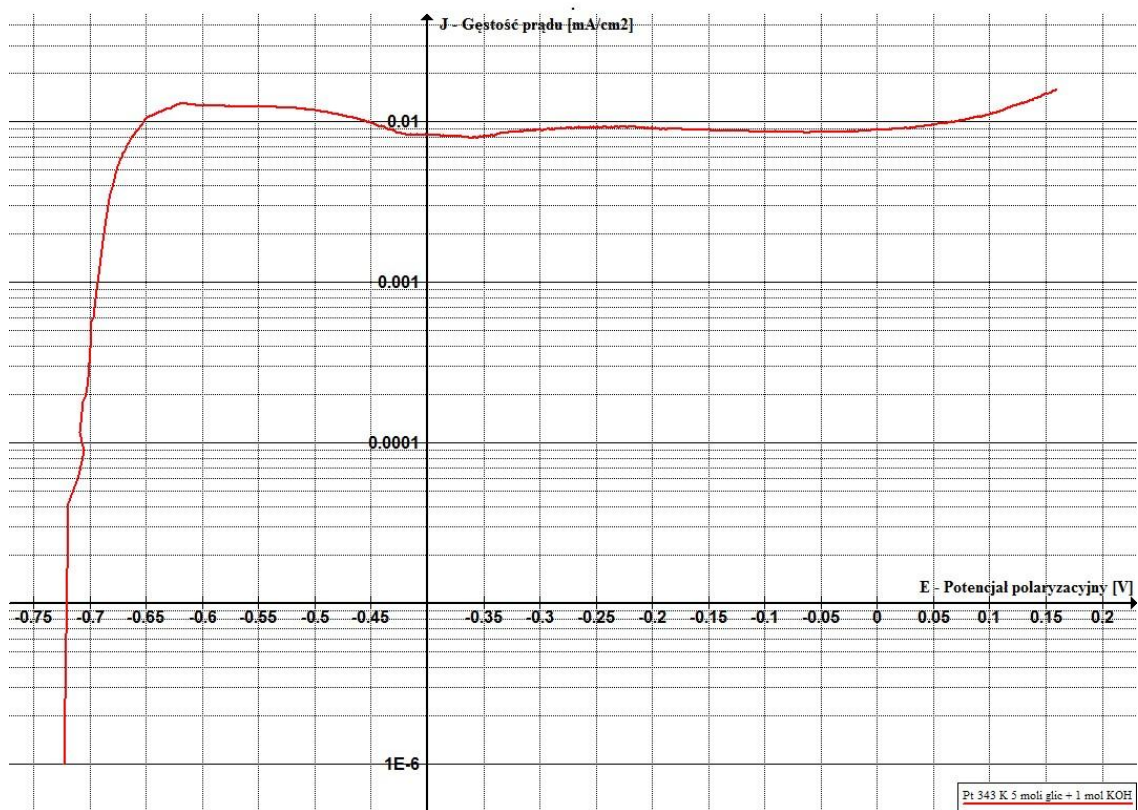


Wykres 53 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

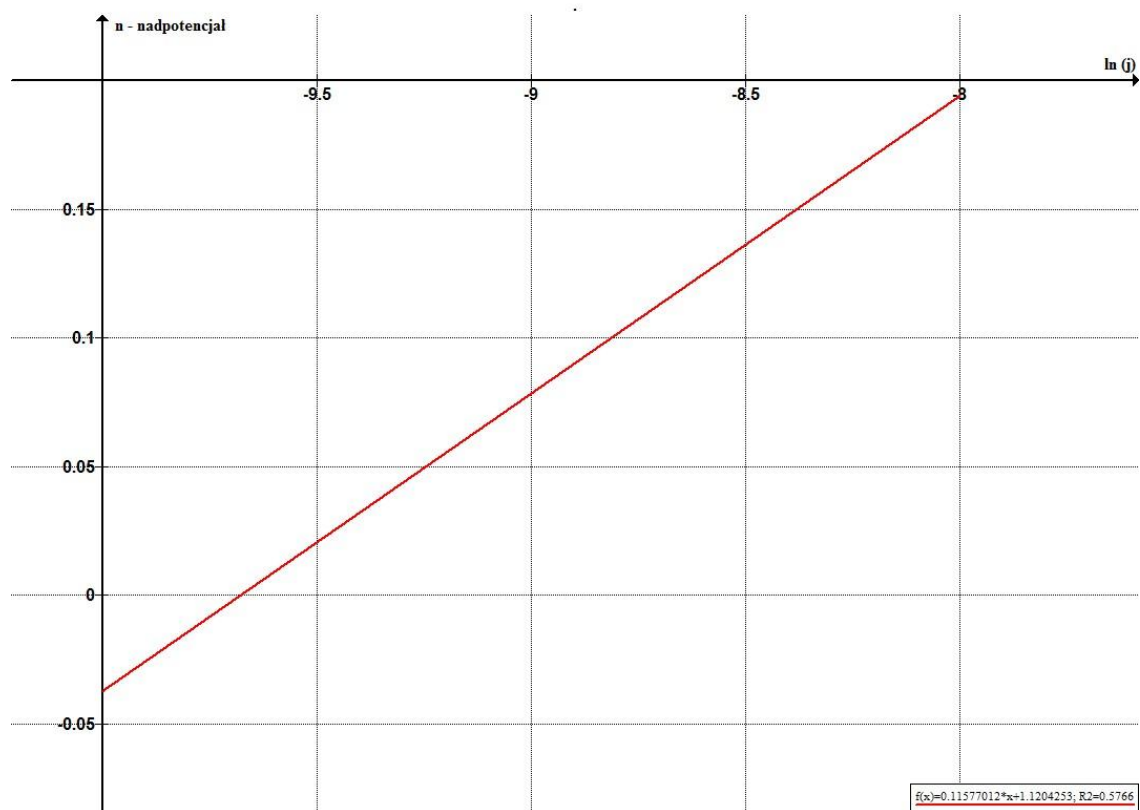


Wykres 54 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

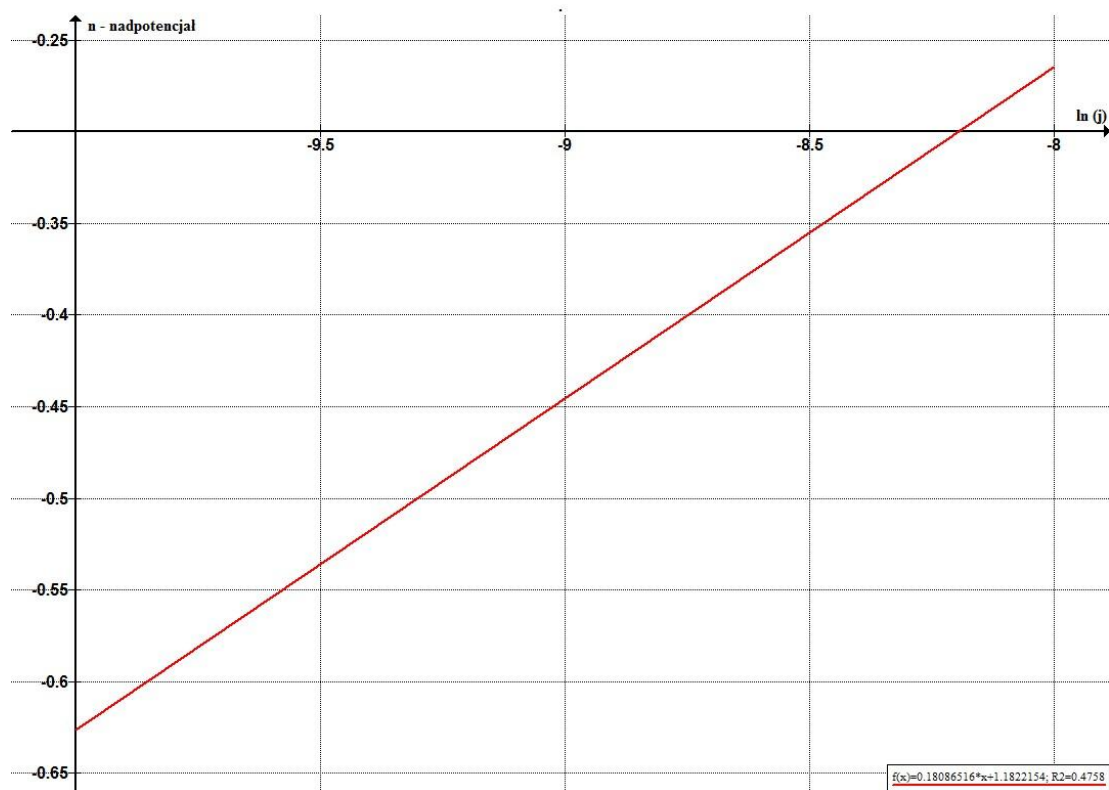


Wykres 55 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

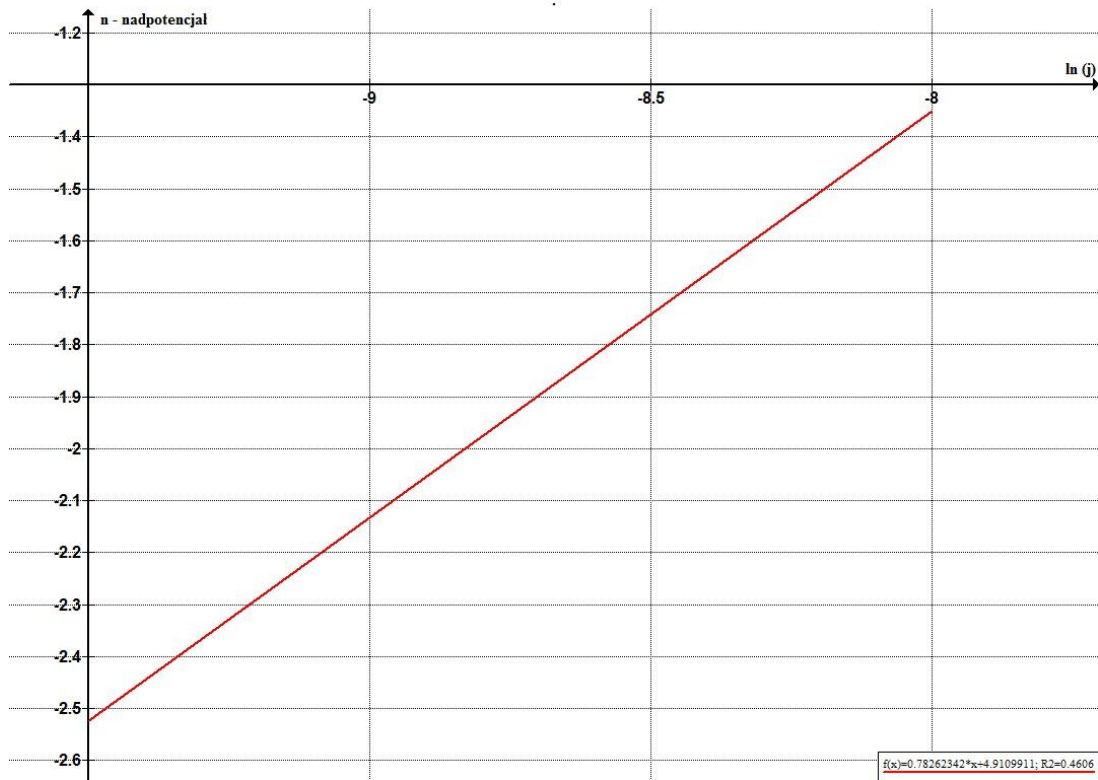


Wykres 56 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.

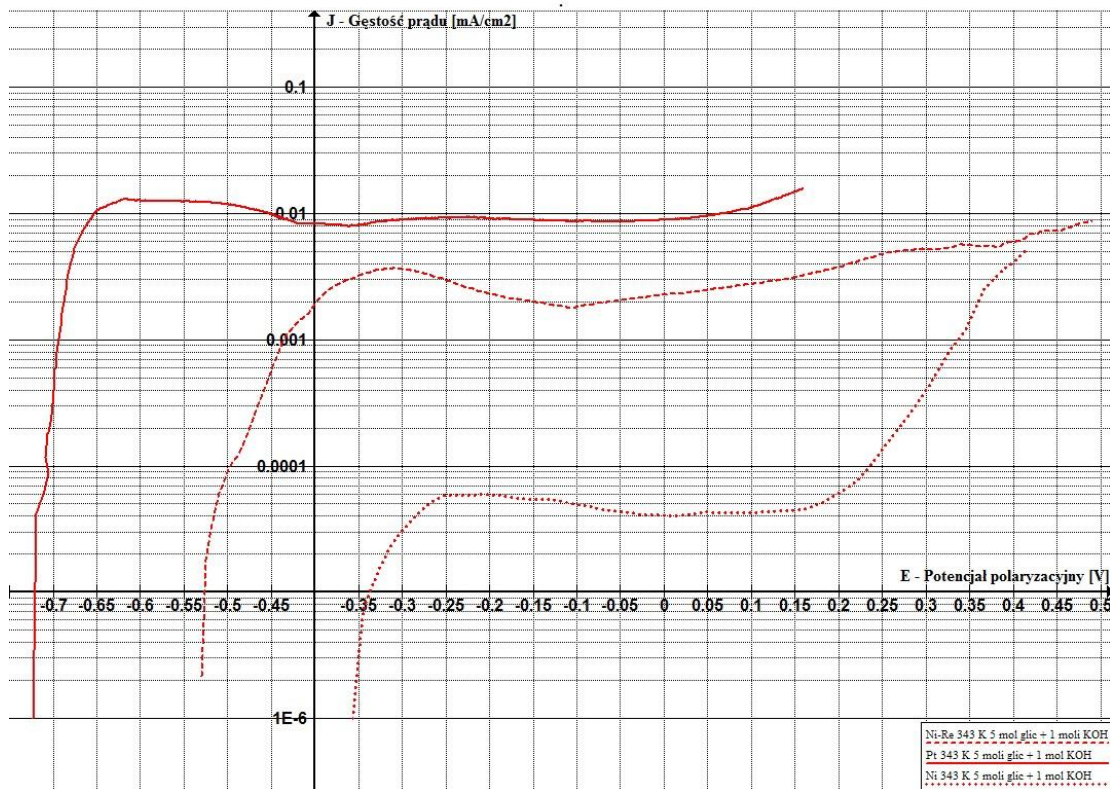


Wykres 57 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
 Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
 na podstawie gęstości prądu wymiany

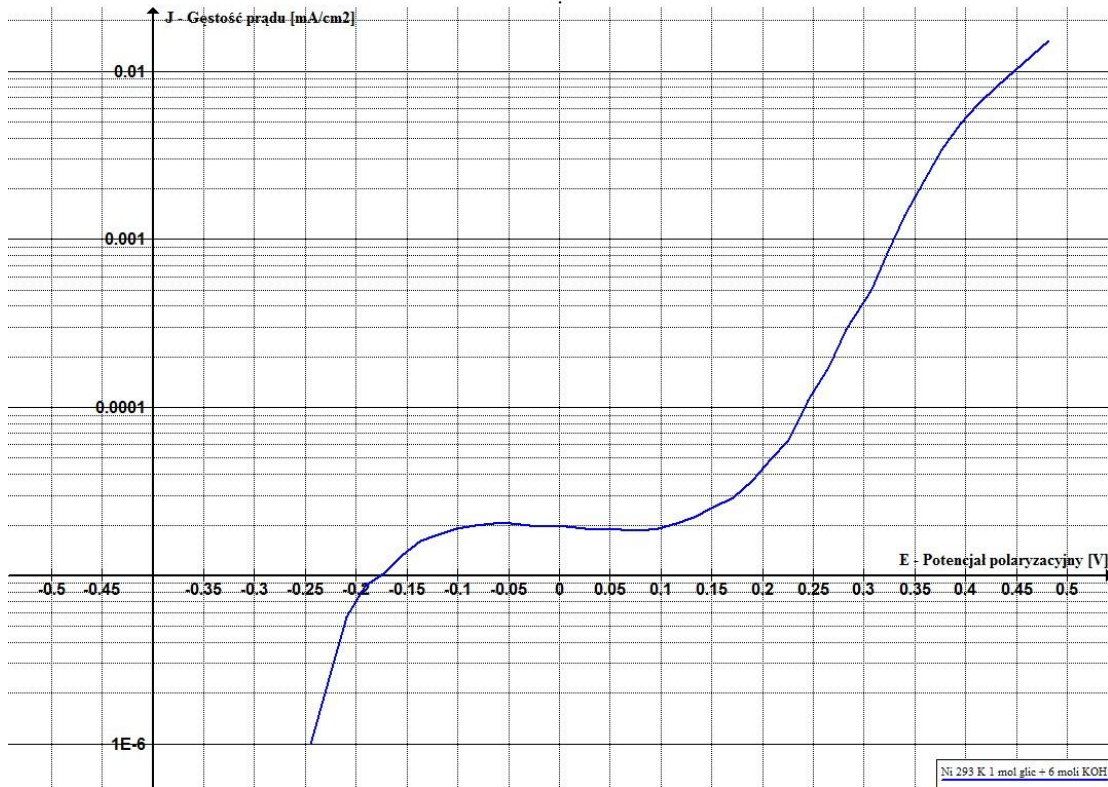


Wykres 58 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

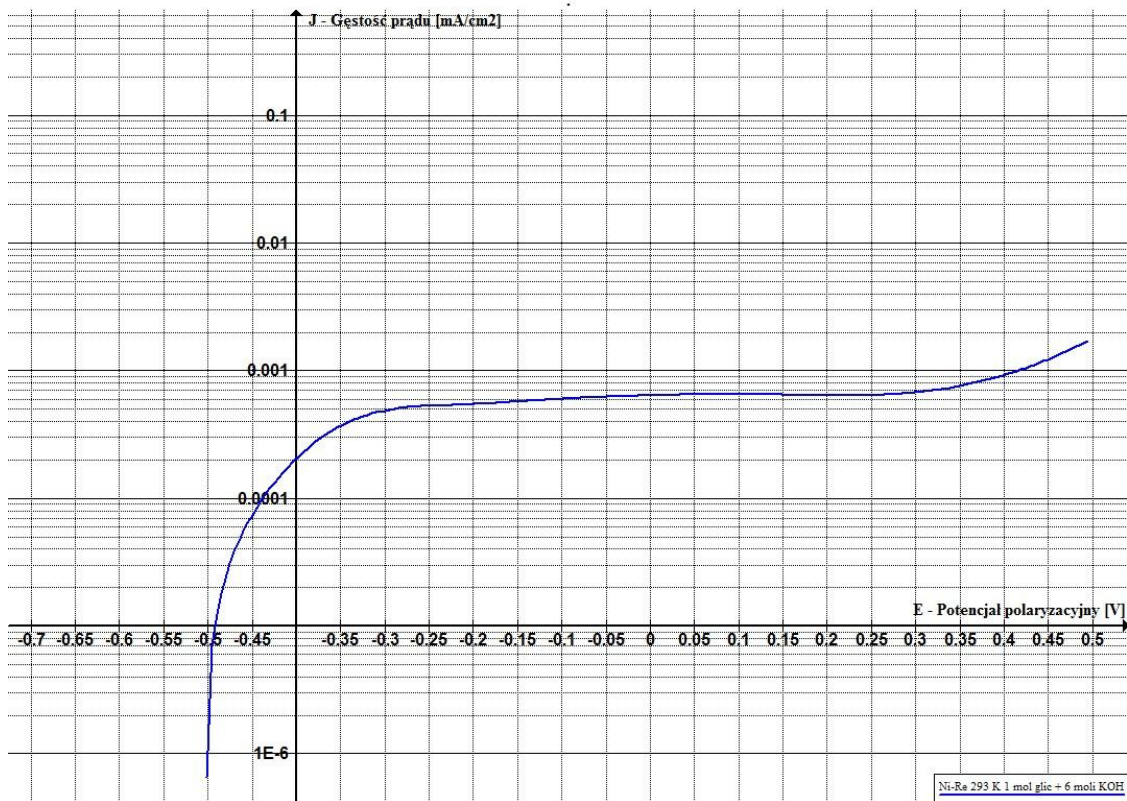


Wykres 59 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

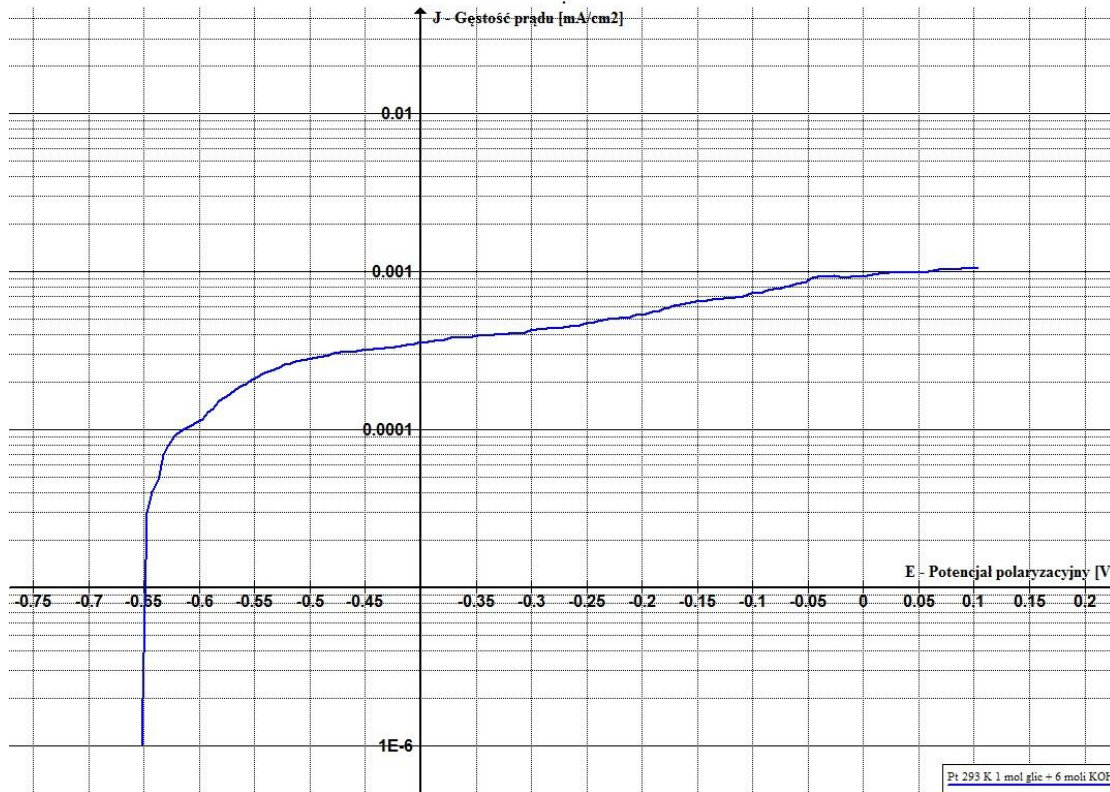


Wykres 60 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.

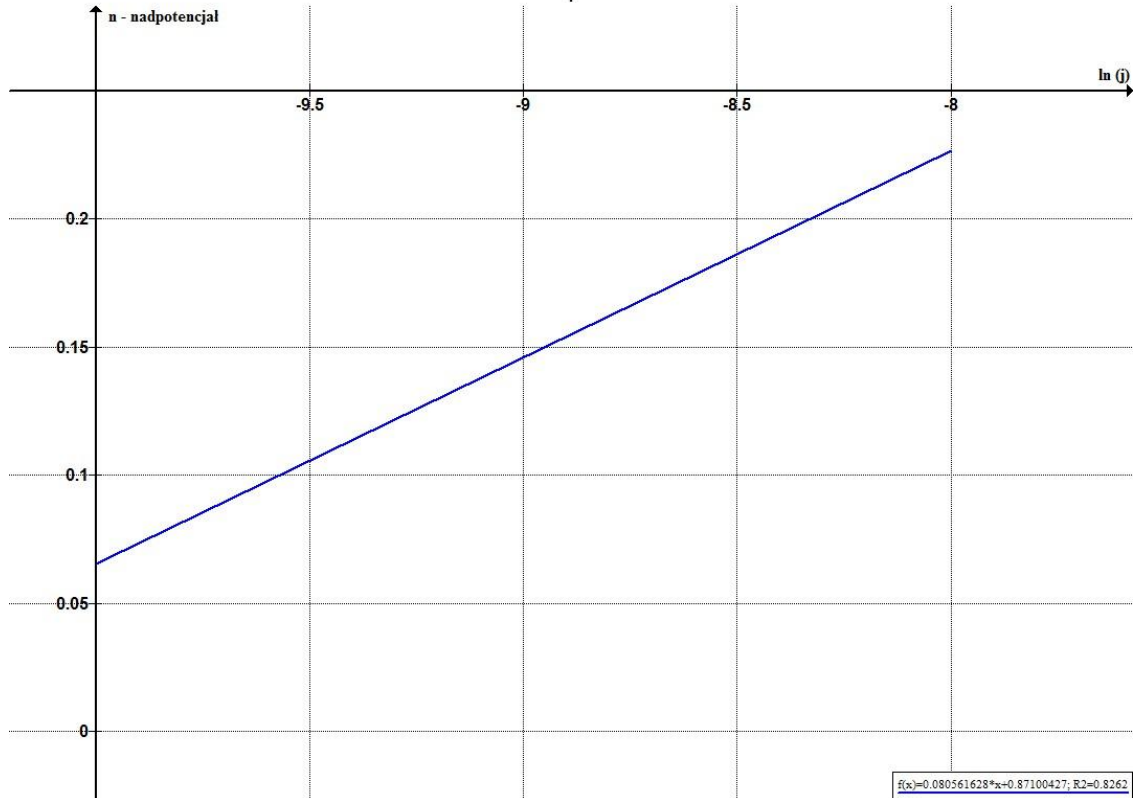


Wykres 61 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

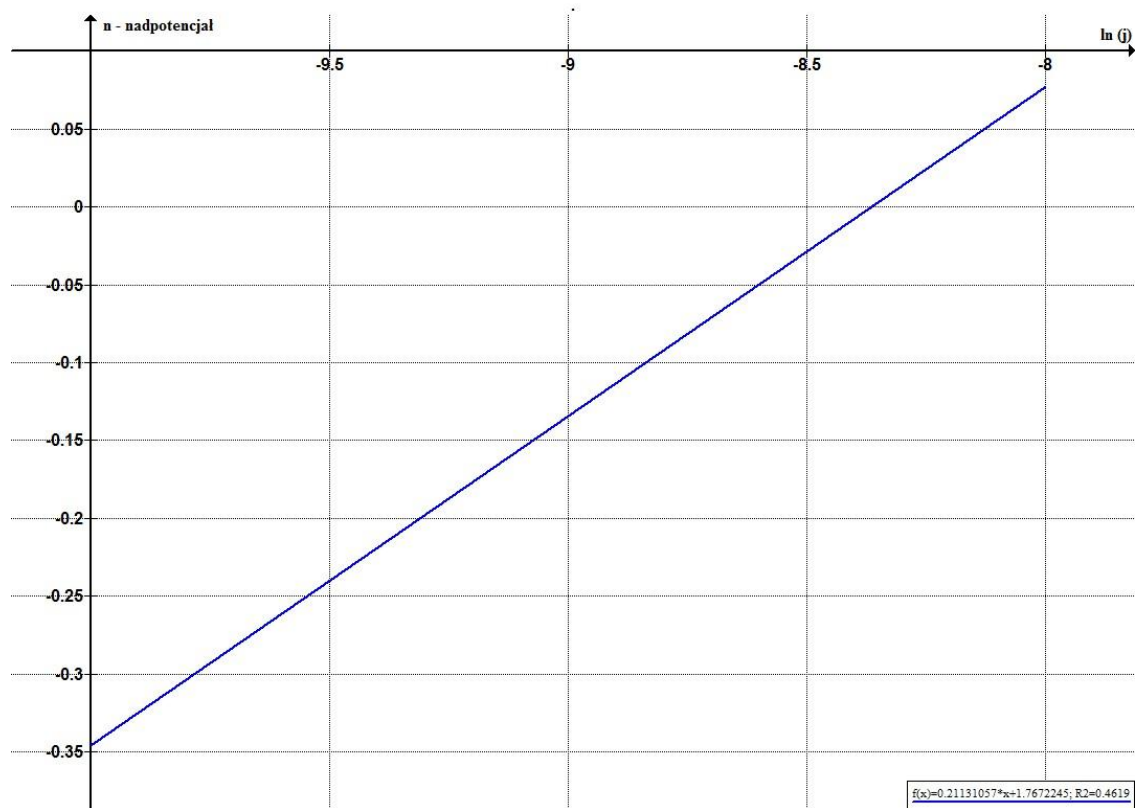


Wykres 62 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

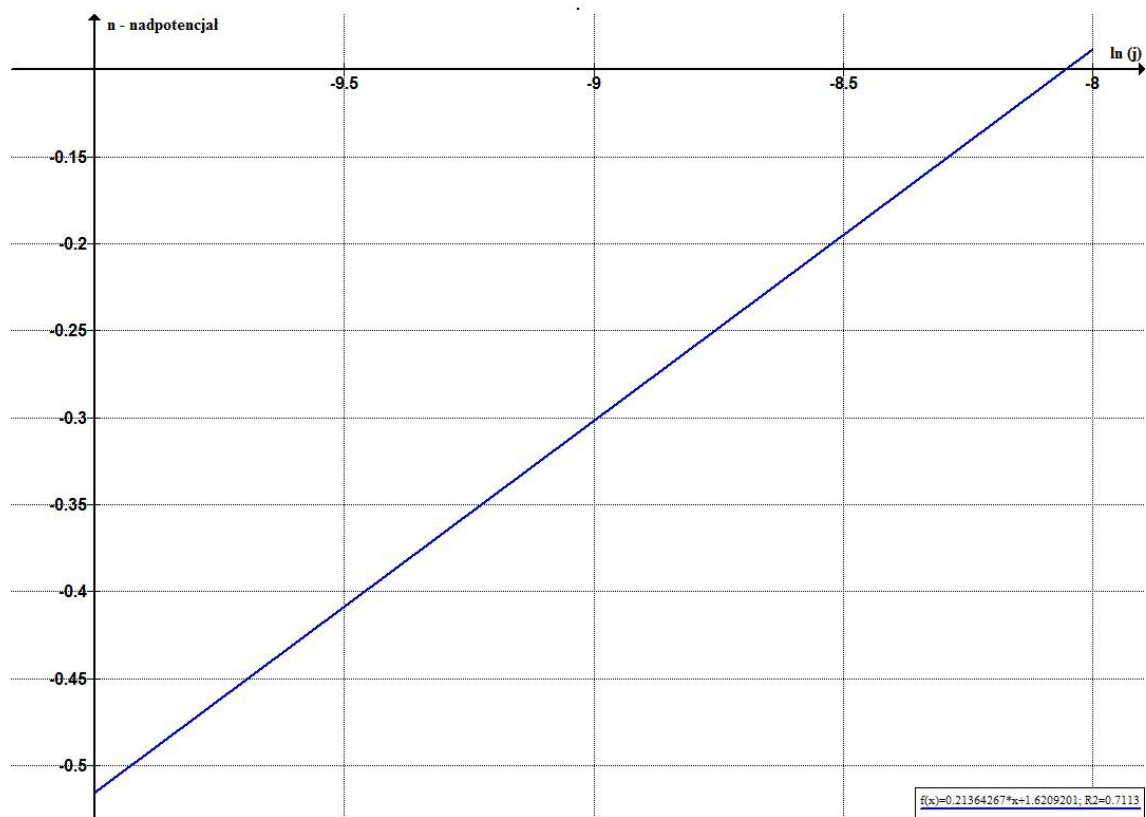


Wykres 63 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

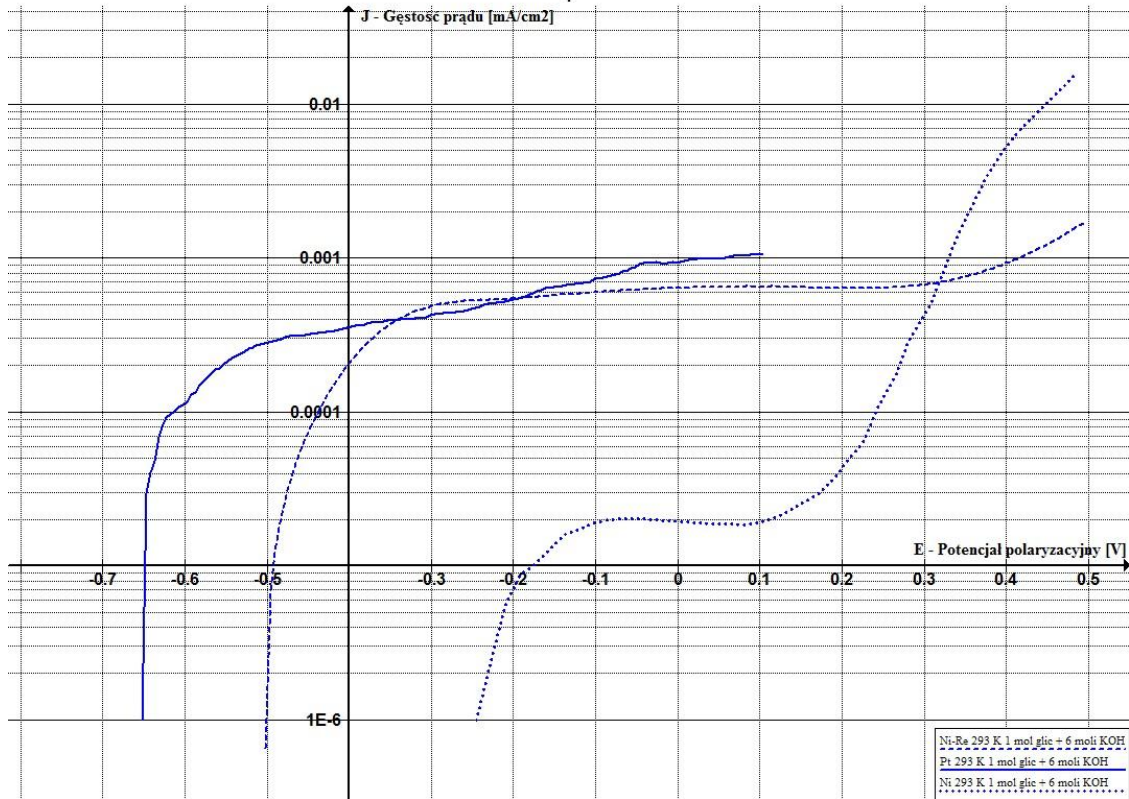


Wykres 64 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

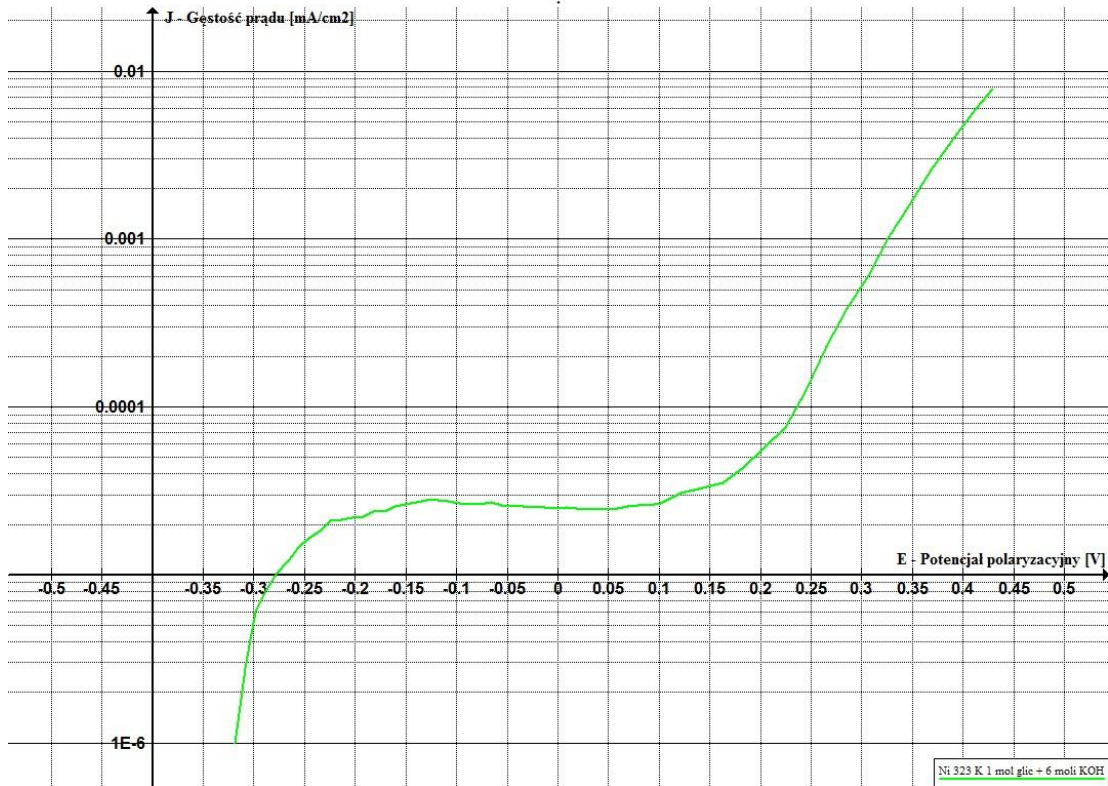


Wykres 65 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

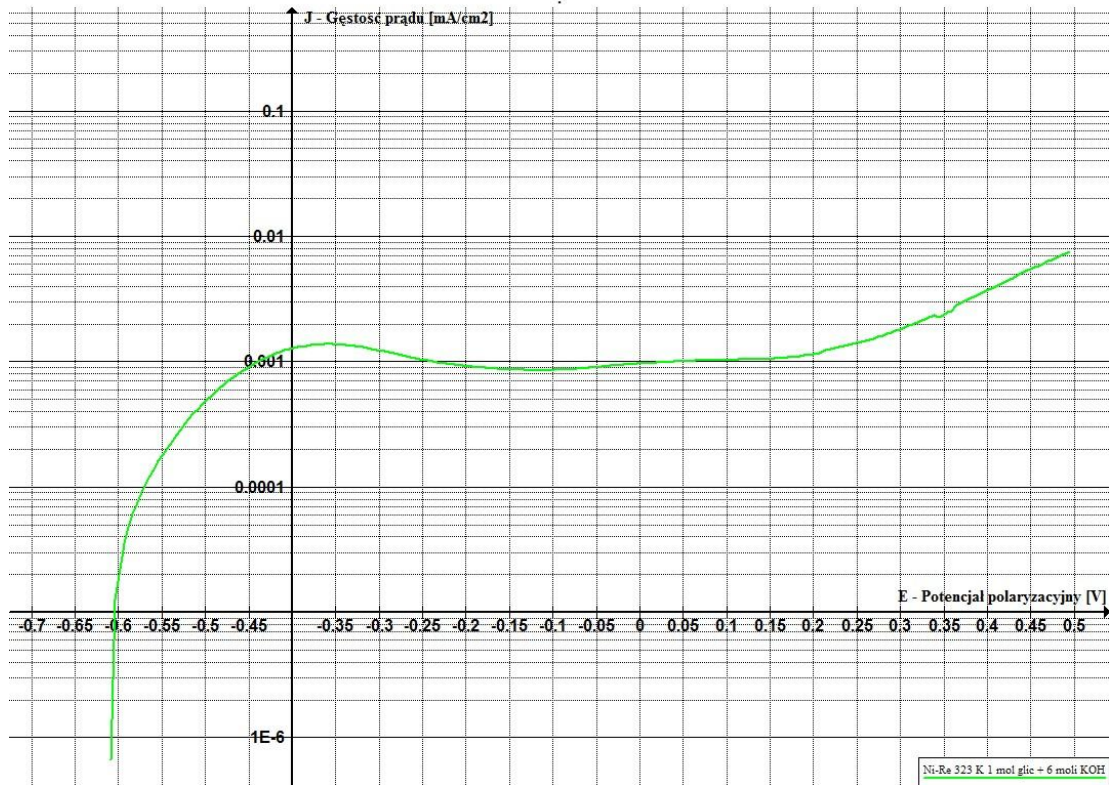


Wykres 66 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotlenienia glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

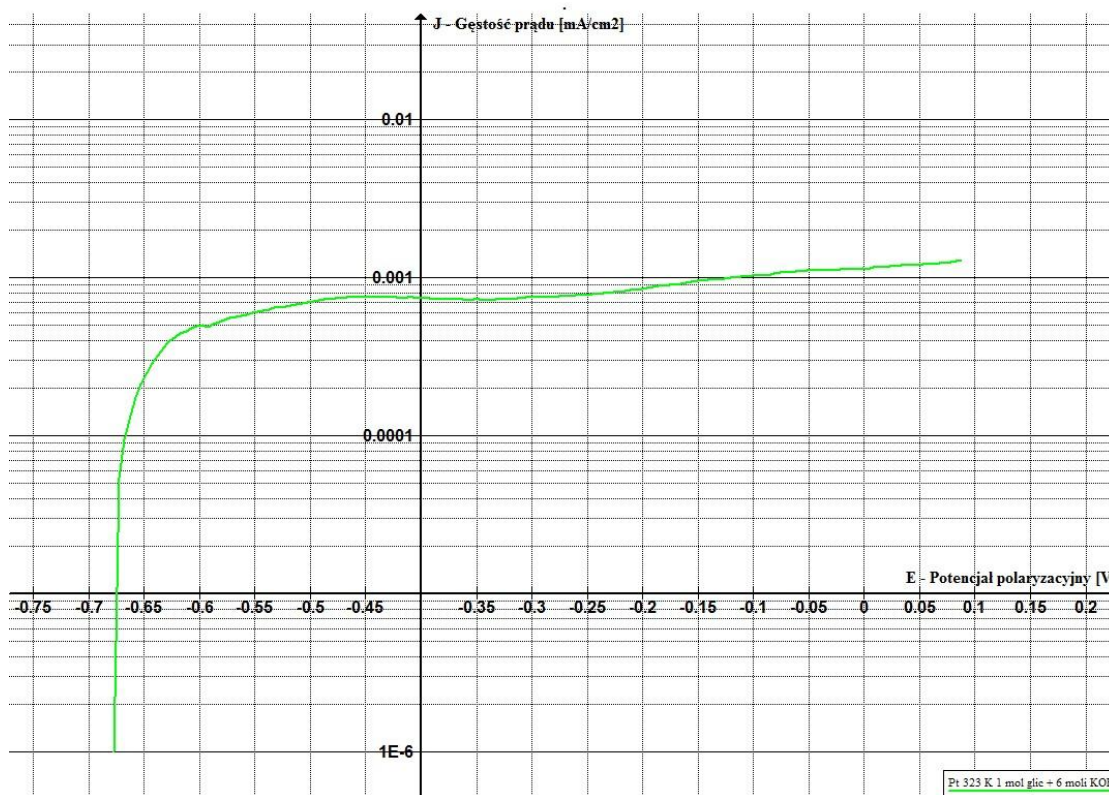


Wykres 67 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotlenienia glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

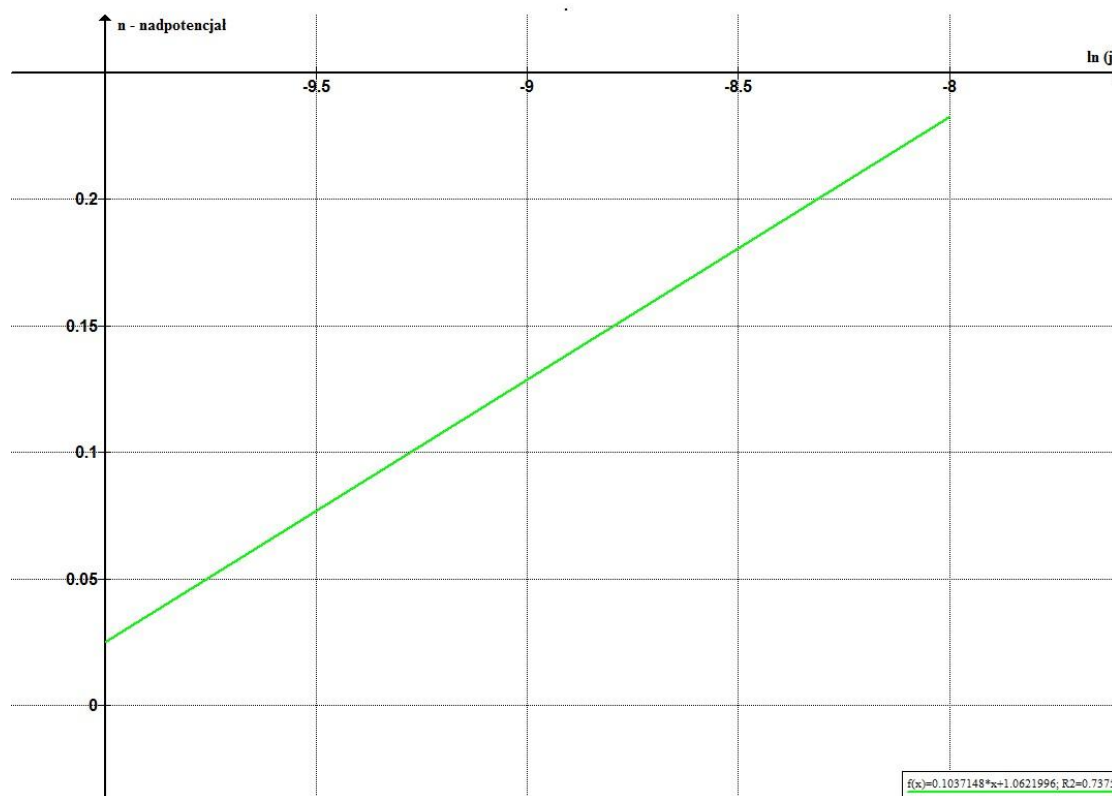


Wykres 68 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

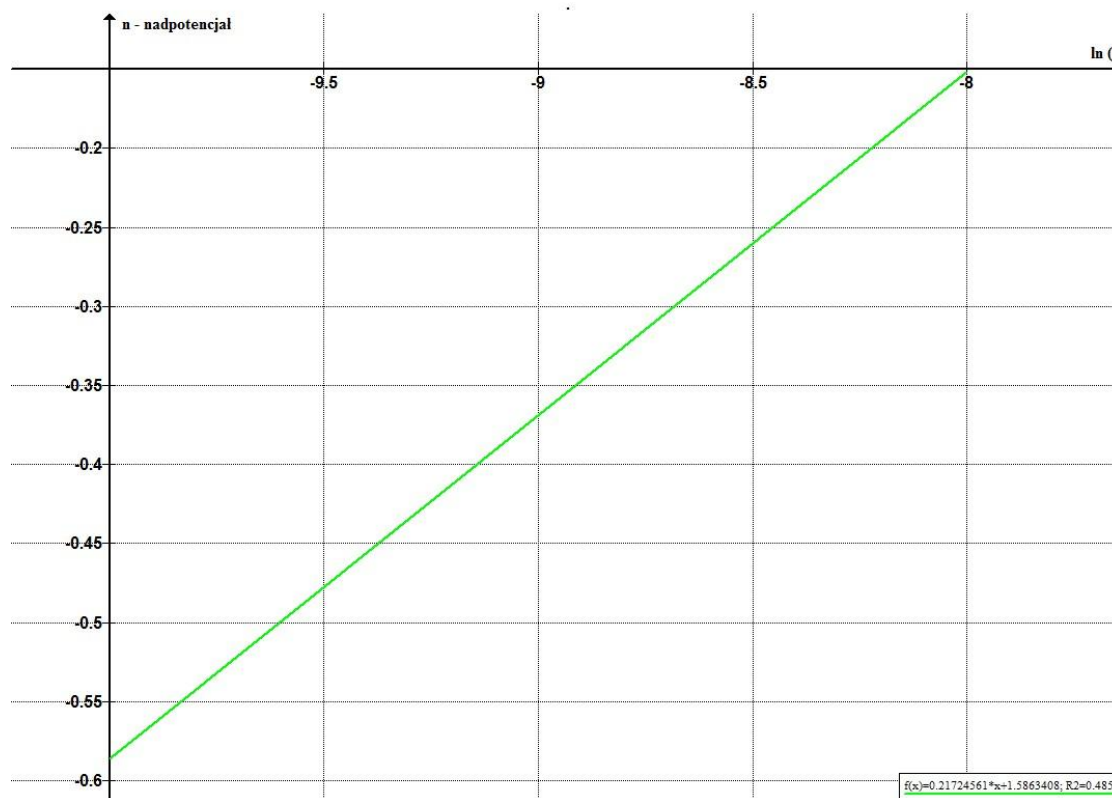


Wykres 69 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

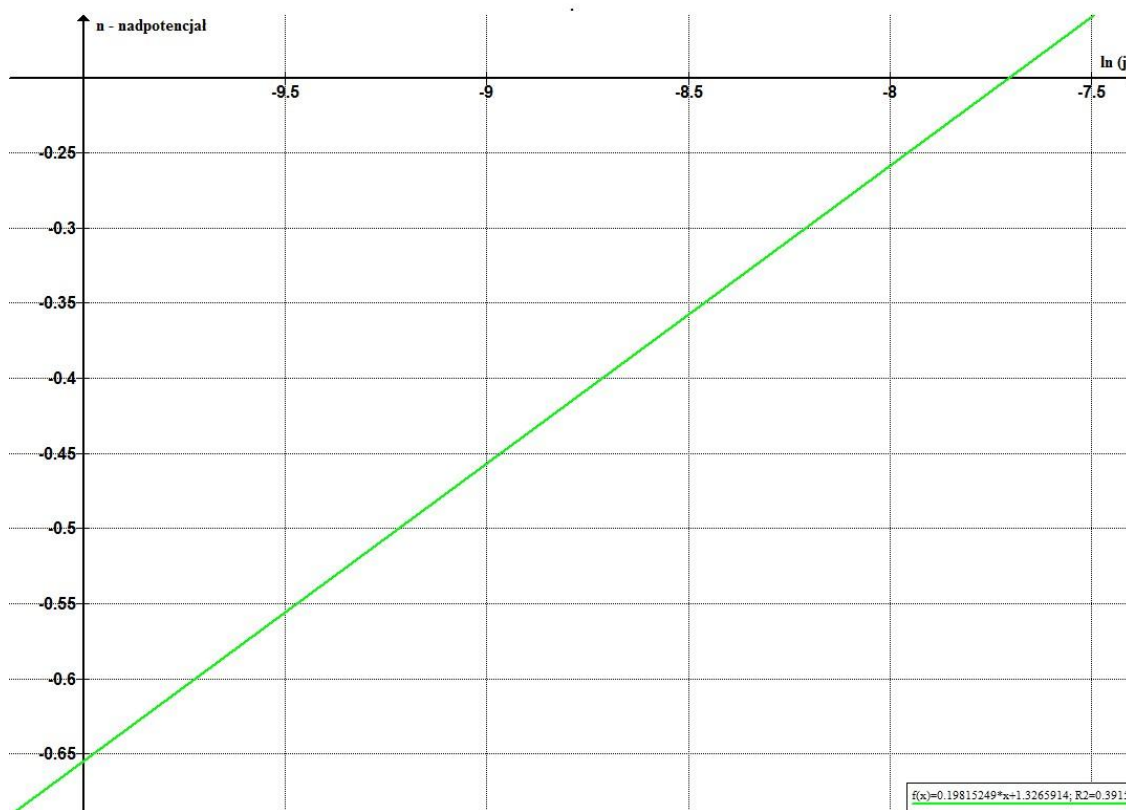


Wykres 70 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.

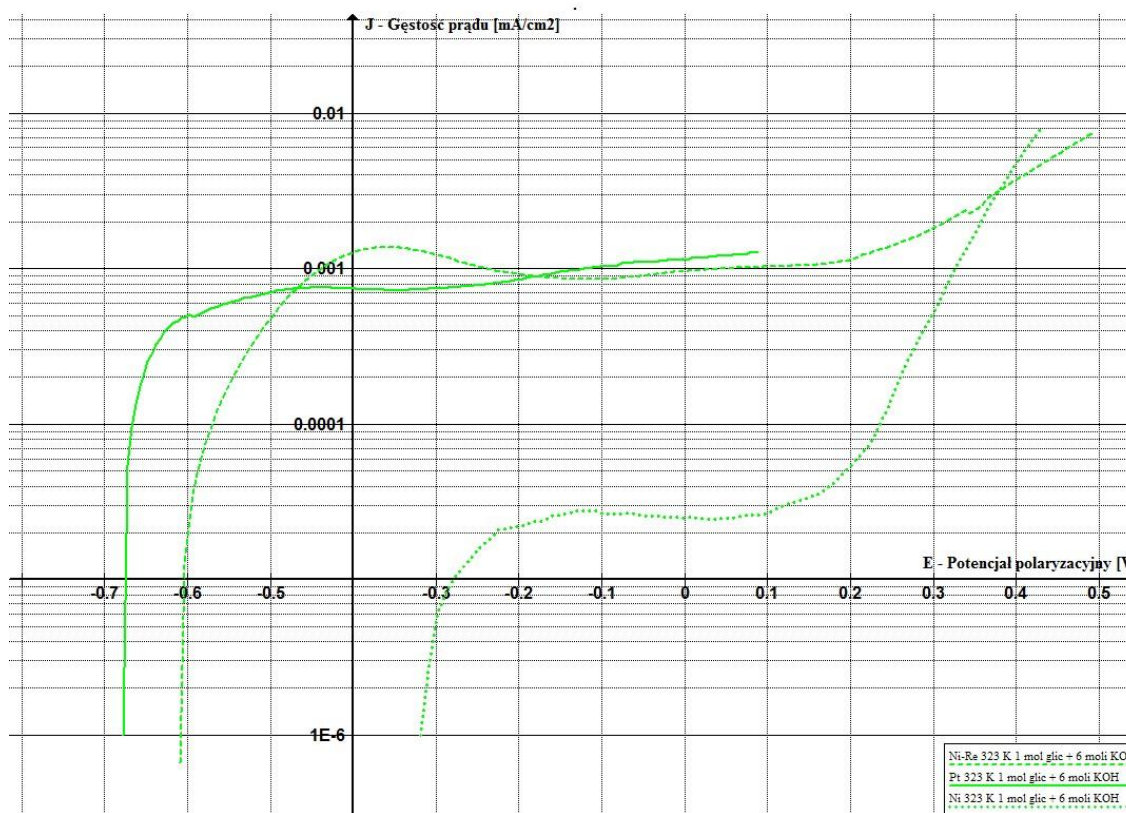


Wykres 71 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
 Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
 na podstawie gęstości prądu wymiany

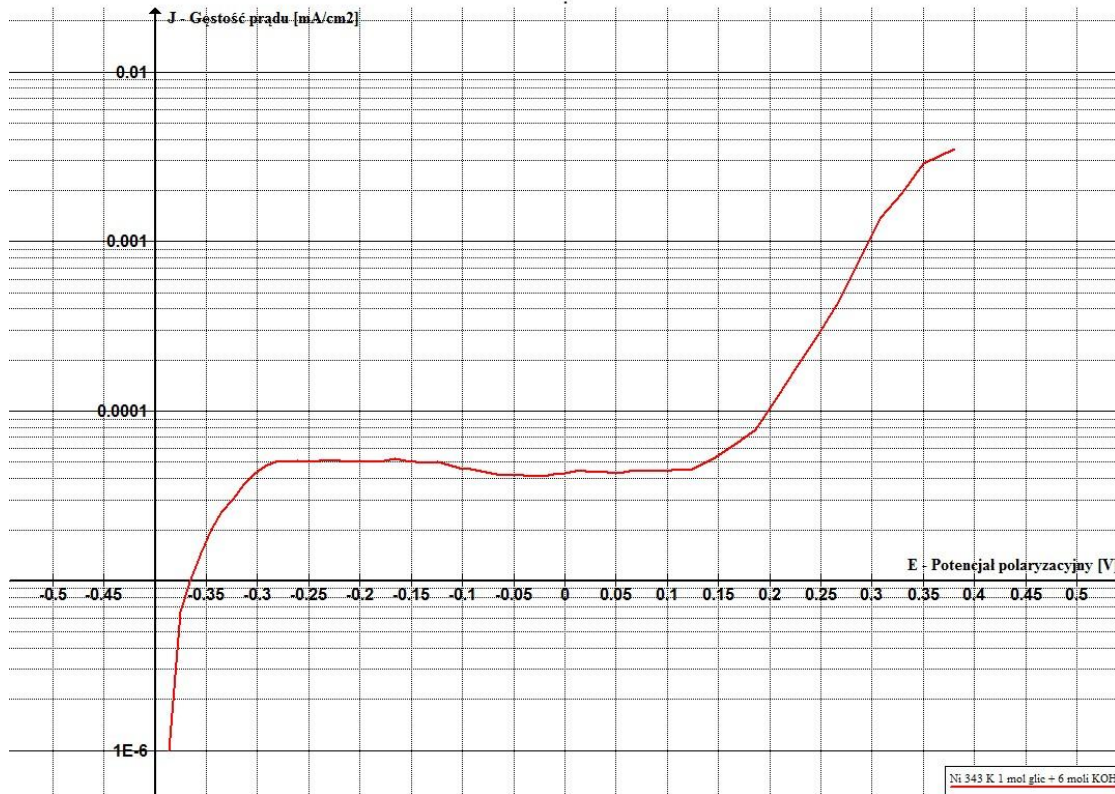


Wykres 72 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.

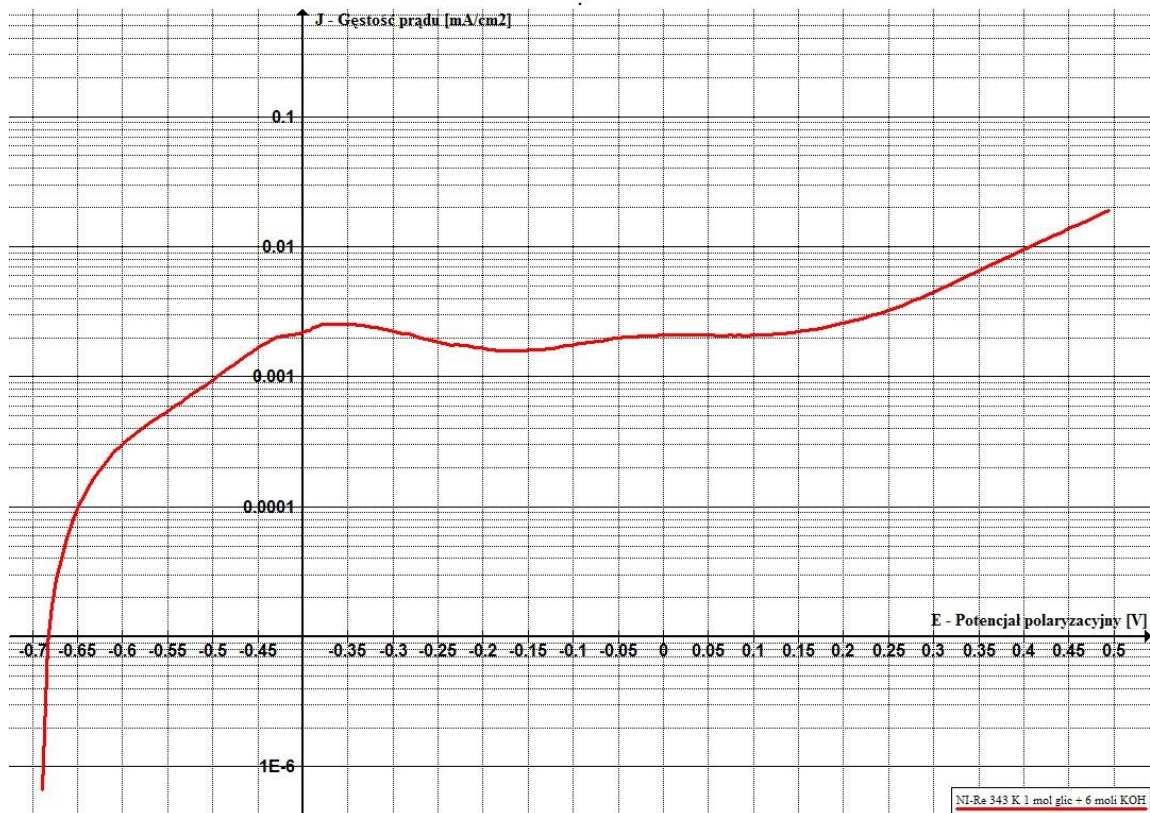


Wykres 73 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektROUTLENIA glicerolu. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

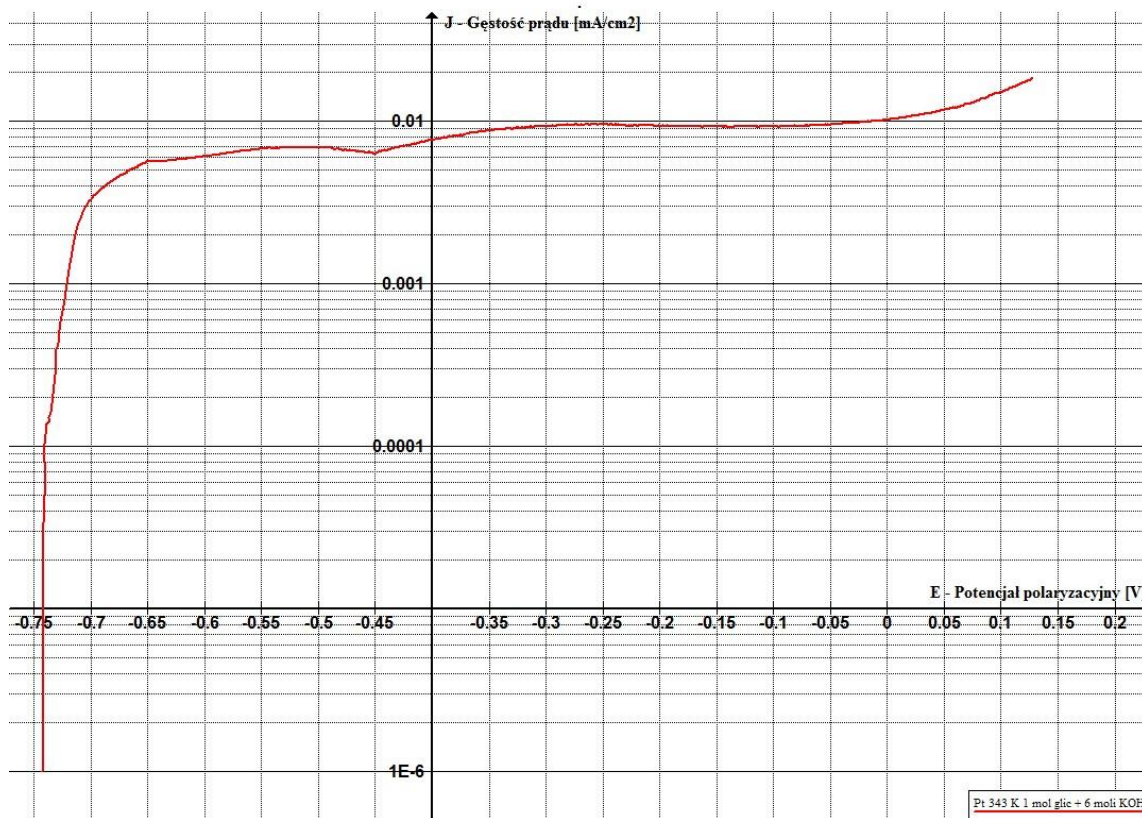


Wykres 74 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.

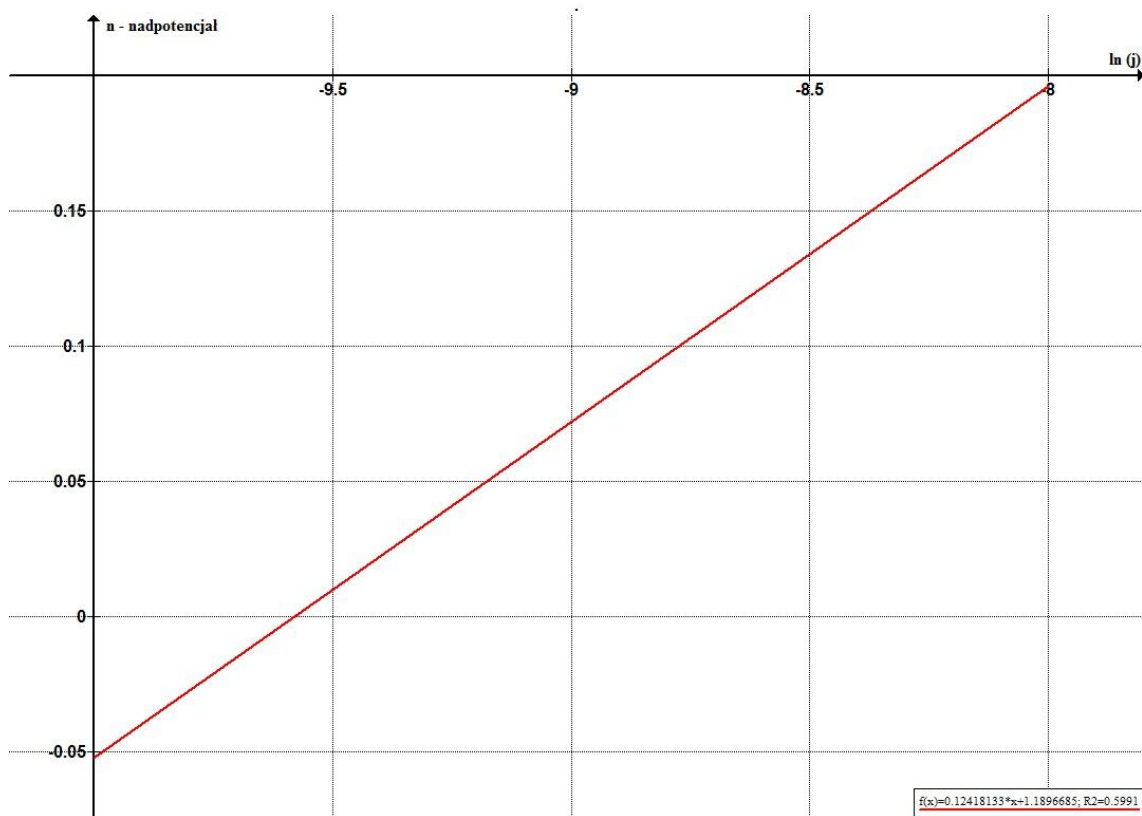


Wykres 75 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

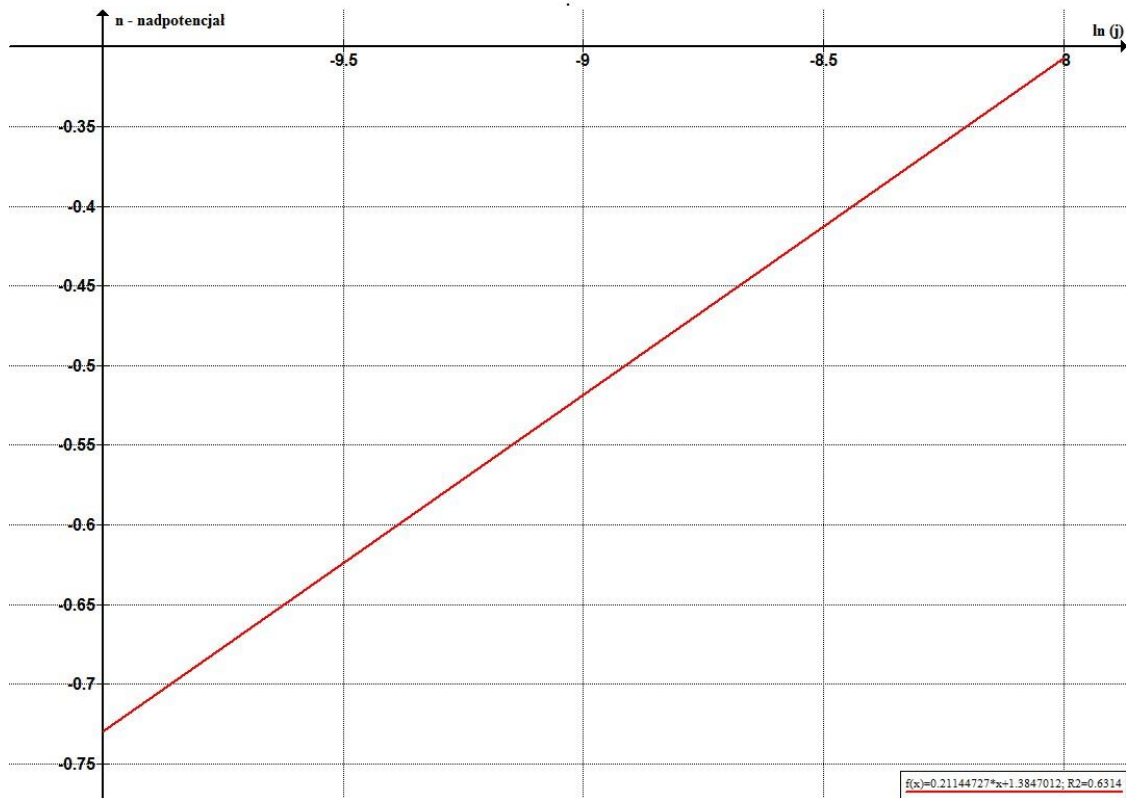


Wykres 76 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrouhleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

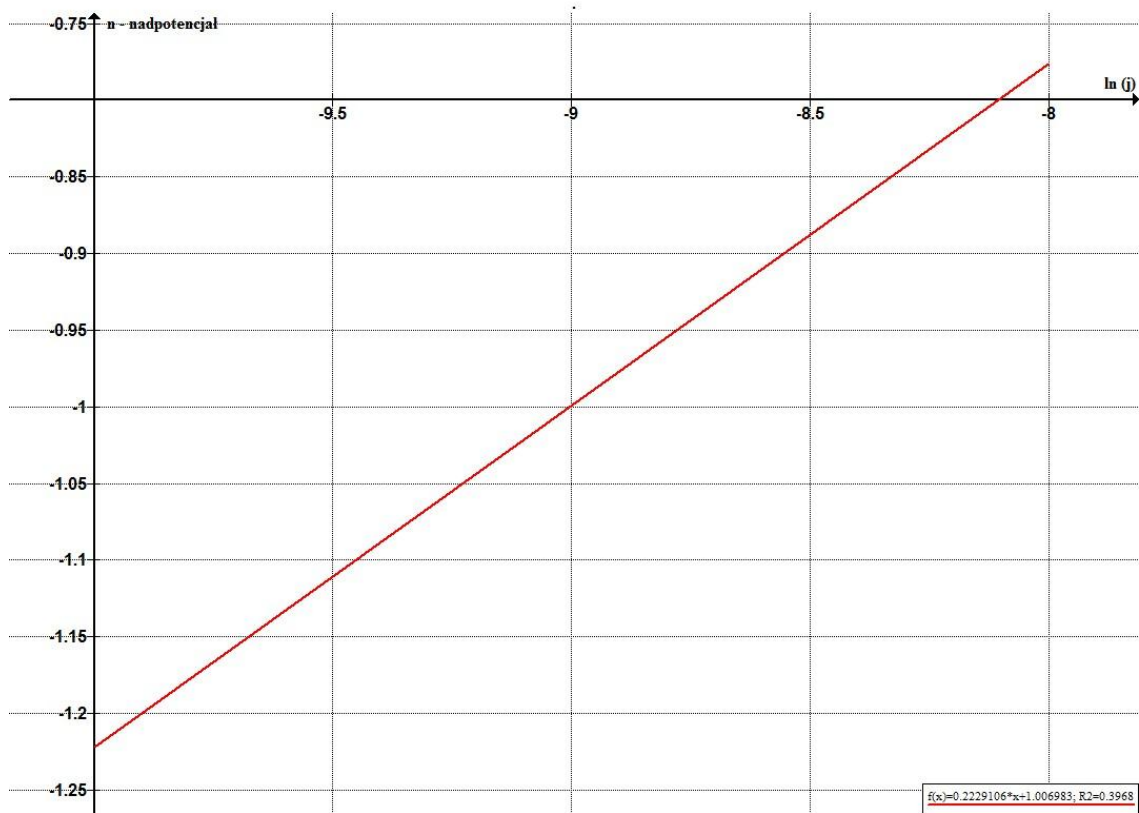


Wykres 77 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

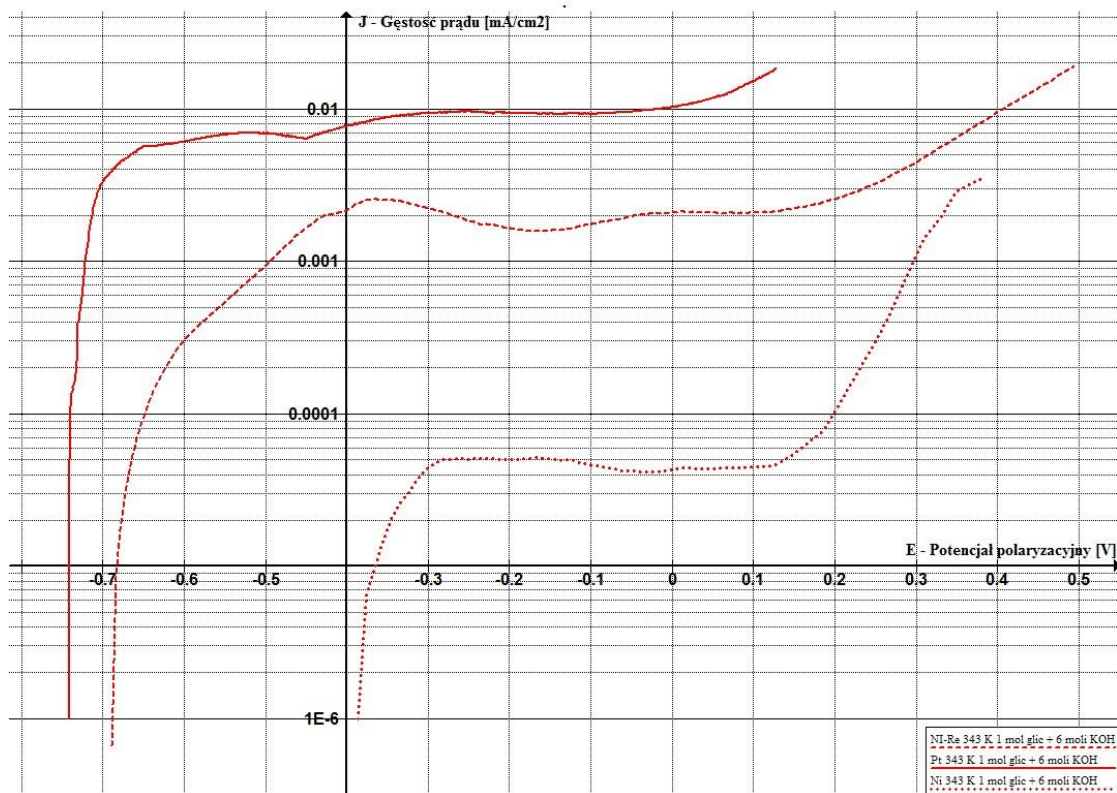


Wykres 78 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

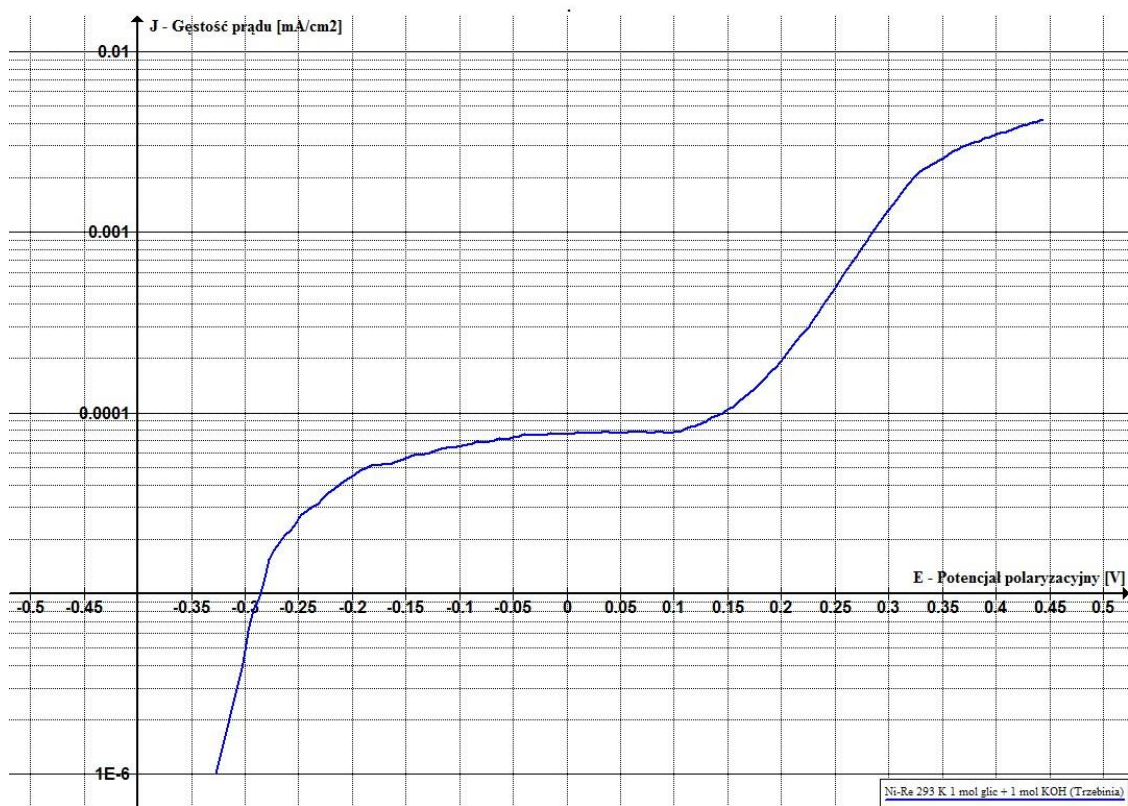


Wykres 79 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

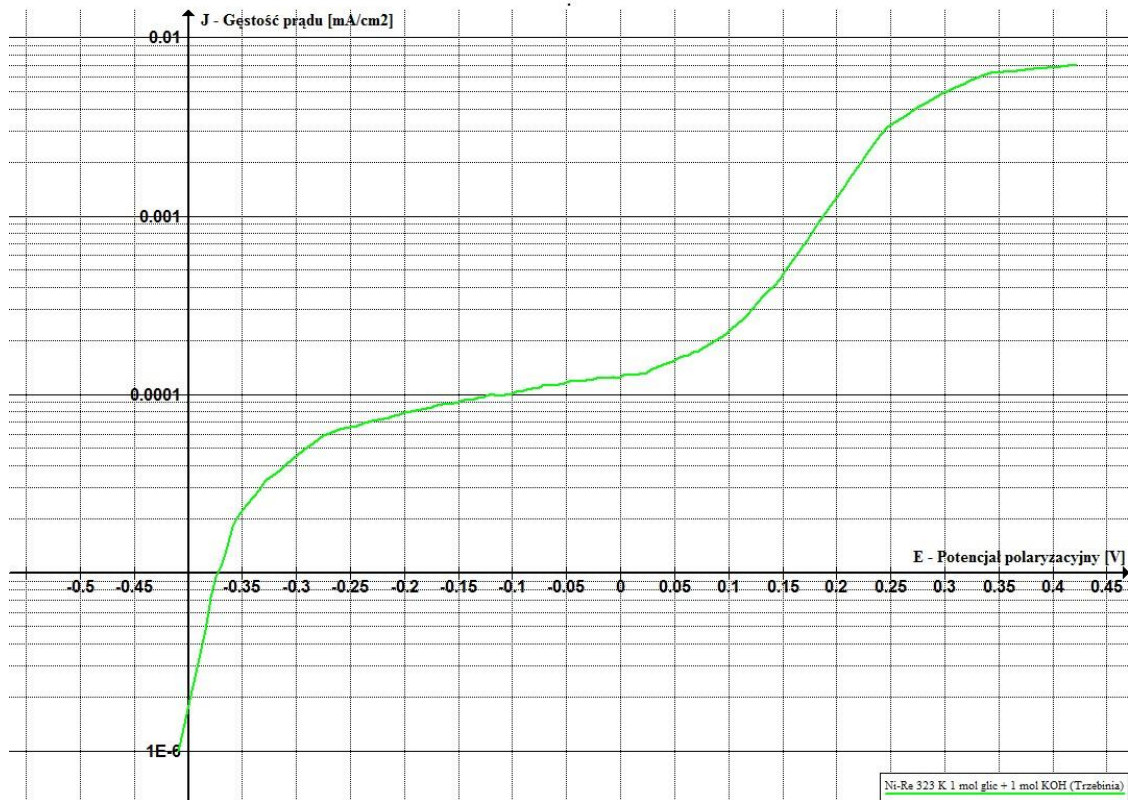


Wykres 80 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.

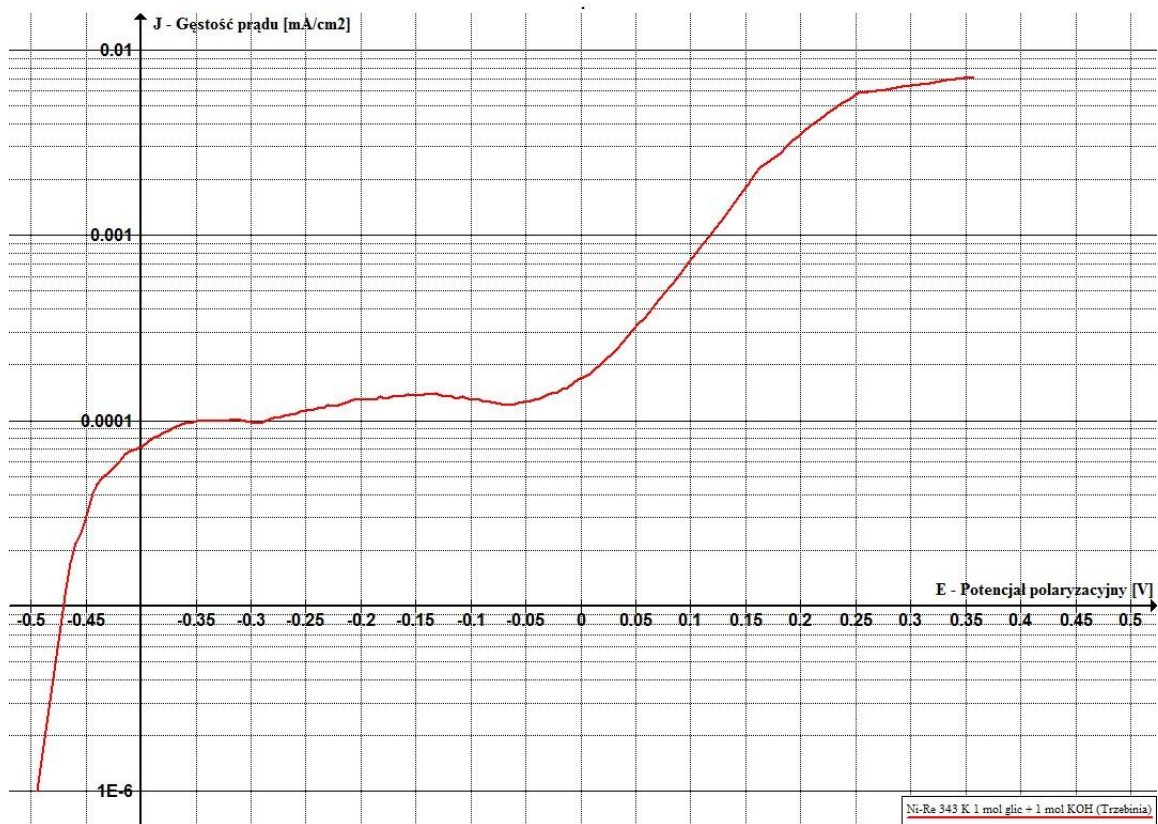


Wykres 81 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebnia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

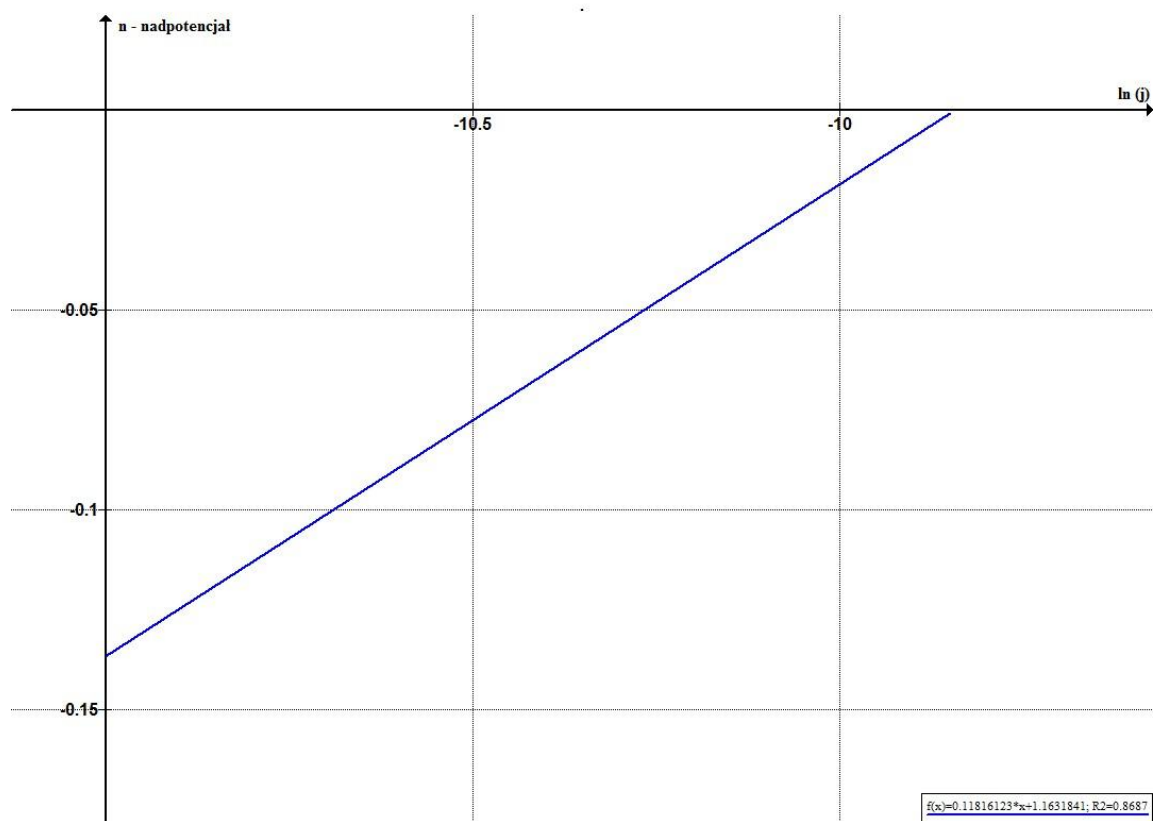


Wykres 82 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

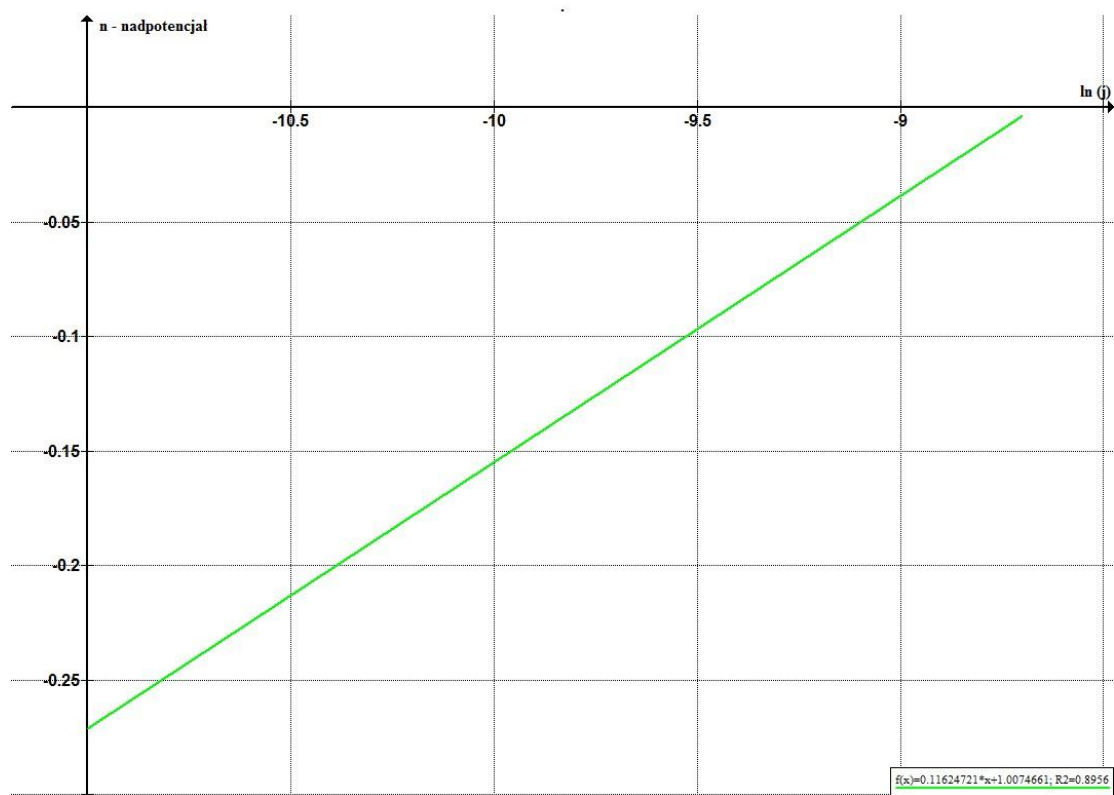


Wykres 83 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

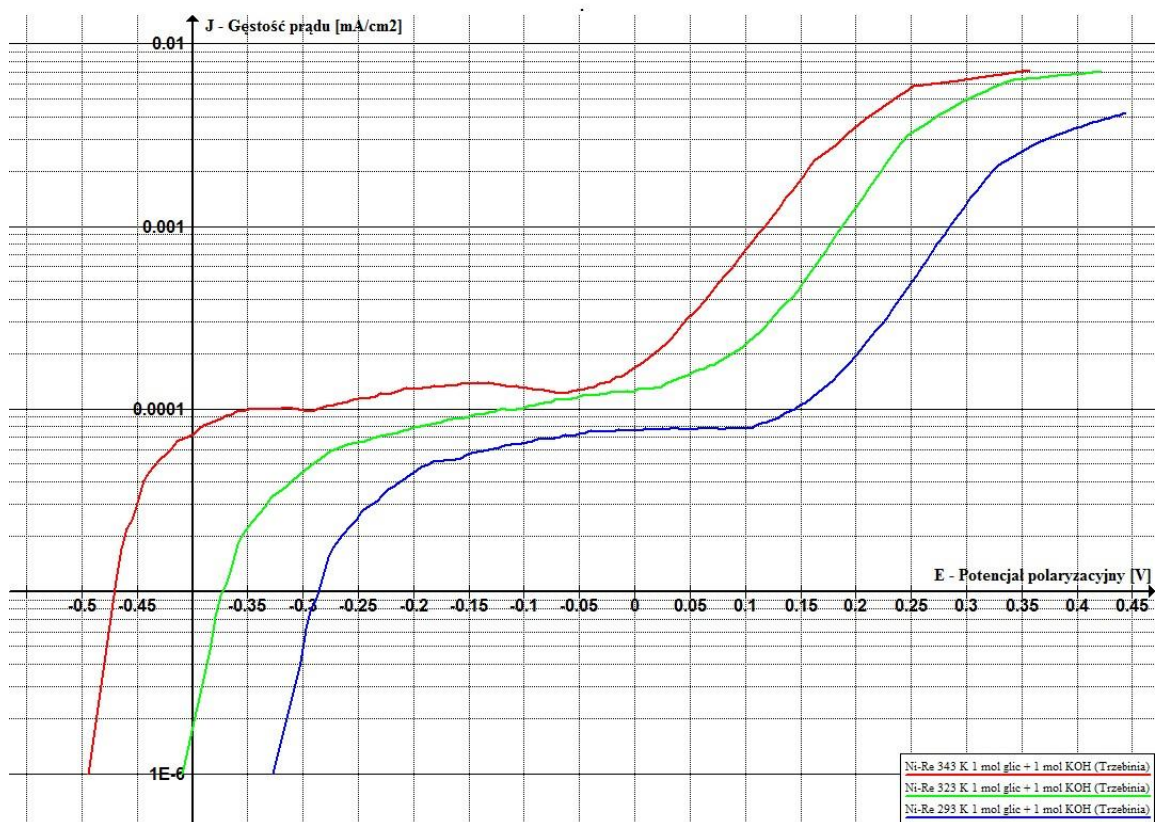
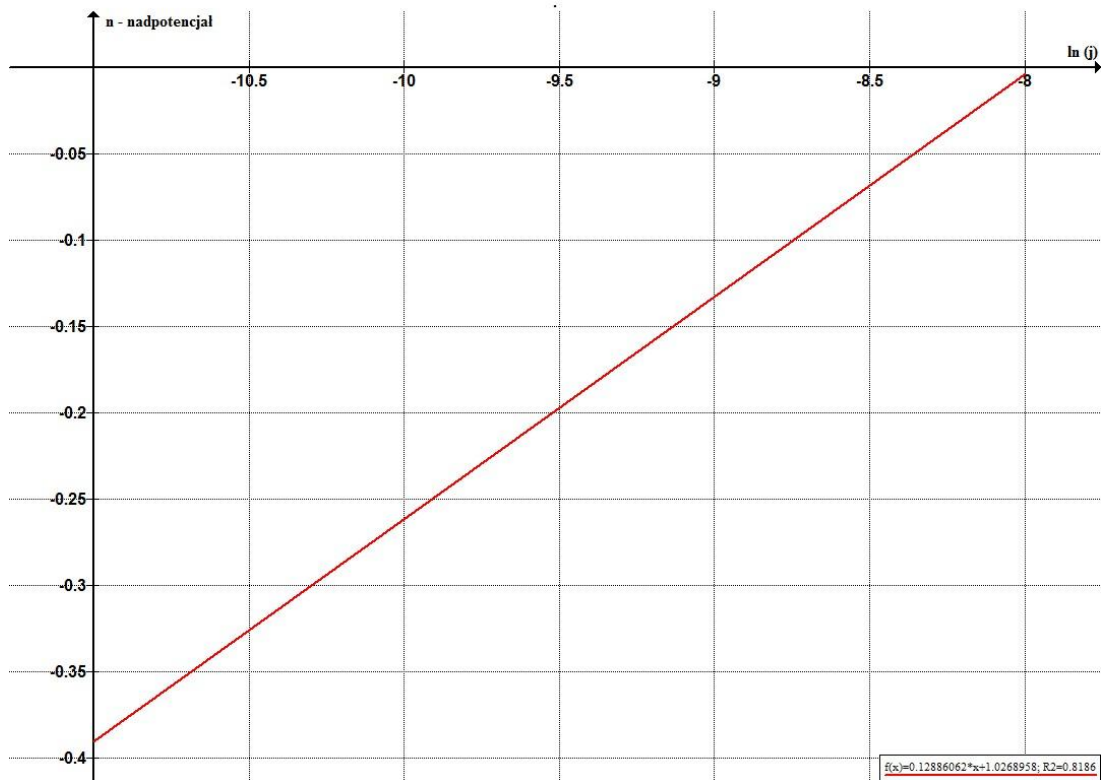


Wykres 84 Prosta Tafela . Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

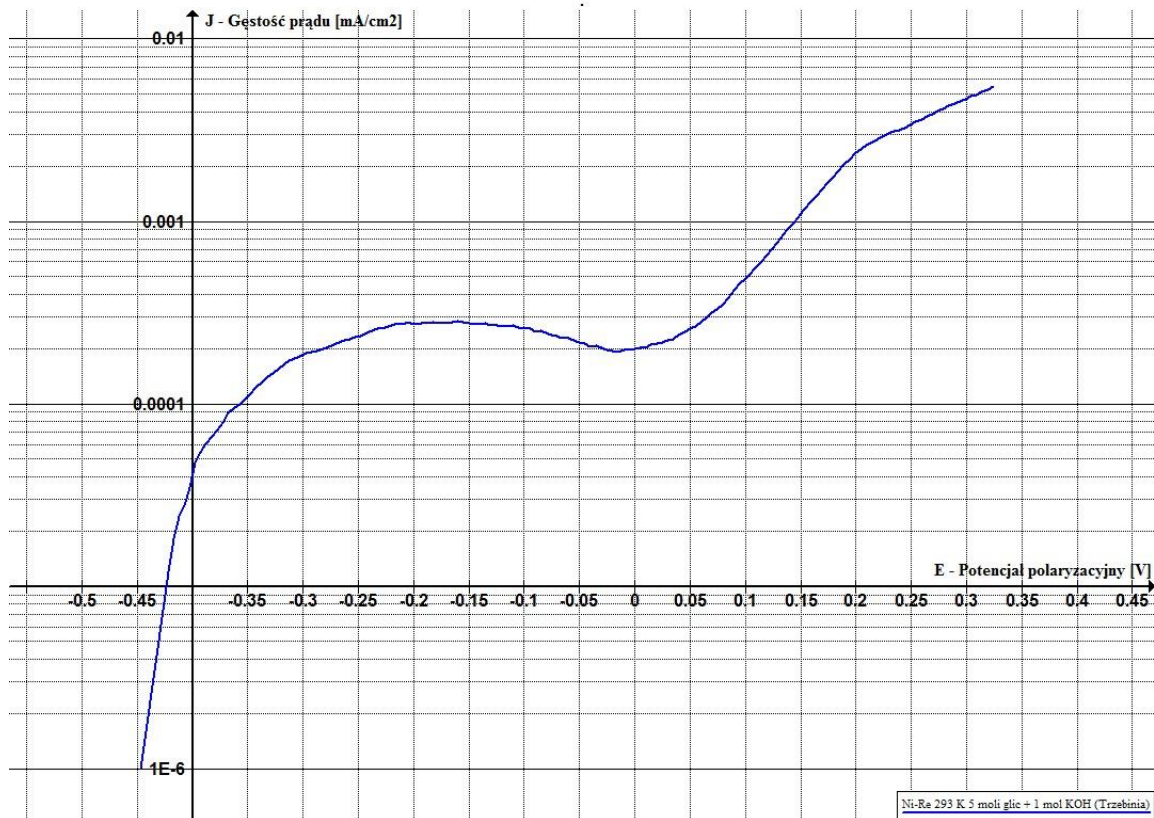


Wykres 85 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

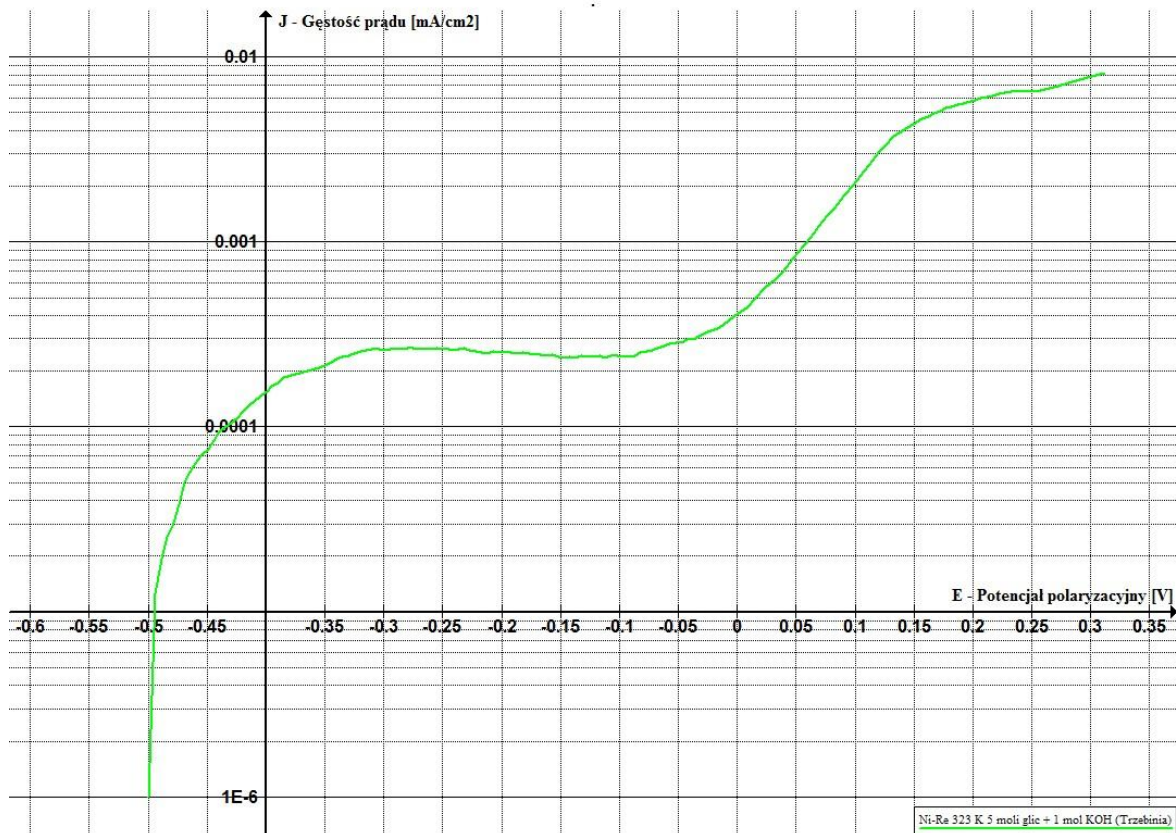
WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany



WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

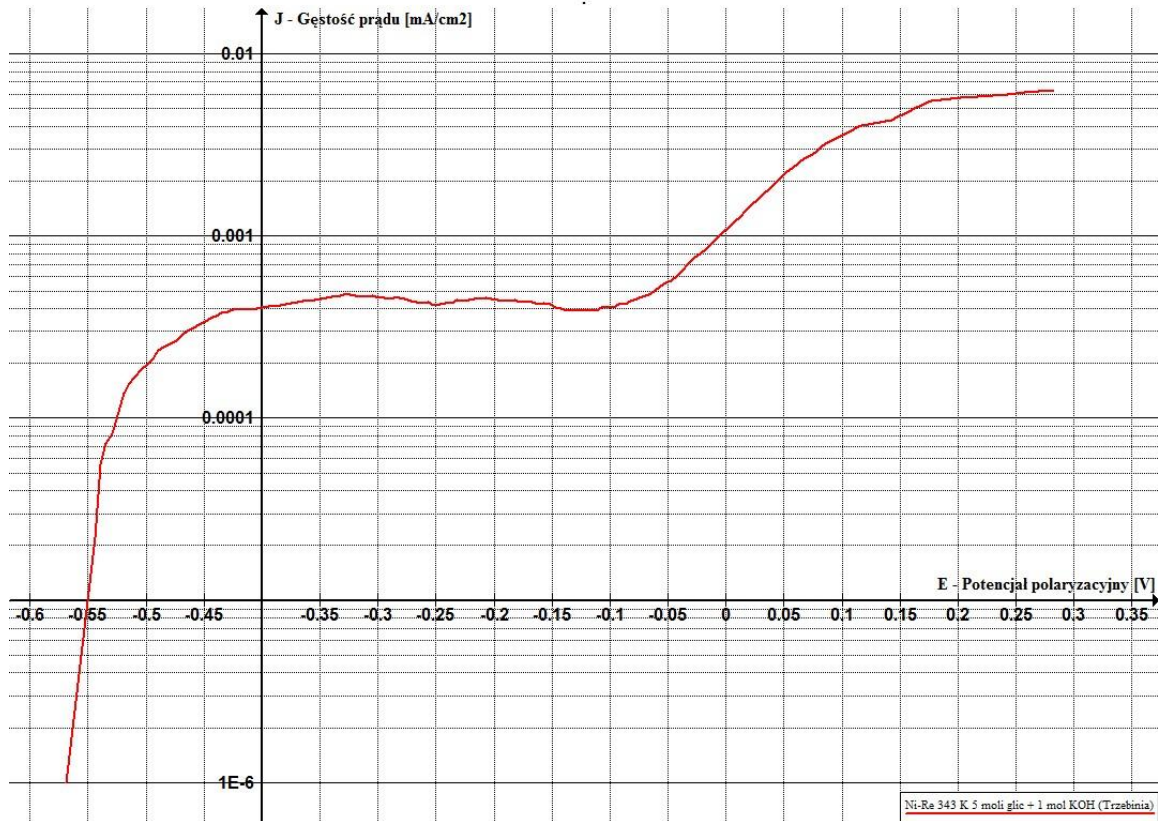


Wykres 88 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

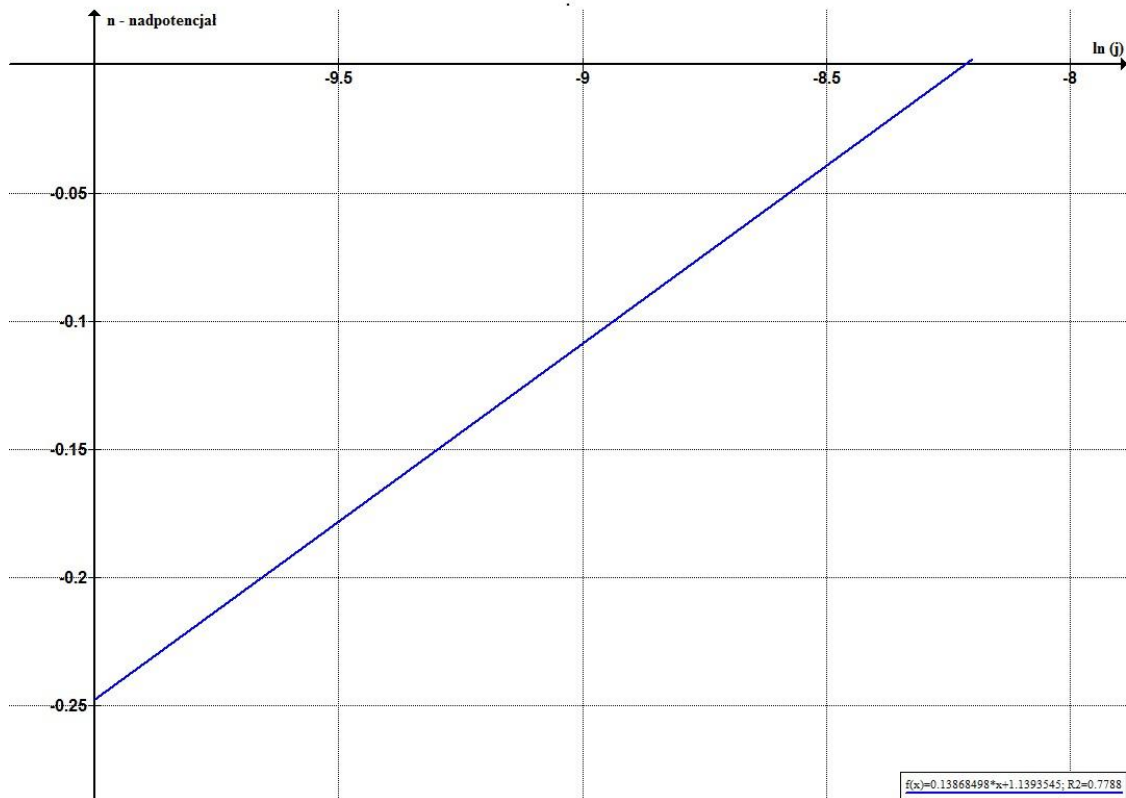


Wykres 89 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

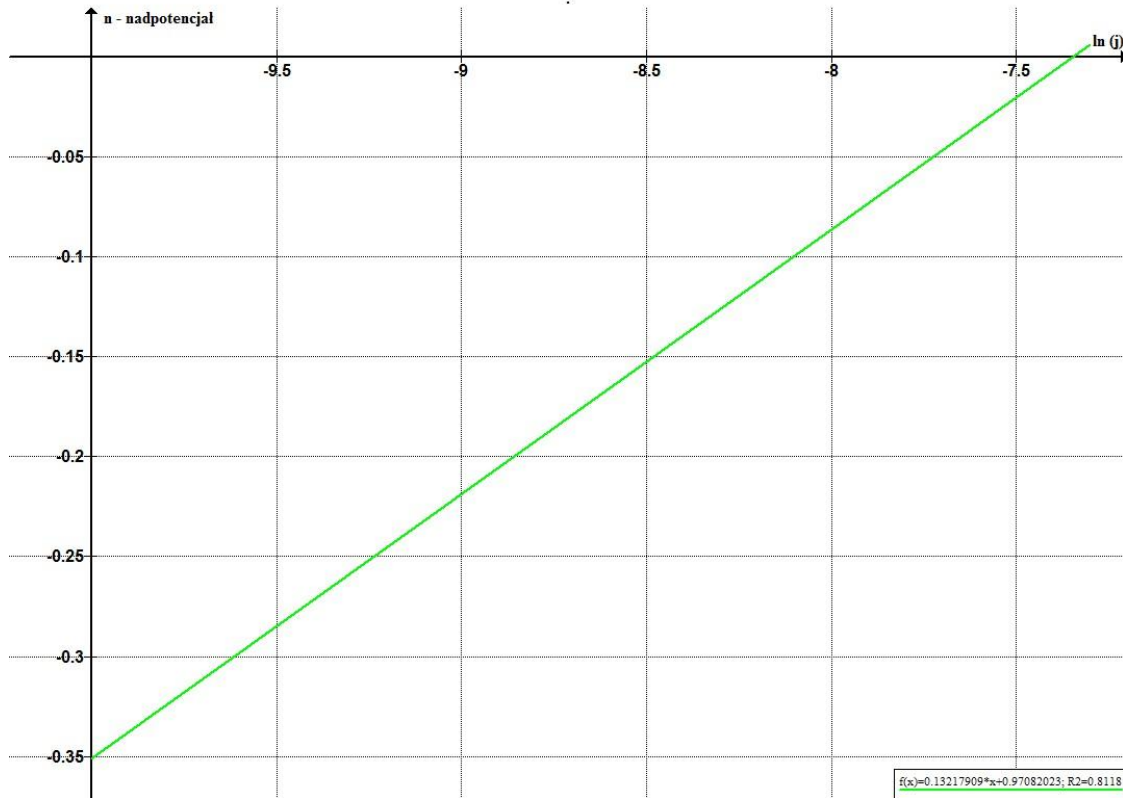


Wykres 90 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

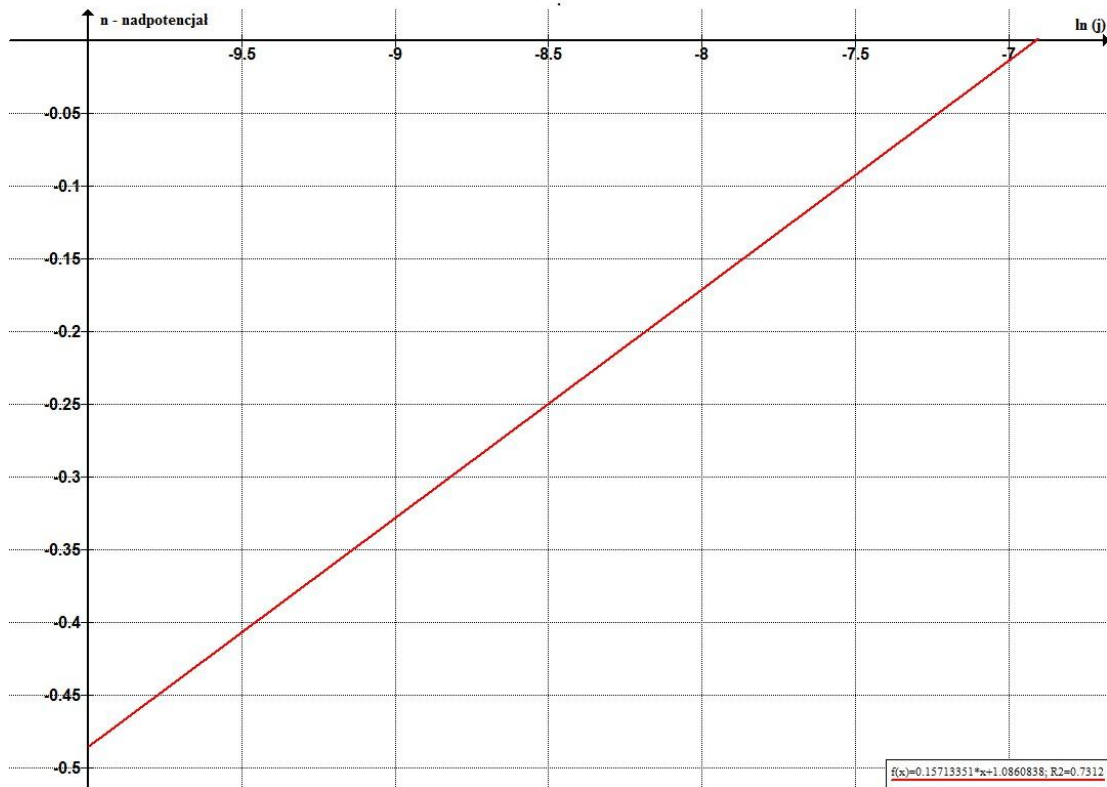


Wykres 91 Prosta Tafela. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

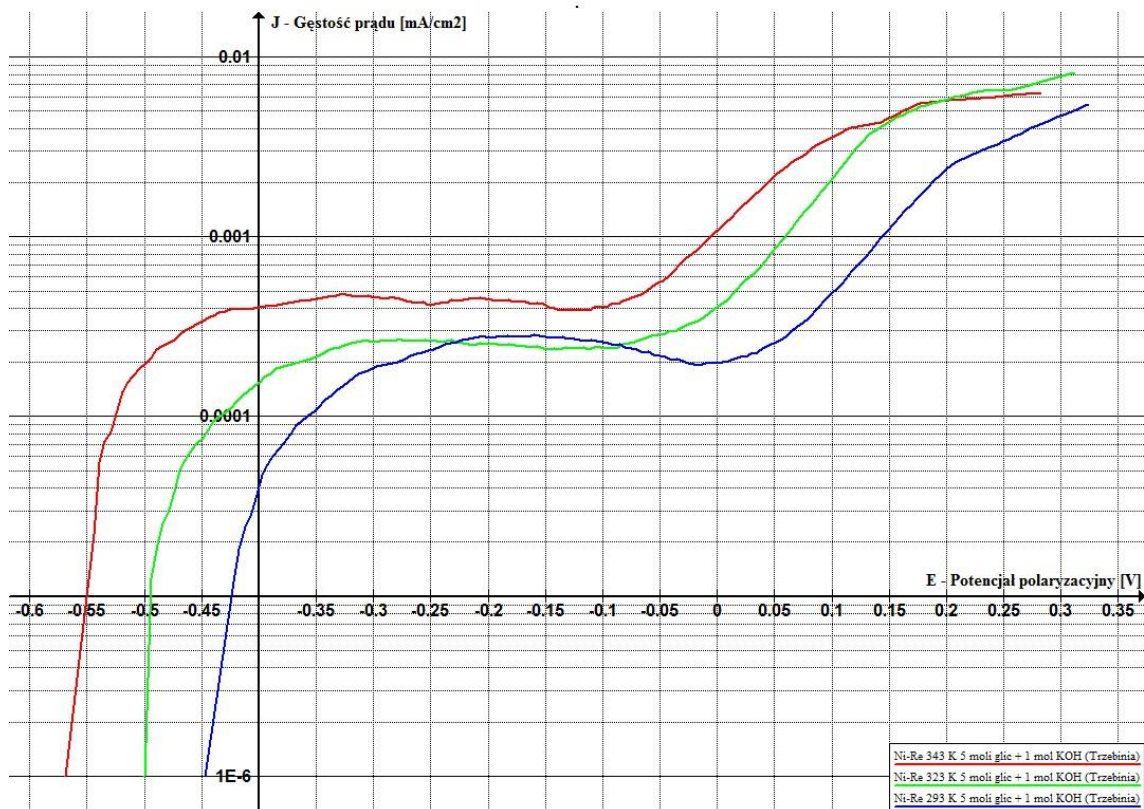


Wykres 92 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

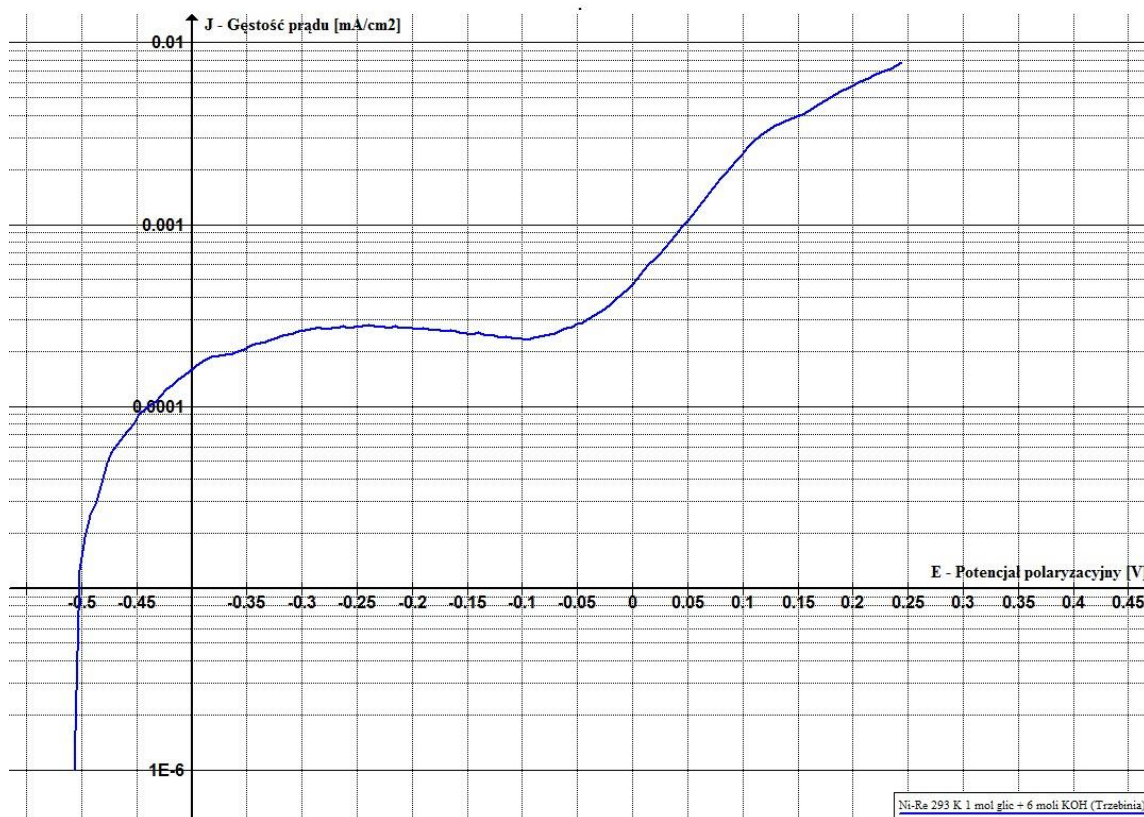


Wykres 93 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

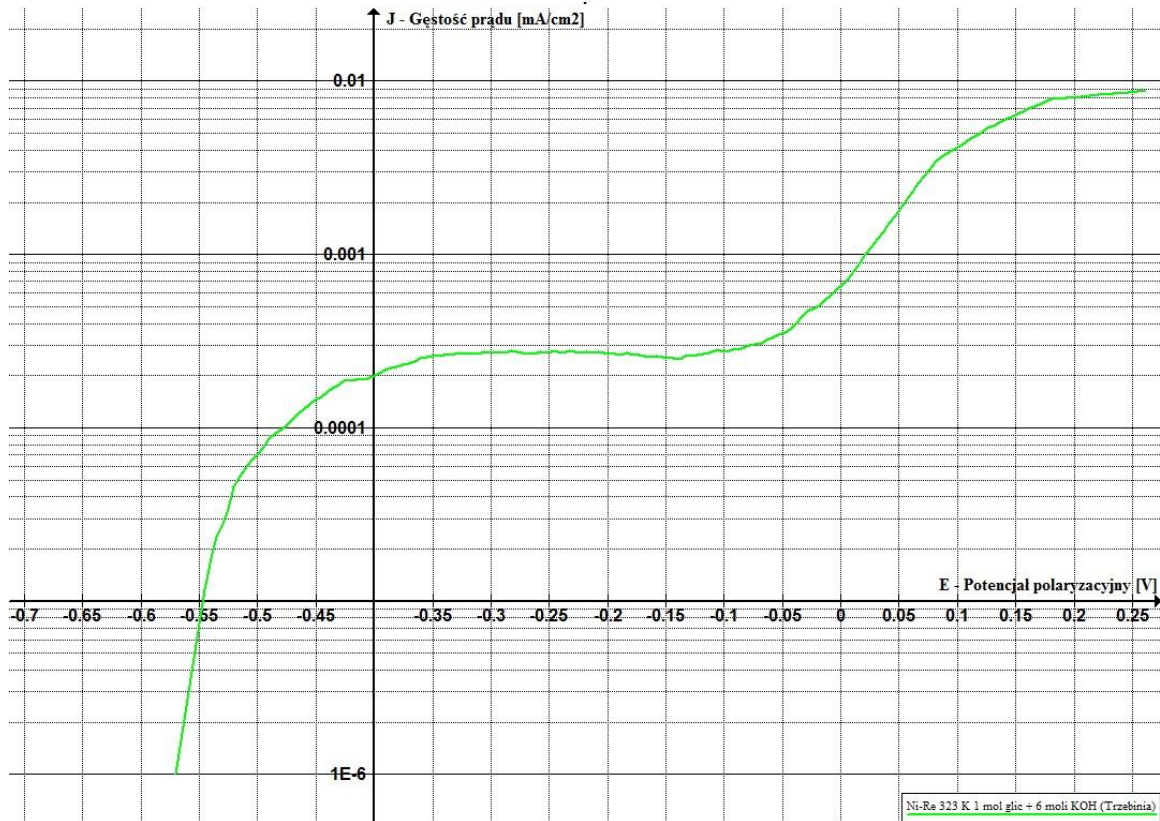


Wykres 94 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

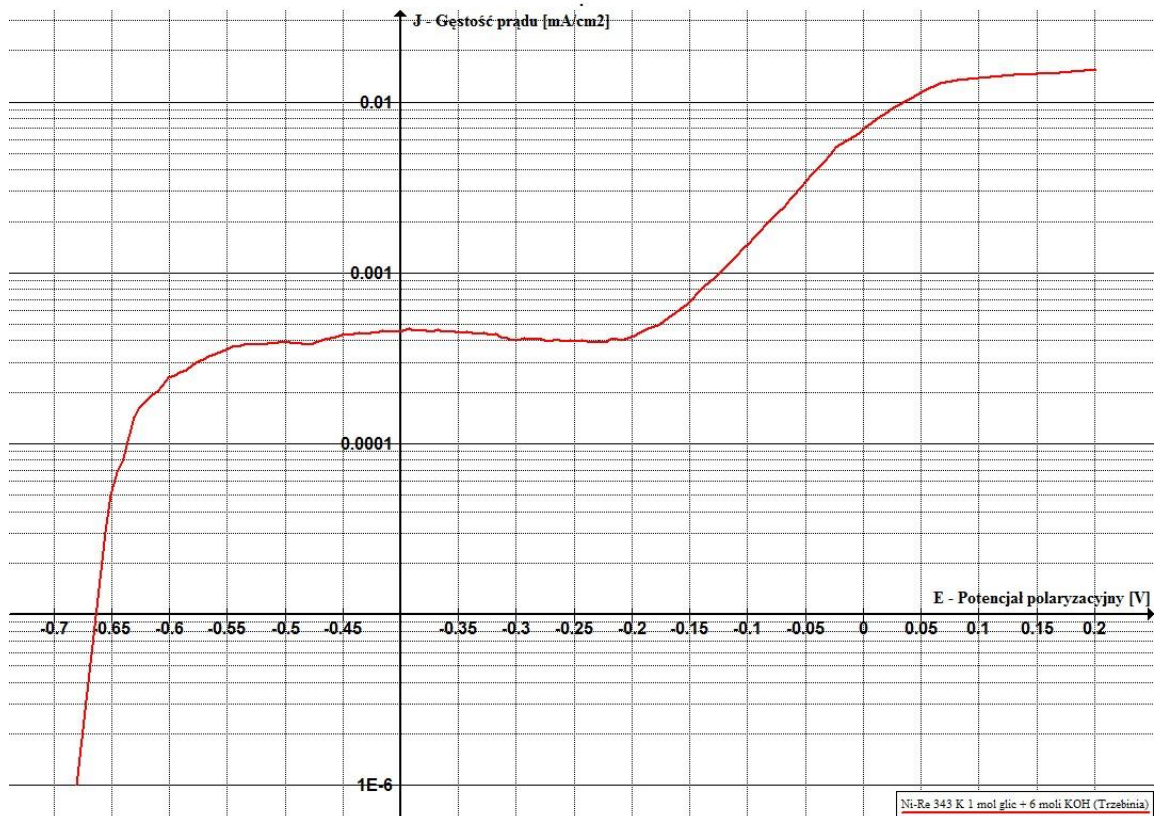


Wykres 95 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

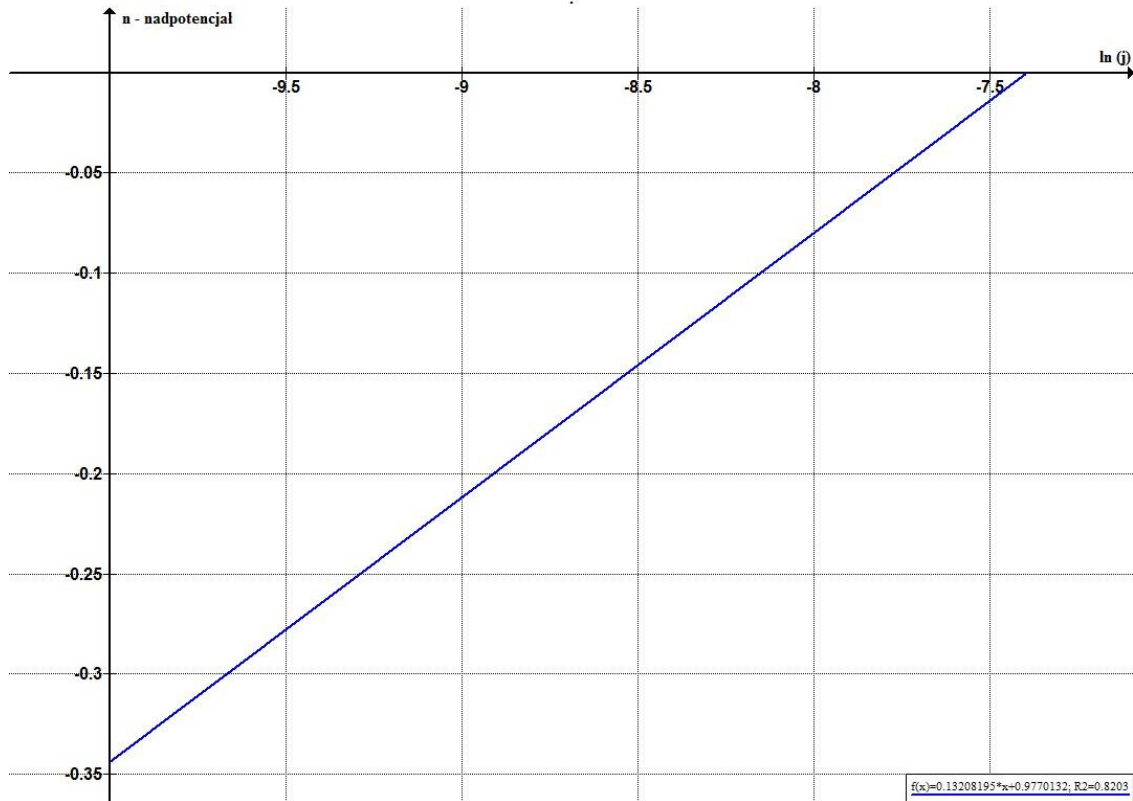


Wykres 96 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

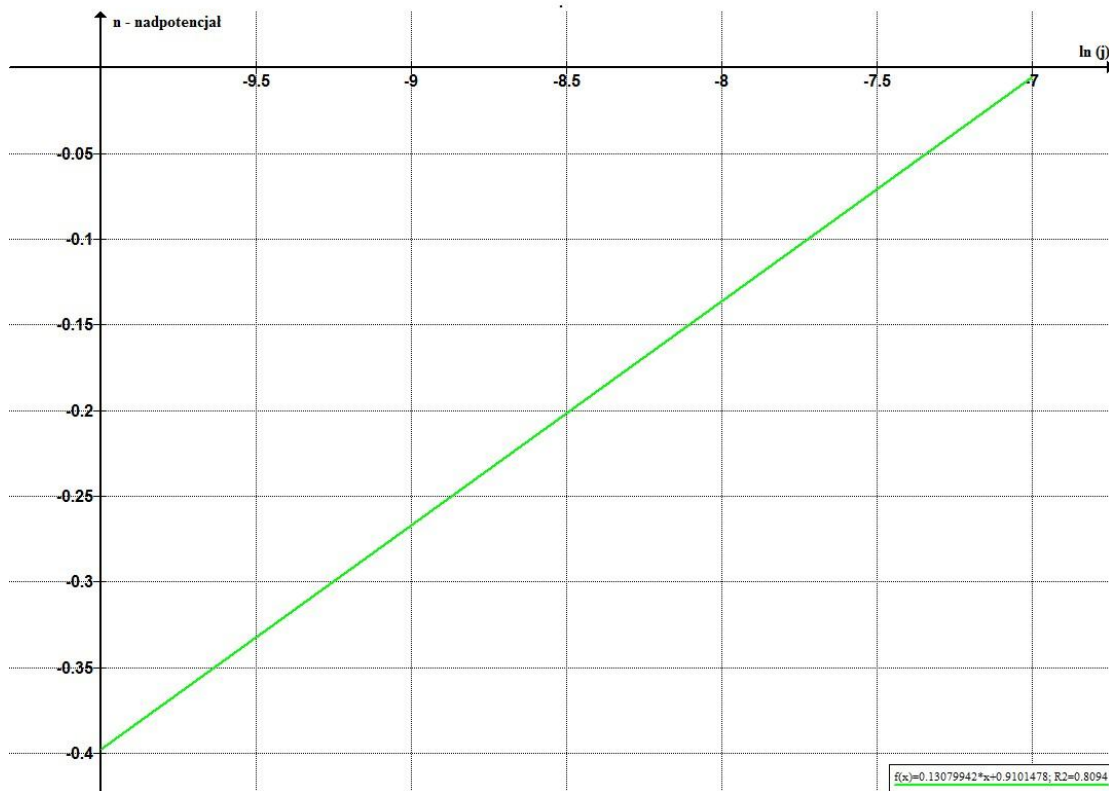


Wykres 97 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

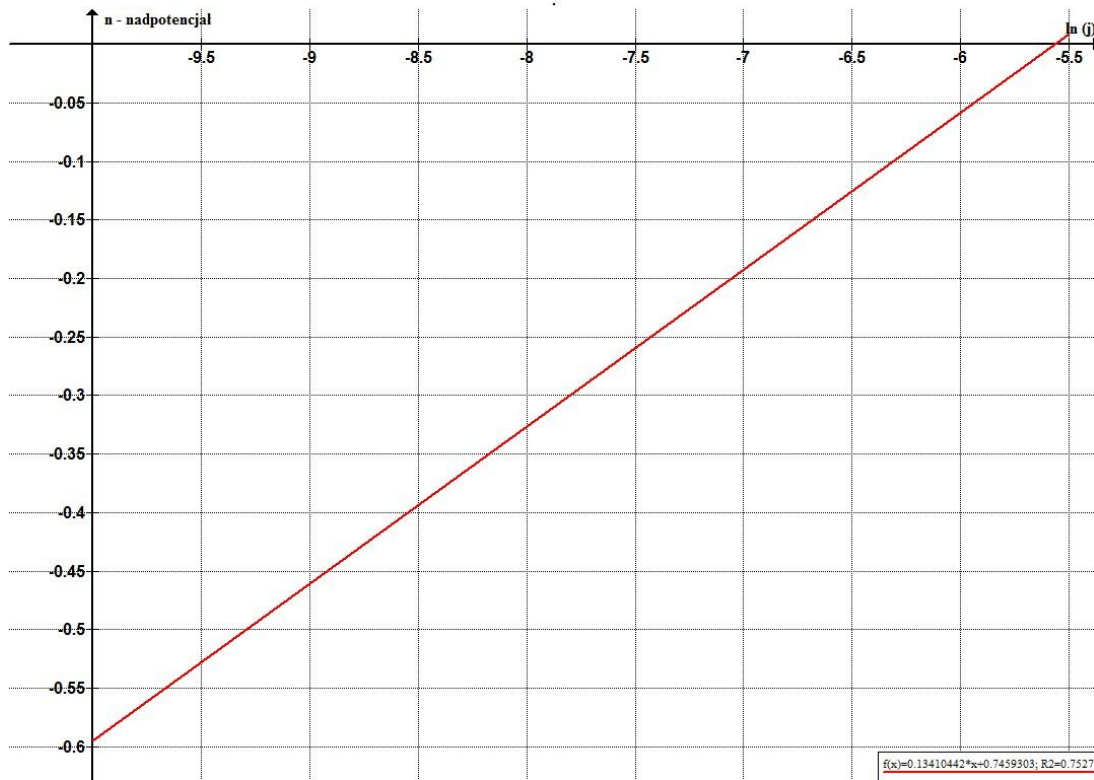


Wykres 98 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

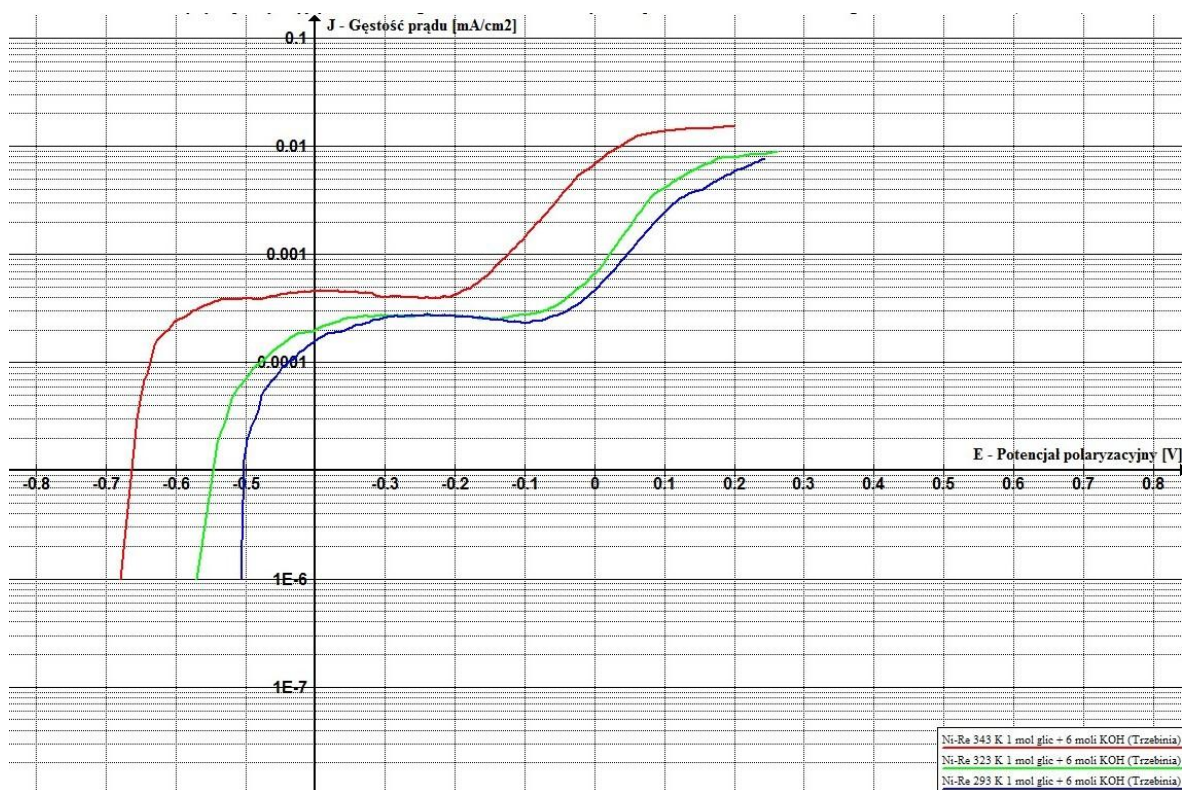


Wykres 99 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

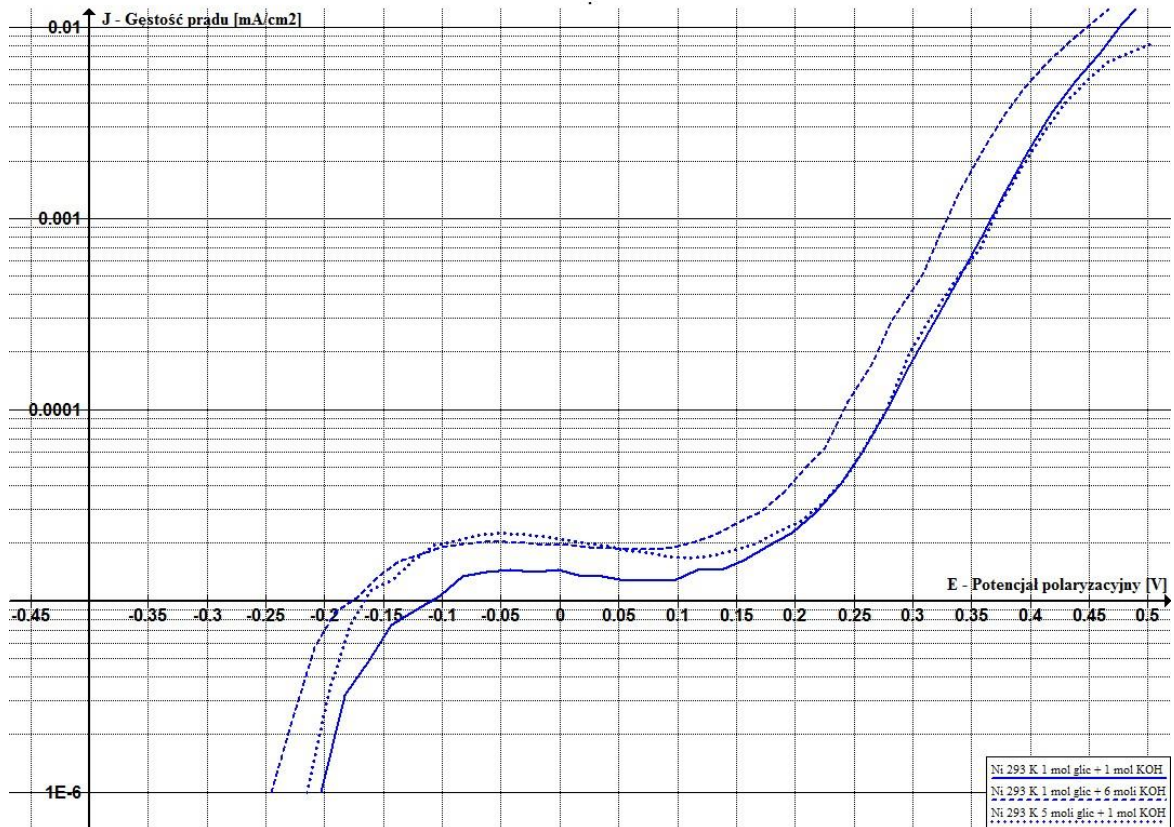


Wykres 100 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

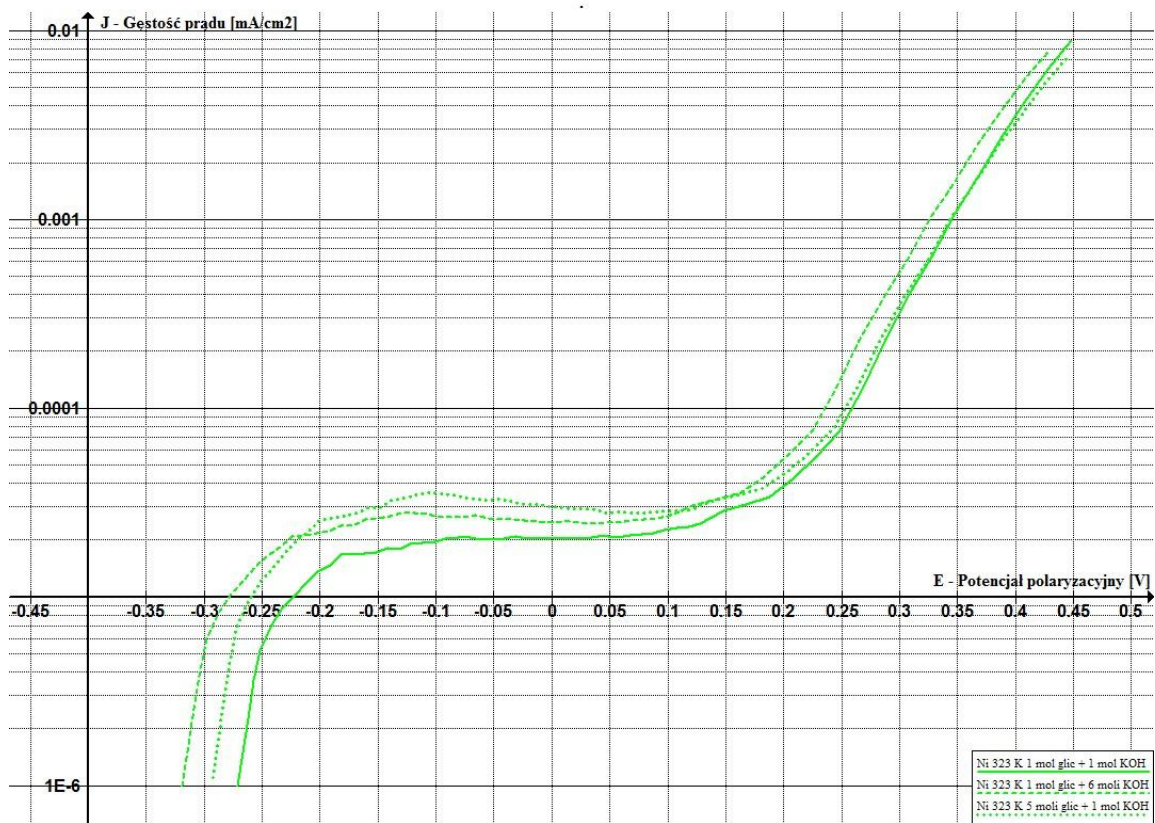


Wykres 101 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

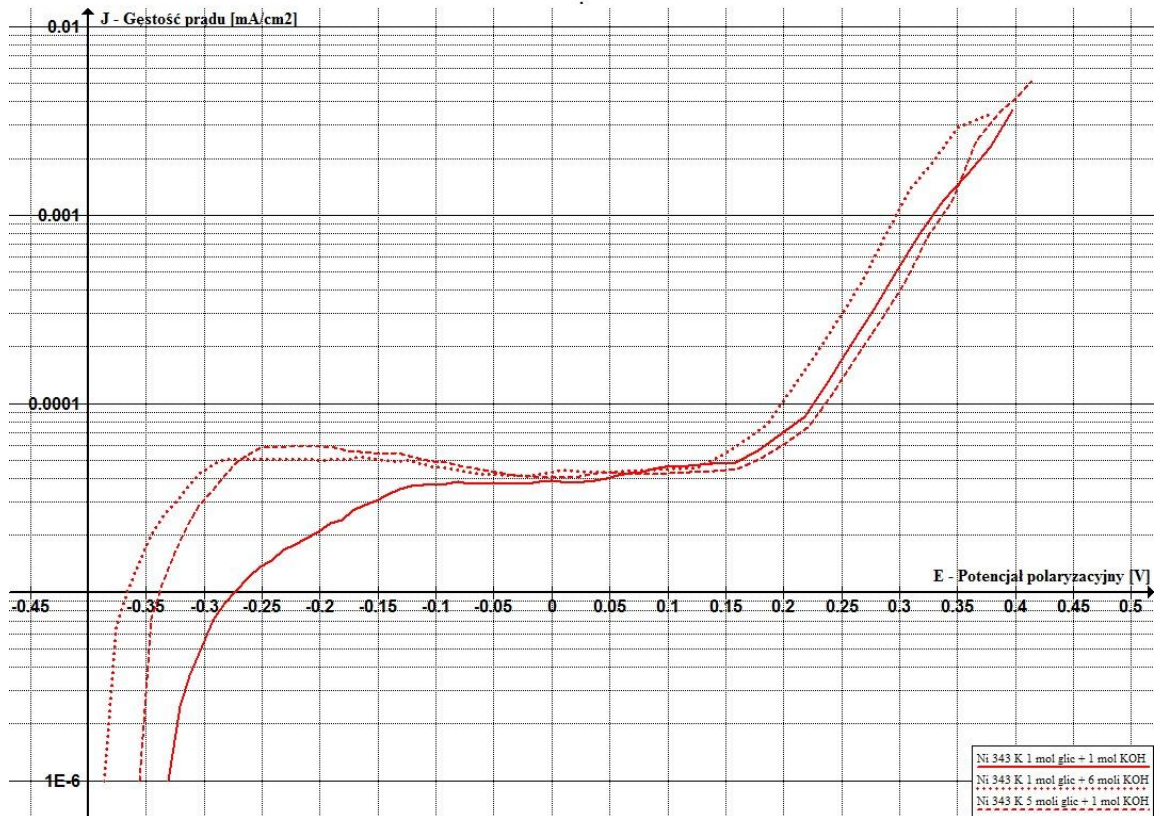


Wykres 102 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 293K, katalizator Ni.

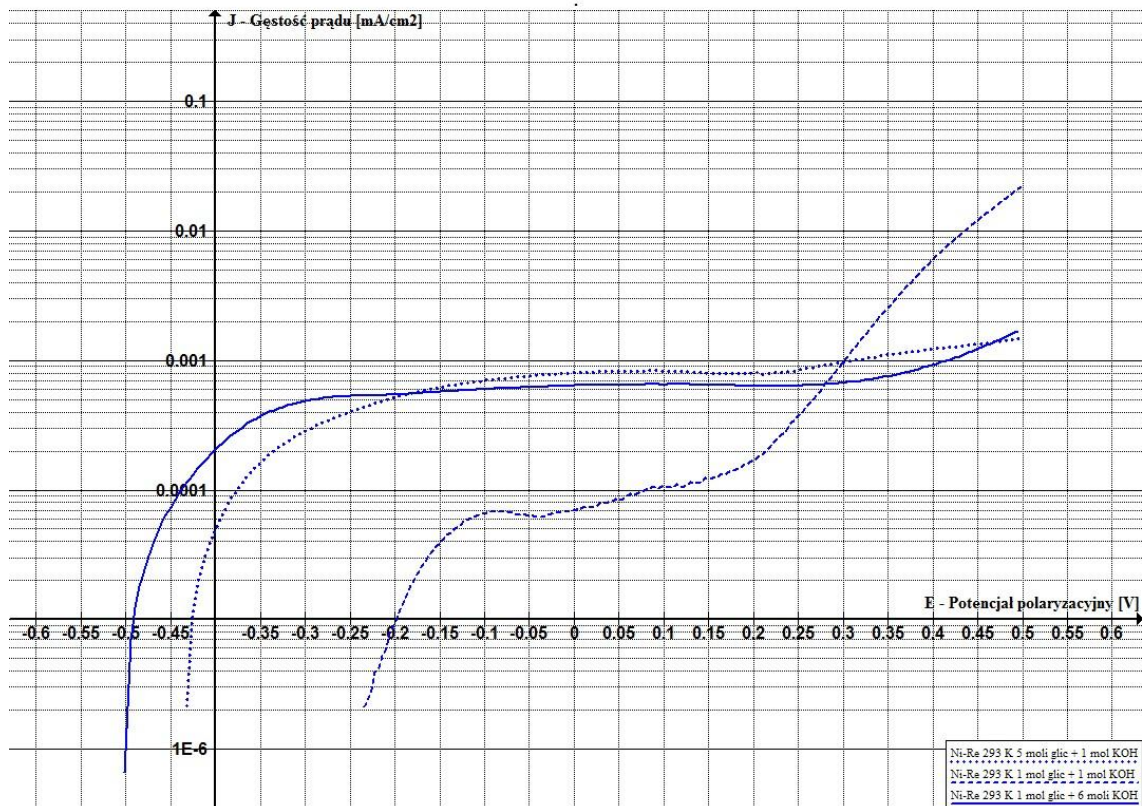


Wykres 103 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 323K, katalizator Ni.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

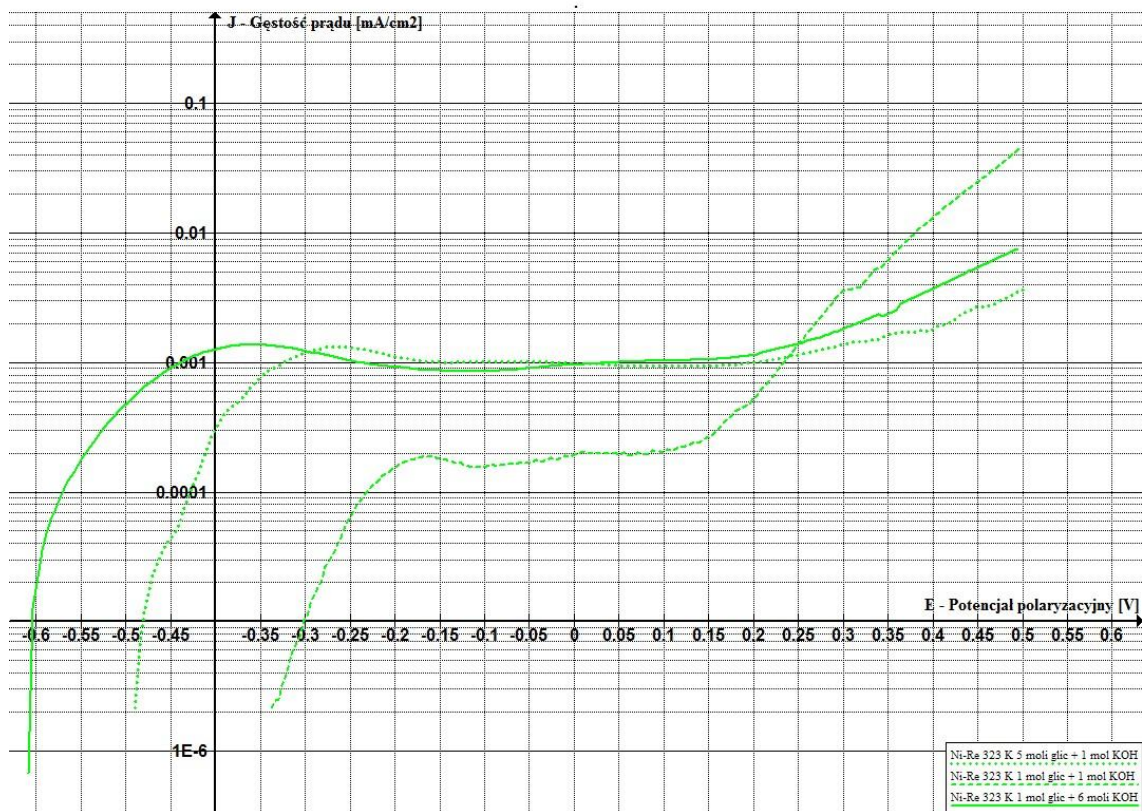


Wykres 104 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 343K, katalizator Ni.

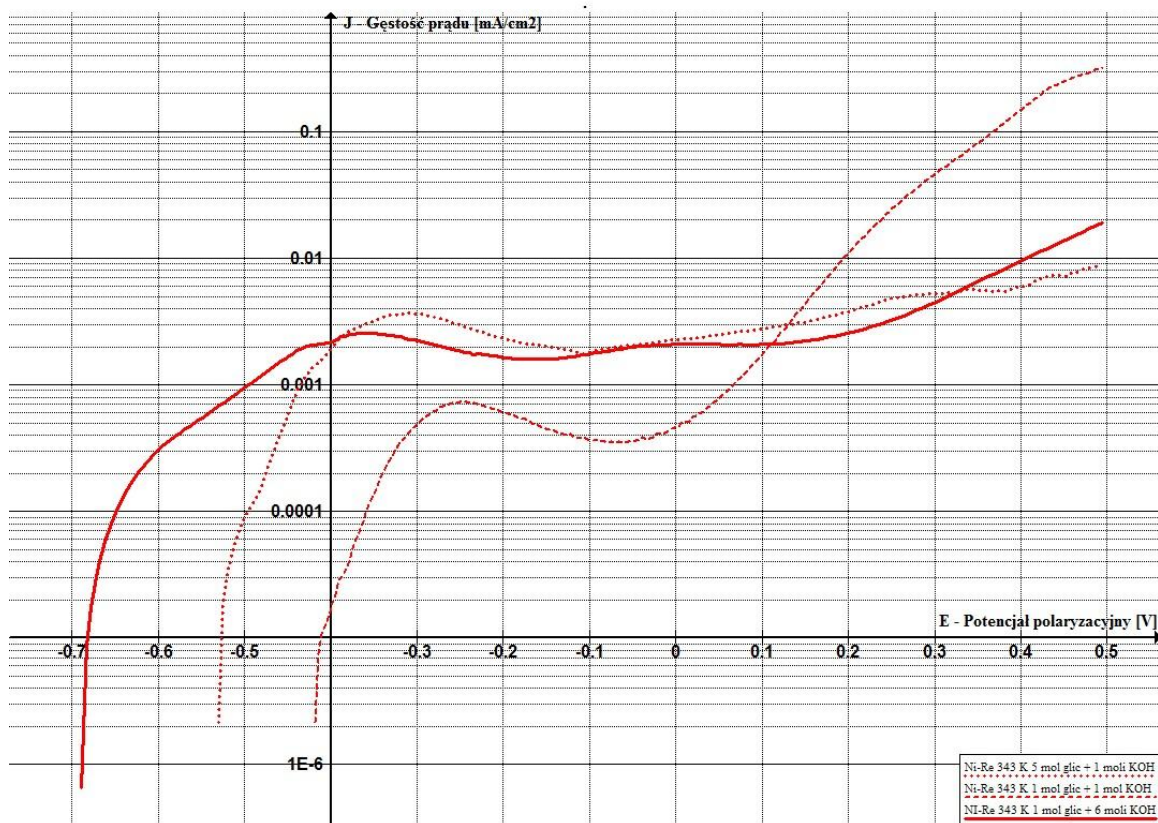


Wykres 105 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

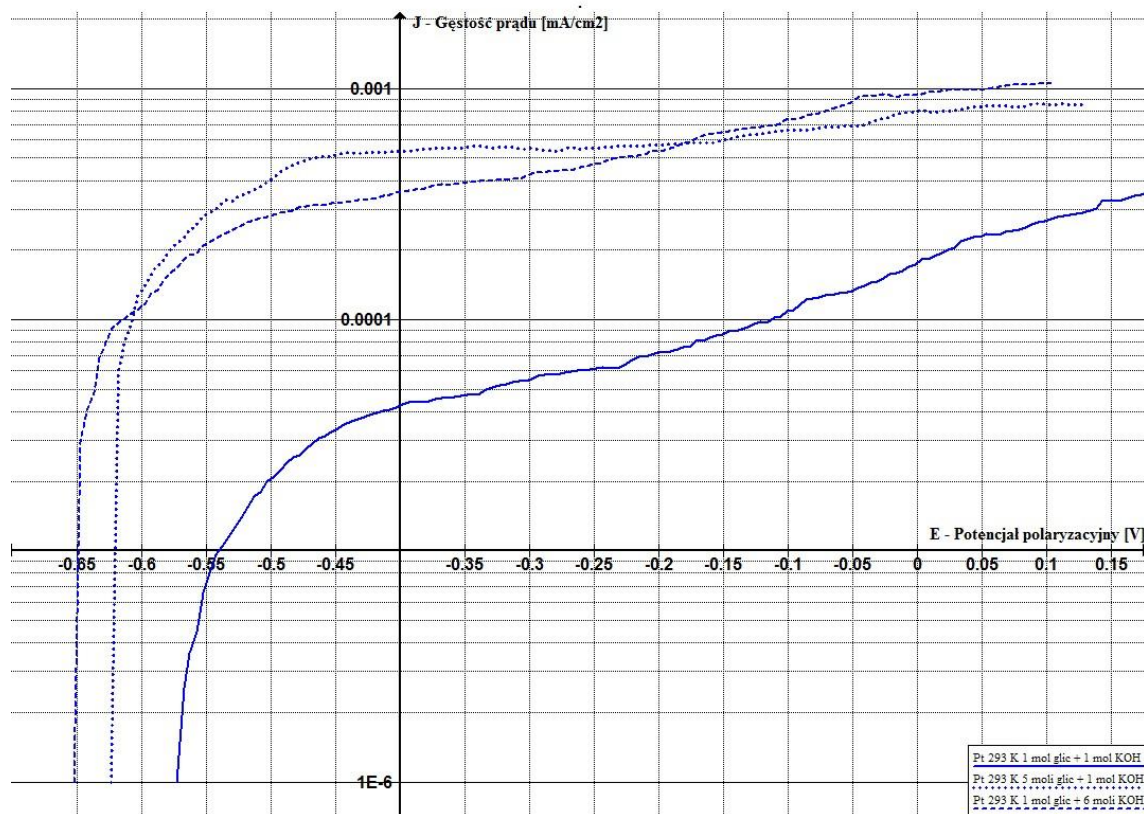


Wykres 106 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 323K, katalizator Ni-Re.

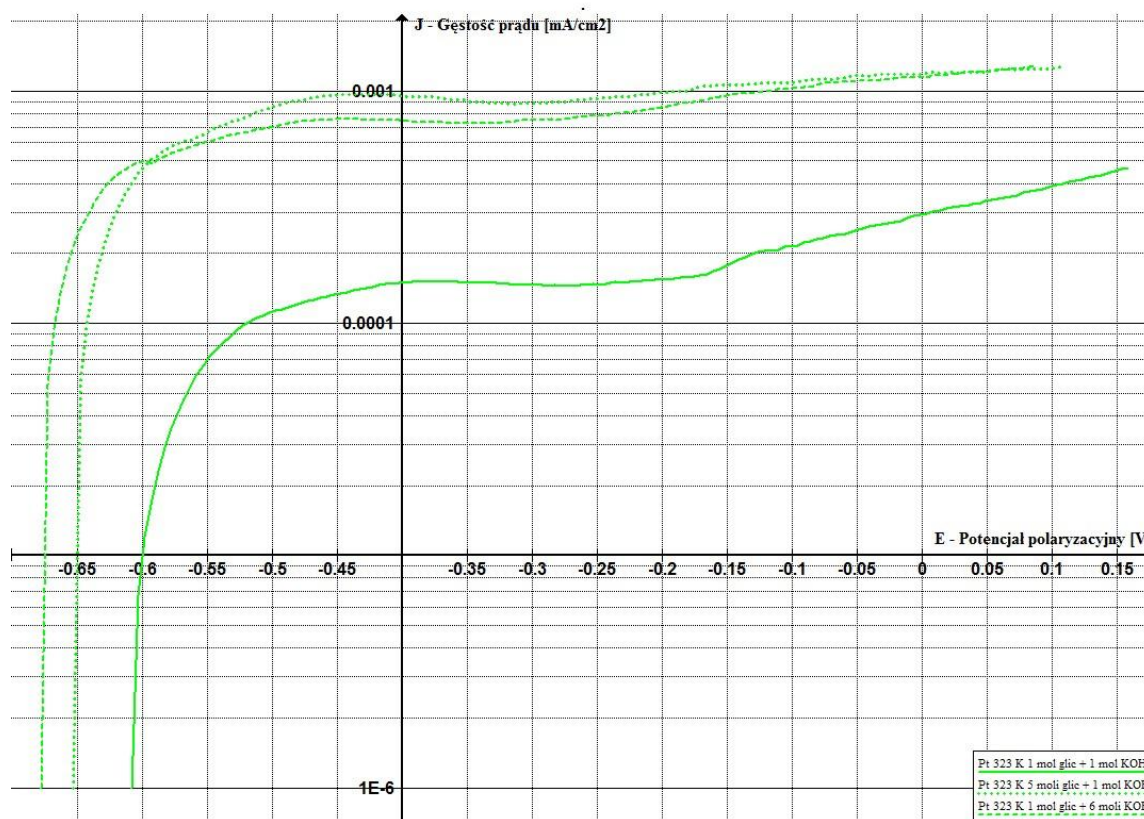


Wykres 107 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

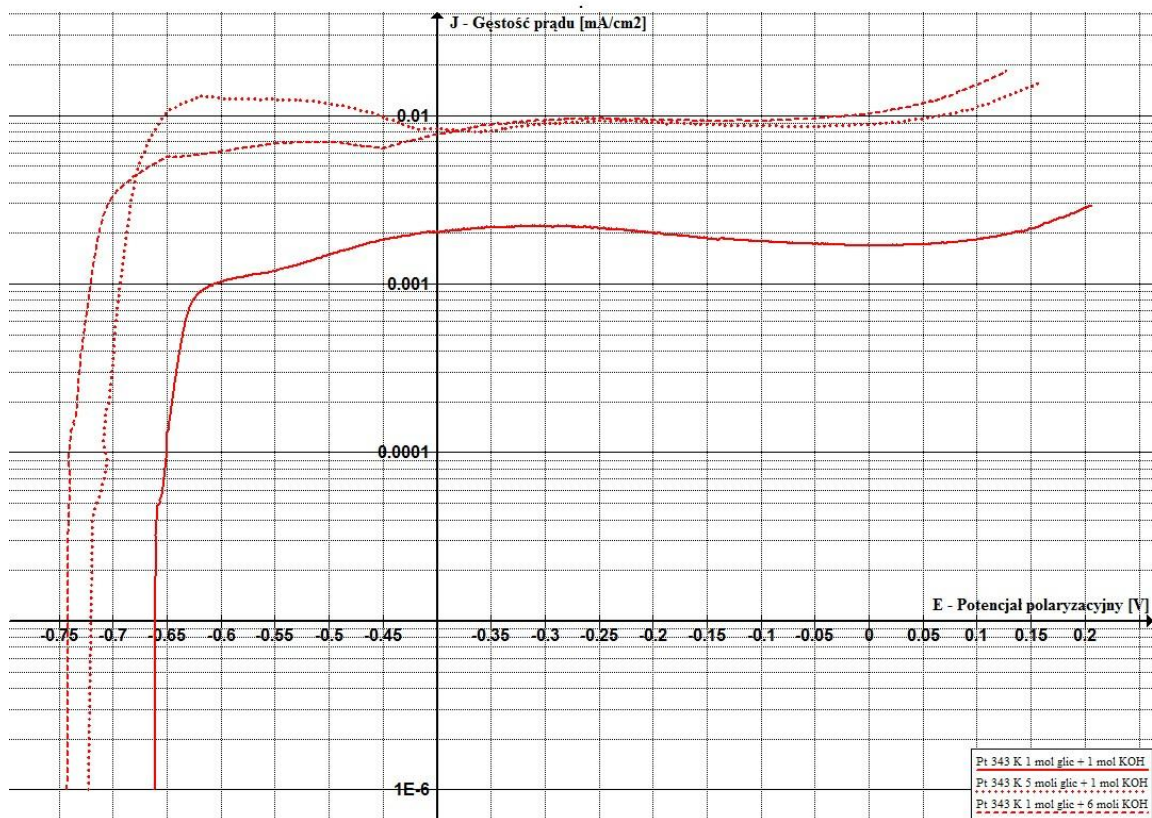


Wykres 108 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbkki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 293K, katalizator Pt.

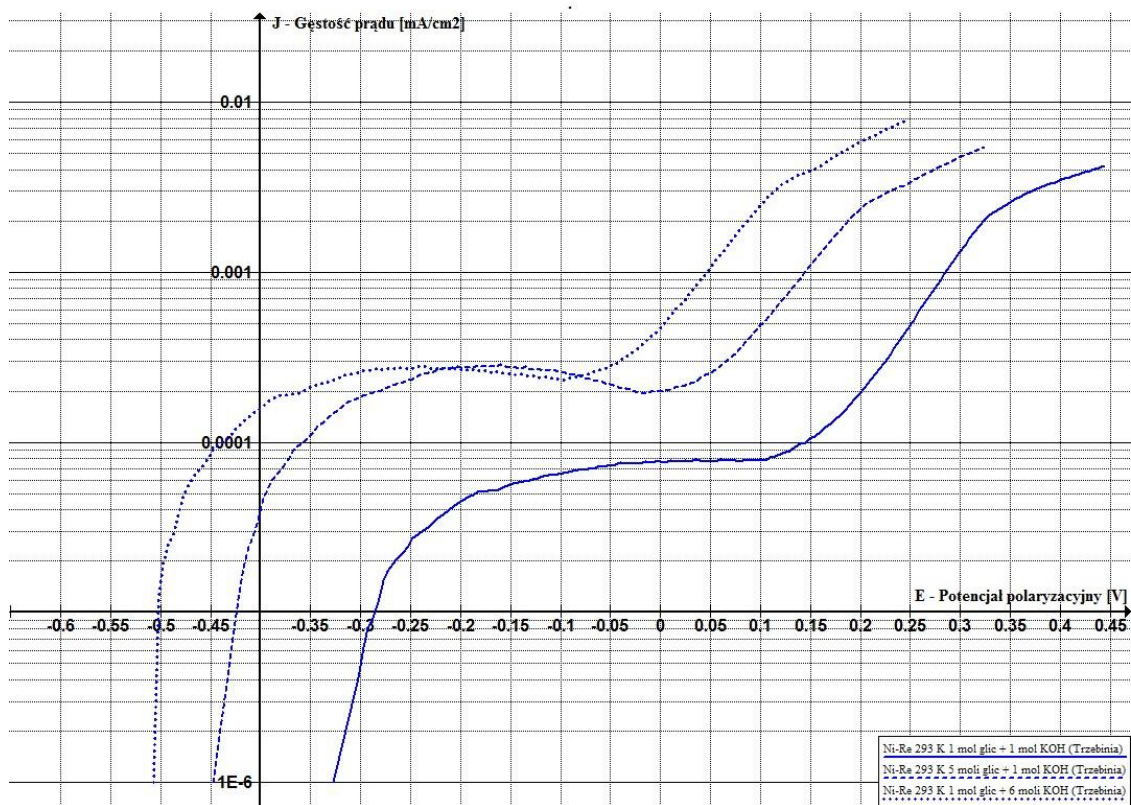


Wykres 109 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbkki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 323K, katalizator Pt.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

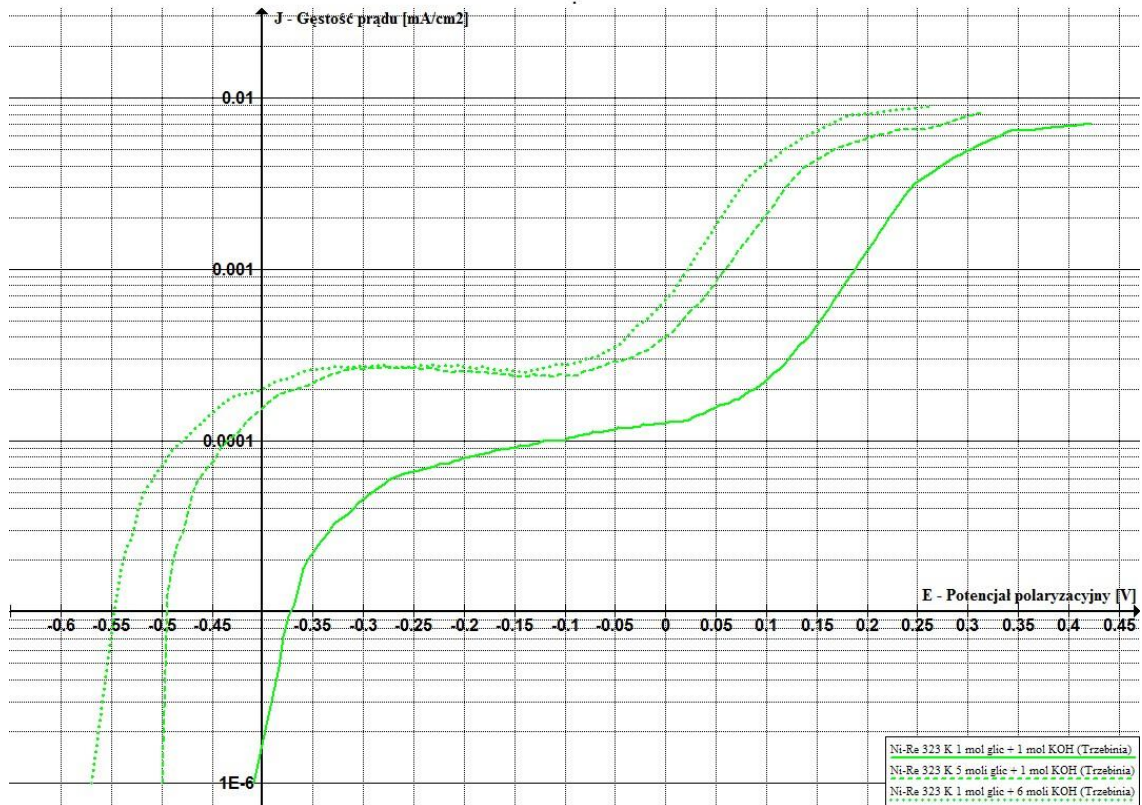


Wykres 110 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbkki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 343K, katalizator Pt.

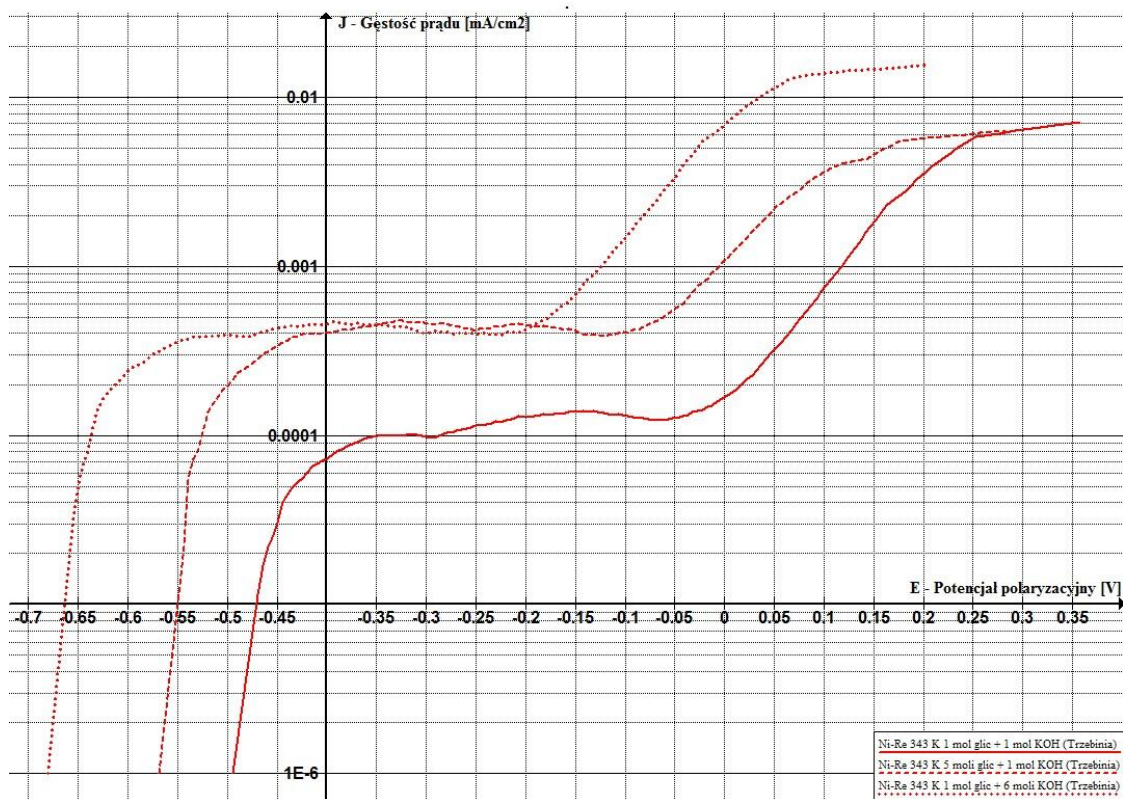


Wykres 111 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbkki: 1-1 Trzebinia, 5-1 Trzebinia i 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

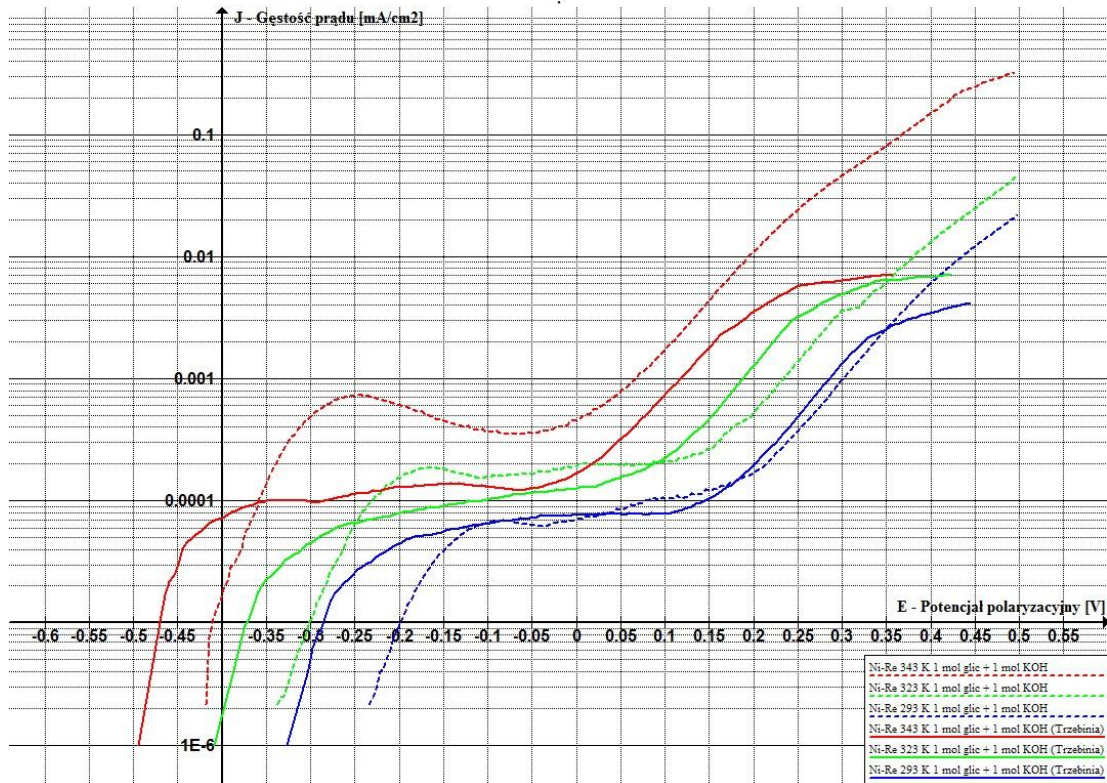


Wykres 112 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Trzebinia, 5-1Trzebinia i 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.

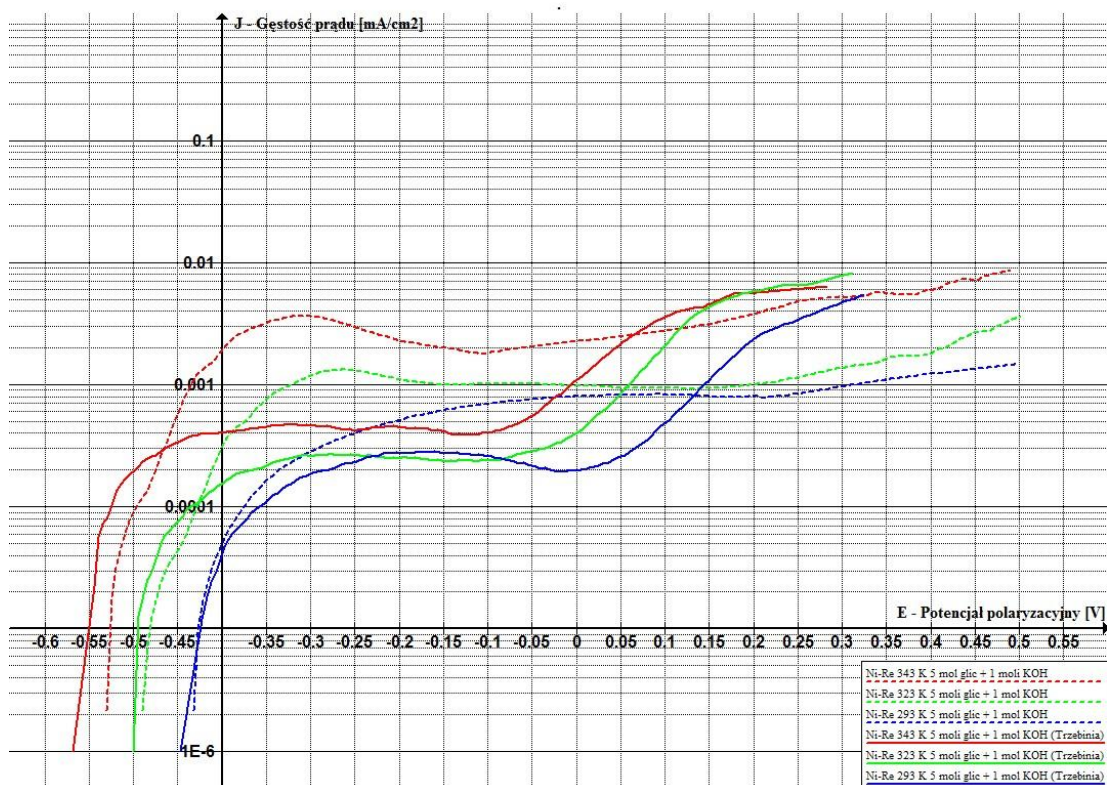


Wykres 113 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Trzebinia, 5-1Trzebinia i 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany

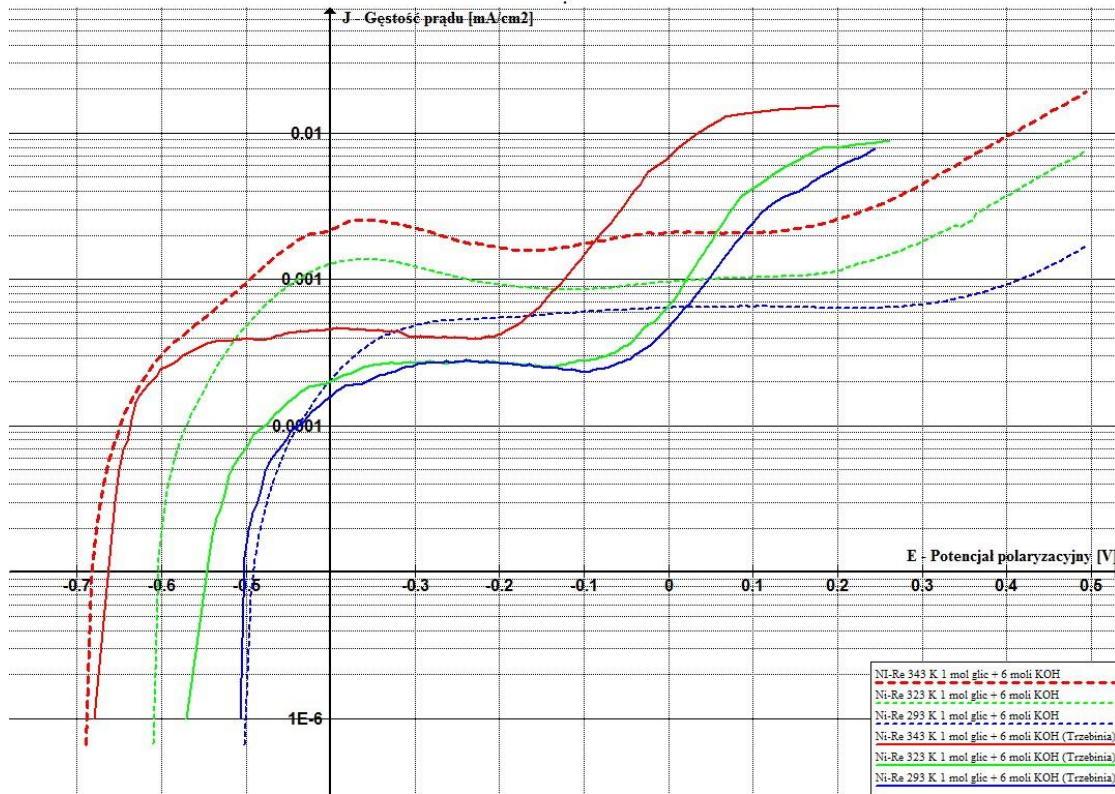


Wykres 114 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia i 1-1 Krośnowice, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.



Wykres 115 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia i 5-1 Krośnowice, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

WYZNACZANIE ENERGII AKTYWACJI PROCESU ELEKTROCHEMICZNEGO
Wyznaczanie energii aktywacji reakcji elektrochemicznej
na podstawie gęstości prądu wymiany



Wykres 116 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Trzebinia i 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły tezę, iż możliwe jest zagospodarowanie odpadów z produkcji biodiesla na drodze elektROUTLENIANIA.

Proces elektROUTLENIANIA był prowadzony na trzech katalizatorach (nikiel gładki, nikiel typu Rene'ya oraz gładka platyna), z wykorzystaniem elektrolitu zasadowego (KOH).

Próbki do badań pochodziły od dwóch producentów, stosujących różne technologie produkcji biopaliw, skutkiem czego był różny skład frakcyjny. Rafineria w Trzebini stosuje technologie produkcji biodiesla z wykorzystaniem katalizatora kwasowego. Zakład w Krośniewicach stosuje technologię z wykorzystaniem katalizatora alkalicznego.

Badania wstępne polegały na przeprowadzeniu serii badań próbki o stężeniu 1 mol glicerolu w 6 molowym elektrolicie, w trzech temperaturach (293K, 323K, 343K), na katalizatorze Pt. Wyniki badań wstępnych wykazały, że w przyjętych warunkach procesowych frakcja glicerynowa uległa przemianie elektrochemicznej.

W toku prac badawczych podjęto próbę ustalenia mechanizmu przebiegu procesu elektROUTLENIANIA frakcji glicerynowej. Proces ten przebiegał trzyetapowo. W pierwszym etapie gliceryna (będąca podstawowym składnikiem odpadowej frakcji pochodzącej z produkcji biodiesla) ulegała utlenieniu do dihydroksyacetonu. Jest to substancja wykorzystywana do produkcji emulgatorów, kremów do opalania oraz jako katalizator syntezy estrów. W drugim etapie dihydroksyaceton ulegał utlenieniu do kwasu oksypirowinogronowego. Związek ten znajduje zastosowanie w medycynie, jako środek hipoglikemizujący. Produktem trzeciego etapu był kwas mezoksalowy, znajdujący zastosowanie w syntezach chemicznych.

Do badań podstawowych wykorzystano poza katalizatorem Pt, również nikiel gładki oraz nikiel o strukturze rozłożonej typu Reney'a. Miało to na celu sprawdzenie, czy i w jakim zakresie proces elektROUTLENIANIA będzie przebiegał na innych, tańszych niż platyna, katalizatorach.

Pełna serię badań (na wszystkich katalizatorach) przeprowadzono na próbkach frakcji glicerynowej pochodzącej z Zakładu w Krośniewicach.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano analizy wpływu temperatury i stężeń na przebieg procesu elektROUTLENIANIA.

Zaobserwowano następujące zależności:

- Na katalizatorze Ni najwyższą wartość gęstości prądu wymiany uzyskano w temperaturze 343K i stężeniu 1-6, wynosiła ona 0,000069 mA/cm². Najwyższą energię aktywacji uzyskano dla stężenia 5-1 i wynosiła ona 25,74 kJ/mol. Na wzrost gęstości prądu wymiany wpływa wzrost stężenia glicerolu i elektrolitu, przy czym obserwuje się silniejszy wpływ elektrolitu.
- Na katalizatorze Ni-Re, w temperaturze 343K we wszystkich stężeniach, uzyskano porównywalne i jednocześnie najwyższe wartości gęstości prądów wymiany. Wynosiły one ok. 0,0015 mA/cm². Najwyższy wzrost gęstości prądu wraz z temperaturą zanotowano przy stężeniu 1-1 a przy stężeniach 5-1 i 1-6 wzrosty były porównywalne. We wszystkich temperaturach czynnikiem minimalnie silniej oddziałującym na wzrost wartości gęstości prądu wymiany jest wzrost stężenia glicerolu.
- Na katalizatorze Pt największą wartość gęstości prądu wymiany uzyskano przy stężeniu 5-1 (0,036 mA/cm²), przy tym stężeniu uzyskano jednocześnie najwyższą energię aktywacji – 64,73 kJ/mol. Czynnikiem najsilniej determinującym wzrost wartości gęstości prądu wymiany było stężenie glicerolu.
- Na wszystkich katalizatorach, niezależnie od stężenia wraz ze wzrostem temperatury wzrasta wartość gęstości prądu wymiany. Największe wzrosty wartości gęstości prądu wymiany wywołane wzrostem temperatury zanotowano na katalizatorze Pt.

Kryterium oceny katalizatorów była uzyskiwana gęstość prądu wymiany. Nie bez znaczenia był także koszt stosowanych katalizatorów.

Najniższe gęstości prądów wymiany uzyskiwano na katalizatorze Ni (kilkadziesiąt razy niższe niż na katalizatorze Ni-Re). Na katalizatorze Ni-Re uzyskiwano natomiast gęstości natężeń prądu wymiany kilka razy mniejsze niż na katalizatorze Pt. Różnice w uzyskiwanych wartościach gęstości prądu wymiany na katalizatorach Ni-Re i Pt były niewielkie, jednakże mając na uwadze koszty tych katalizatorów, do badań próbek frakcji glicerynowej pochodzącej z Rafinerii w Trzebini zastosowano tylko katalizator Ni-Re.

Wyniki badań próbek frakcji glicerynowej z Rafinerii w Trzebini porównano z wynikami badań uzyskanymi w identycznych warunkach dla próbek z Krośniewic i stwierdzono, że:

- W stężeniu 1-1, w temperaturze 293K gęstości prądów wymiany były porównywalne i wynosiły: $0,0000458 \text{ mA/cm}^2$ dla próbek Krośniewic, $0,0000524 \text{ mA/cm}^2$ dla próbek z Trzebini.

W temperaturze 323K gęstości prądów wymiany miały wartości: $0,000172 \text{ mA/cm}^2$ dla Krośniewic i $0,0001697 \text{ mA/cm}^2$ dla Trzebini.

W temperaturze 343K wyższą gęstość prądu wymiany uzyskano na próbce z Krośniewic – $0,0015 \text{ mA/cm}^2$, natomiast na próbce z Trzebini uzyskano gęstość prądu wymiany - $0,00033 \text{ mA/cm}^2$

Dla próbki 1-1 Krośniewice widoczny był bardzo silny wpływ temperatury na przebieg procesu elektrotleniania. Energia aktywacji tego procesu wynosiła $55,62 \text{ kJ/mol}$. Dla próbki 1-1 Trzebini energia aktywacji wynosiła $30,75 \text{ kJ/mol}$.

- W stężeniu 5-1, w temperaturze 293K gęstości prądów wymiany były porównywalne (dla próbki z Krośniewic - $0,000234 \text{ mA/cm}^2$, dla próbki z Trzebini – $0,000258 \text{ mA/cm}^2$)

W temperaturze 323K, wyższą gęstości prądu wymiany uzyskano dla próbki z Trzebini – $0,000639 \text{ mA/cm}^2$, dla Krośniewic uzyskano – $0,000450 \text{ mA/cm}^2$.

W temperaturze 343K wyższą gęstość prądu wymiany uzyskano na próbce z Krośniewic – $0,0015 \text{ mA/cm}^2$, natomiast na próbce z Trzebini uzyskano gęstość prądu wymiany - $0,00099 \text{ mA/cm}^2$.

Dla stężeń 5-1 wyższą energię aktywacji uzyskano dla próbki z Krośniewic, wynosiła ona $29,46 \text{ kJ/mol}$. Dla próbki z Trzebini energia aktywacji wynosiła $22,63 \text{ kJ/mol}$

W stężeniu 1-6, w temperaturze 293K wyższą wartość gęstości prądu wymiany uzyskano dla próbki z Trzebini ($0,000613 \text{ mA/cm}^2$), natomiast dla próbki z Krośniewic uzyskano ok. 2,5 raza mniejszą gęstość prądu wymiany ($0,00023 \text{ mA/cm}^2$).

W temperaturze 323K na próbce z Trzebini uzyskano wyższą wartość gęstości prądu wymiany ($0,00097 \text{ mA/cm}^2$). Dla próbki z Krośniewic uzyskano wartość gęstości prądu – $0,00067 \text{ mA/cm}^2$.

Dla temperatury 343K wartość gęstości prądu uzyskana na próbce z Trzebini ($0,00385 \text{ mA/cm}^2$) jest o ok. 2,5 raza wyższa od uzyskanej na próbce z Krośniewic ($0,0014 \text{ mA/cm}^2$), natomiast energie aktywacji mają wartości zbliżone i wynoszą: dla próbki z Trzebini – $28,55 \text{ kJ/mol}$, dla próbki z Krośniewic – $29,94 \text{ kJ/mol}$.

Wzrost gęstości prądu wymiany wraz z temperaturą jest porównywalny dla obu próbek, natomiast same wartości gęstości prądów wymiany dla próbek z Trzebini są wyższe.

- W przypadku próbek o niskim stężeniu elektrolitu pochodzących z Trzebini gęstość prądu wymiany jest nieco niższa. Sytuacja ta zmienia się, gdy próbkę rozpuszczamy w silnym elektrolicie zasadowym.
- Uzyskane wyniki wskazują, że źródło pochodzenia frakcji glicerynowej nie wpływa istotnie na przebieg procesu elektroutleniania.

Z uzyskanych charakterystyk prądowo-napięciowych wykreślono proste Tafela, na podstawie których wyliczono ogólne anodowe współczynniki przeniesienia ładunku. Na podstawie katów nachylenia prostych Tafela ustalono, który z dwóch czynników determinuje szybkość reakcji elektrodowej, tj. czy czynnikiem determinującym jest wytworzenie karbokationu, czy też przeniesienie protonu w głąb roztworu.

Wyznaczono energie aktywacji na podstawie gęstości prądu wymiany. Wykazano ścisłą zależność standardowej stałej szybkości reakcji od gęstości prądu wymiany. Umożliwiło to wyznaczenie energii aktywacji katalizatora bez ustalania stężeń w formie utlenionej oraz zredukowanej (C_R, c_O).

Przedstawiona w niniejszej pracy metoda określania elektrochemicznej energii aktywacji elektrodowej reakcji na podstawie gęstości prądu wymiany nie został jak dotąd opisany w literaturze.

Zagospodarowanie odpadów z produkcji biodiesla, pomimo wielu istniejących metod, w dalszym ciągu jest istotnym problemem. Tylko nieznaczna część wytworzonych odpadów jest obecnie przetwarzana w sposób efektywny.

Zaprezentowany sposób przetwarzania odpadowej frakcji glicerynowej na drodze elektrochemicznej stwarza możliwości wykorzystania nowej metody zagospodarowania przynajmniej części tego typu odpadów.

Spis literatury

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23.04.2009
- [2] W.Jerzykiewicz, B.Naraniecki, K.Terelak, S.Trybuła, J.Kosno, M. Lukosek, Zagospodarowanie frakcji glicerynowych instalacji biodiesla, Przegląd Chemiczny 86/5/2007 s. 397-402.
- [3] S. Trybuła, K. Terelak, Formal glicerynowy jako komponent paliwowy, Materiały Seminarium II Targi Wiedzy Technologicznej, Opole, 19-20 października 2006, 5.
- [4] J. Kosno, W. Jerzykiewicz, B. Naraniecki, M. Lukosek, Frakcja glicerynowa z instalacji biodiesla surowcem dla wyrobów chemii gospodarczej i środków pomocniczych, Materiały Seminarium II Targi Wiedzy Technologicznej, Opole, 19-20 października 2006, 2.
- [5] J. Kijeński, M.E. Mróz, W. Tęcza, Wykorzystanie frakcji izobutenowej w procesach eteryfikacji i estryfikacji związków pochodzących ze źródeł odnawialnych, Przemysł Chemiczny 85 (2006), 594-597.
- [6] S. Papanikolau, S. Fakas, M. Fick, et al., Biotechnological valorisation of raw glycerol discharged after bio-diesel (fatty acid methyl esters) manufacturing process; production of 1,3-propanediol, citric acid and single cell oil, Biomass and Bioenergy 32 (2008), 60-71.
- [7] M. Lukosek, W. Jerzykiewicz, B. Naraniecki, J. Kosno, Nowe kierunki przerobu naturalnych surowców tłuszczowych dla różnych technicznych zastosowań, Materiały Seminarium II Targi Wiedzy Technologicznej, Opole, 19-20 października 2006, 3.
- [8] T. Ito, Y. Nakashimada, K. Senba, T. Matsui, N. Nishio, Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process, Journal of Bioscience and Bioengineering 100 (2005), 260-265.
- [9] J.L. Gras, R. Nauguier, M. Mchich, Tetrahedron Letters 1987, 28, nr 52, 6601.
- [10] http://www.admworld.com/naen/pressroom/newspopup.asp?id=365&name=ADM_Announces_Polyols_facility; M. McCoy, Chem. & Eng. News 2006, 84 (6), 7; <http://pubs.acs.org/cen/news/84/i06/8406note3.html>
- [11] S. Keith, Challenges and opportunities for glycerol as a renewable feedstock, Focus on Catalysis 2008 (2008), 1-2.
- [12] A. Dibenedetto, et al., Converting wastes into addend value products: from glycerol carbonate, glycidol and epichlorhydrin using environmentally friendly synthetic routes, Tetrahedron, 67(2011)1308-1313.

- [13] M. Spadło, Nowa generacja technologii epichlorohydryny z wykorzystaniem biogliceryny jako surowca, *Przemysł Chemiczny*, 11(2011).
- [14] ACS Patent Watch, 2007, January 8
<http://www.chemistry.org/portal/a/c/s/1/acdisplay.html?DOC=patentwatch%5Cindex.html>
- [15] Mohanprasad A. Dasari, Pim-Pahn Kiatsimkul, Willam R. Sutterlin, Galen J. Suppes Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Chemical Week 2003*, 165 (17), 7.
- [16] J. Haber, K. Pamin, J. Połtowicz, Katalityczne transformacje gliceryny dla jej utylizacji jako produktu ubocznego przy produkcji biopaliw, *Sprawozdanie z działalności badawczej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w roku 2007*, Kraków Luty 2008.
- [17] R. Ciriminna, G. Palmisano, C. D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA, *Tetrahedron Letters* 47 (2006), 6993-6995.
- [18] N. Pachauri, B. He, Presented at 2006 ASABE Annual Internat. Meeting, Portland, 9–12 lipca 2006 r., Paper nr 066223.
<http://www.webpages.iudaho.edu/~bhe/pdfs/asabe066223.pdf>
- [19] L. Ma, D. He, Z. Li, Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in heterogenolysis of glycerol to propanediol, *Catalysis Communications* 9 (2008), 2489-2495.
- [20] F. Porta, L. Prati, Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity, *Journal of Catalysis* 224 (2004), 397-403.
- [21] Y. Mu, Z.-L. Xiu, D.-J. Zhang, A combination bioprocess of biodiesel production by lipase with microbial production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae*, *Biochemical Engineering Journal* 40 (2008), 537-541.
- [22] Resins from renewable resources, *Reinforced Plastics* 52 (2008), 19.
- [23] Du Pont Tate & Lyle Bio products begins bio-propanediol production, *Focus on Surfactants* 2007 (2007), 4-5.
- [24] D. Smidova, P. Mikulasek, R. Stloukal, S. Hirschmann, The biodiol production; separation of model biomass by microfiltration, *Desalination* 200, (2006), 466-467.
- [25] M. Warzała, Rozwój produkcji biodiesla w Polsce i kierunki zagospodarowania frakcji glicerynowej, *Materiały Seminarium II Targi Wiedzy Technologicznej*, Opole, 19-20 października 2006, 1.

- [26] Z. Yuan, et al., Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO, *Catalysis*, *ibid.*101(2010)7099-7103.
- [27] D. Roy, et al., Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156(2010) 31-37.
- [28] W. Rymowicz, A. Rywińska, B. Żarowska, P. Juszczak, Citric acid production from raw glycerol by acetate mutants of *Yarrowia lipolytica*, *Chem. Pap.* 60 (2006), 391-394.
- [29] Alicja Kośmider, Agnieszka Drożdżyńska, Katarzyna Czaczyk, Możliwości wykorzystania surowców odpadowych w procesie fermentacji propionowej, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2009, 6 (67), 4.
- [30] Ewa Walaszczyk, Waldemar Podgórski, Dominik Marzec, Wpływ makroelementów na proces biosyntezy kwasu szczawiowego z glicerolu przez *Aspergillus niger*. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.* 2011, 1 (74), 165 – 172.
- [31] Stanisław Błazejak, Lidia Stasiak-Różańska, Krzysztof Markowski, Edyta Lipińska, Zwiększenie zdolności biosyntezy dihydroksyacetonu przez bakterie *Gluconacetobacter xylium* za pomocą mutagenizacji promieniowaniem UV, *Acta Sci. Pol., Biotechnologia* 10 (2) 2011.
- [32] Metabolic Engineering of *Escherichia coli* for Efficient Conversion of Glycerol to Ethanol Cong T. Trinh, Friedrich Srienc <http://aem.asm.org/content/75/21/6696>
- [33] Piotr Hanczakowski, Wykorzystanie glicerolu pozostałego po produkcji biopaliw w żywieniu zwierząt gospodarskich, *Wiadomości Zootechniczne*, R. XLVI (2008), 2: 17-20.
- [34] J. Kijeński, Z. Krawczyk, Perspektywy rynku gliceryny, *Przegląd Chemiczny* 86/4/2007, 273-277
- [35] M. Slinn, K. Kendall, Ch. Mallon, J. Andrews, Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen, *Bioresource Technology* 99 (2008), 5851-5858.
- [36] S. Fernando, S. Adhikari, K. Kota, R. Bandi, Glycerol based automotive fuels from future biorefineries, *Fuel* 86 (2007), 2806-2809.
- [37] U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Acrolein. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, D.C. 1999.
- [38] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *Journal of Catalysis* 257 (2008), 163-171.

- [39] Virent energy systems conversion of glycerol stream in a biodiesel plant; <http://www.virent.com/whitepaper/BiodieselWhitepaper.pdf>
- [40] Maleszka R., Wang PY, Schneider H. Ethanol production from Dgalactose and glycerol by *Pachysolen tannophilus*. *Enzyme Microb Technol* 1982; 4: 349-352.
- [41] Ito T, Nakashimada Y, Senba K, Matsui T, Nishio N. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *J Biosci Bioeng* 2005; 100: 260-265.
- [42] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 2002, 418, 964; omówienia: E. Chormet, S. Czernik, 928, *Innovations report* 29.08.2002; http://www.innovations-report.de/html/energie_elektrotechnik/bericht_1243.html
- [43] J.A. Dumesic, W.B. Kim, T. Voithl, G.J. Rodriguez-Rivera, *Science* 2004, 305, 1280; omówienie: <http://wistechology.com/article.php?id=1135>
- [44] G.W. Huber, J.W. Shabaker, J.A. Dumesic *Science* 2003, 300, 2075; omówienie: *Intute: science, engineering & technology*; <http://www.intute.ac.uk/sciences/spotlight/issue12/catalysts.html>
- [45] Patent. Polska, 381819. Sposób oczyszczania i wykorzystania gliceryny odpadowej. Heropolitański Ryszard, Grzywa - Niksińska Irena, Machałowska, Małgorzata, Gieruszczak Marek, Polska. Opubl. 01-09-2008.
- [46] Patent. Polska, 383841. Środek myjąco-konserwujący. Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej BLACHOWNIA, Lukosek Marek, Jerzykiewicz Wojciech, Naraniecki Bronisław, Waćkowski Janusz, Tomik Zbigniew, Zdunek Artur, Fiszer Renata, Polska. Opubl. 25-05-2009.
- [47] Patent. Polska, 385009. Mikrobiologiczna utylizacja odpadów uzyskiwanych w produkcji biodiesla. SKOTAN S.A., Rymowicz Waldemar, Baszczok Franciszek, Polska. Opubl. 26-10-2009.
- [48] Patent. Polska, 382733. Sposób zagospodarowania odpadów glicerynowych: płynnych, quasi stałych i stałych, powstających przy produkcji biodiesla z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych. ENERGO-EKO s.c. Zakład Modernizacji Kotłów i Instalacji Ochrony Środowiska, Kaczmarek Marian, Gąsior Jan, Długokęcki Leszek, Polska. Opubl. 05-01-2009.
- [49] Patent. Polska, 384451. Mieszanina do spalania w piecach stałopalnych na bazie fazy glicerynowej. Przedsiębiorstwo Farmaceutyczne Okoniewscy VETOS-FARMA Sp. z o.o., Okoniewski Piotr, Polska. Opubl. 17-08-2009.

- [50] Patent. Polska, 379283. Sposób przerobu frakcji glicerynowej z procesu transestryfikacji triglicerydów kwasów tłuszczowych. Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, Kijeński Jacek, Migdał Antoni, Osawaru Osazuwa, Śmigiera Ewa, Polska. Opubl. 01-10-2007.
- [51] Patent. Polska, 380910. Sposób wydzielania gliceryny z warstwy glicerynowej. WIEDEMANN Polska Sp. z o. o., Smenda Jerzy, Kuziemski Kazimierz, Polska. Opubl. 28-04-2008.
- [52] Patent. Polska, 381399. Sposób przygotowania do spalania i spalania frakcji glicerynowych z procesu transestryfikacji olejów roślinnych i układ instalacji do spalania. Biuro nowej techniki badań, Juliszewski Tadeusz, Raczyński Lech, Krupnik Jan, Polska. Opubl. 07-07-2008.
- [53] Gawdzik A., Gajda St., Technika cieplna, Podręcznik akademicki, Opole 2001.
- [54] Redey L. Ogniwa paliwowe, WNT, Warszawa 1973.
- [55] Atkins P.W., Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1999.
- [56] Atkins P.W., Trapp C.A., Cady M.R., Ginnte C., Chemia fizyczna, Chemia fizyczna zbiór zadań z rozwiązaniami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [57] Bartelmus G., Proces wymiany masy pomiędzy cieczą a powierzchnią ciała stałego we współprądowym reaktorze ze stałym złożem, Zeszyt 124, Politechnika Śląska, Gliwice 1991.
- [58] Szczepaniak W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [59] Praca zbiorowa pod redakcją Ireny Baranowskiej, Wybrane działy analizy instrumentalnej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.
- [60] P.W. Atkins, Chemia fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [61] Bockris John, Modern Electrochemistry, Plenum Publishing Company, 1973.
- [62] Kiswa A. Elektrochemia cz.II Elektrodyka, WNT, Warszawa, 2001.
- [63] Kiswa A. Elektrochemia cz.I Jonika, WNT, Warszawa, 2000.
- [64] Zbigniew Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN Warszawa 1977.
- [65] Jiri Koryta, Jiri Dworak, Ilasta Bohackowa, Elektrochemia, PWN Warszawa 1980.
- [66] Elektrookislenie v organieceskoj chemii: Rol kation radiakalov kak intermediatov v sinteze. Kunihsa Yoshida. Moskva: MIR, 1987.
- [67] Henryk Scholl, Tadeusz Błaszczuk, Paweł Krzyczmoniak, Elektrochemia, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 1998.

- [68] M. Gonet, R. Dylewski, Elektrochemia przemysłowa, Inżynieria elektrochemiczna, Wyd. Politechniki Śl., Gliwice, 2002.
- [69] Adam Hulanicki, Współczesna chemia analityczna – wybrane zagadnienia, PWN Warszawa 2001.
- [70] R. Dylewski, W. Gnot, M. Gonet, Elektrochemia przemysłowa, Wybrane procesy i zagadnienia, skrypt uczelniany Politechniki Śląskiej nr 2172, Gliwice, 1999.
- [71] A. Cygański, Podstawy metod elektroanalitycznych, PWN Warszawa 1995.
- [72] A. Cygański, Metody elektroanalityczne, WNT, Warszawa, 1996.
- [73] A. Hulanicki, Współczesna chemia analityczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [74] A.J.Bard and L.R.Faulkner, Electrochemical methods, fundamental and applications, Wiley, New York 1980.
- [75] Praca zbiorowa pod red. Witolda Podkówki, Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku, Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
- [76] D. Skoog, D. West, F. Holler, S. Crouch, Podstawy chemii analitycznej, t.2, PWN, 2007.
- [77] E. Szyszko, Instrumentalne metody analityczne, PZWL, Warszawa, 1975.
- [78] G.W.Ewing, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa, 1980.
- [79] Wojciech T. Kacperski, Inżynieria procesowa. [T. 2] Procesy dyfuzyjne; Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego. Politechnika Radomska, Radom 2001.
- [80] J. Garaj, Fizyczne i fizykochemiczne metody analizy, WNT, Warszawa, 1981.
- [81] J. Gomółka, F. Kowalczyk, A. Franke, Współczesne chemiczne źródła prądu, MON, Warszawa, 1977.
- [82] J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, tom 3, PWN, Warszawa, 1987.
- [83] J. Wang, Analytical electrochemistry, VCH Publisher Inc., New York, Cambridge 1994.
- [84] K. Pogoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1986.
- [85] K. Danzer, E. Than, D. Molch, L. Küchler, Analityka, Wyd. II, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1993.
- [86] Jan Bandrowski, Andrzej Gierczycki, Jan Thullie, Przykłady i zadania z dyfuzyjnego transportu masy, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
- [87] R. Kocjan (red.), Chemia analityczna. Analiza instrumentalna t. 2, PZWL, Warszawa, 2001.
- [88] Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1982.

- [89] W. Kubiak, J. Gołas – Instrumentalne metody analizy chemicznej, Wyd. Nauk. AKAPIT, Kraków 2005.
- [90] W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa, 1996.
- [91] W. Ufnalski, Elementy elektrochemii, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1996.
- [92] W.S. Bagocki, W.N. Florow, Chemiczne źródła energii elektrycznej, WNT, Warszawa, 1965.
- [93] Zbigniew Brzózka, Wojciech Wróblewski, Sensory chemiczne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- [94] Aleksander Ciszewski, Technologia chemiczna: procesy elektrochemiczne, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [95] J. Saba, Wybrane metody instrumentalne stosowane w chemii analitycznej, Wyd. UMCS Lublin, 2008.
- [96] Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie polityki energetycznej państwa do 2030 r., Monitor Polski 2010 nr 2 poz. 11
- [97] Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 3 lipca 2013 r. w sprawie ogłoszenia raportu dla Komisji Europejskiej dotyczącego wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych za 2011 r., Monitor Polski 2013 poz. 598
- [98] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008-2013, Dz.U. 2007 nr 110 poz. 757
- [99] Michael Bowker, Philip R. Davies, Layla Saeed Al-Mazroai. Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source, Catalysis Letters, March 2009, Volume 128, Issue 3-4, p. 253-255
- [100] Vasileia M. Daskalaki, Dimitris I. Kondarides, Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions, Catalysis Today, 15 June 2009, Volume 144, Issues 1–2, Pages 75–80
- [101] Tiziano Montini, Valentina Gombac, Laura Sordelli, Juan José Delgado, Xiaowei Chen, Gianpiero Adami, Paolo Fornasiero, Nanostructured Cu/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Aqueous Solutions. Catalysis for New Energy Technologies, 7 March 2011, Volume 3, Issue 3, pages 574–577

Spis tabel

Tabela 1 Wykaz próbek do badania	36
Tabela 2 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Pt.....	39
Tabela 3 Harmonogram badań	43
Tabela 4 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	44
Tabela 5 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	46
Tabela 6 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	47
Tabela 7 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Krośniewice, trzy temperatury, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.....	48
Tabela 8 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.	49
Tabela 9 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.	51
Tabela 10 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.	52
Tabela 11 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Krośniewice, trzy temperatury, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.....	53
Tabela 12 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.	54
Tabela 13 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.	55
Tabela 14 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re, Pt.	56
Tabela 15 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.....	58
Tabela 16 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	58
Tabela 17 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	59
Tabela 18 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	59
Tabela 19 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	60
Tabela 20 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	60
Tabela 21 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	61
Tabela 22 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	62
Tabela 23 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 5-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	62
Tabela 24 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	63
Tabela 25 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	63

Tabela 26 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	64
Tabela 27 Zestawienie parametrów prostych Tafela dla próbki 1-6 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	65
Tabela 28 Teoretyczne wyznaczanie ogólnego współczynnika przeniesienia ładunku.....	70
Tabela 29 Zestawienie teoretycznych wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela (TWKP).....	71
Tabela 30 Zestawienie rzeczywistych wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela (RWKP).....	72
Tabela 31 Zestawienie parametrów, z których wyznaczono energie aktywacji procesu elektrodowego oraz wartości tych energii aktywacji dla poszczególnych stężeń i katalizatorów.....	85

Spis wykresów

Wykres 1 Zawartość poszczególnych składników frakcji glicerynowej w zależności od producenta.	32
Wykres 2 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-1 Krośniewice, katalizator Pt.	80
Wykres 3 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 5-1 Krośniewice, katalizator Pt.	80
Wykres 4 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-6 Krośniewice, katalizator Pt.	81
Wykres 5 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-1 Krośniewice, katalizator Ni-Re.	81
Wykres 6 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 5-1 Krośniewice, katalizator Ni-Re.	81
Wykres 7 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-6 Krośniewice, katalizator Ni-Re.	82
Wykres 8 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-1 Krośniewice, katalizator Ni.	82
Wykres 9 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 5-1 Krośniewice, katalizator Ni.	82
Wykres 10 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-6 Krośniewice, katalizator Ni.	83
Wykres 11 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-1 Trzebinia, katalizator Ni-Re.	83
Wykres 12 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 5-1 Trzebinia, katalizator Ni-Re.	83
Wykres 13 Zależność logarytmu gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$ dla próbki 1-6 Trzebinia, katalizator Ni-Re.	84
Wykres 14 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Pt.	87
Wykres 15 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	87
Wykres 16 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.	88
Wykres 17 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	88
Wykres 18 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.	89
Wykres 19 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	89
Wykres 20 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	90
Wykres 21 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.	90
Wykres 22 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	91
Wykres 23 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	91
Wykres 24 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	92
Wykres 25 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.	92
Wykres 26 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	93
Wykres 27 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Krośniewice, temp. 323K katalizator Pt.	93

Wykres 28 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.....	94
Wykres 29 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	94
Wykres 30 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krosniewice, temp. 323K, katalizator Pt.	95
Wykres 31 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	95
Wykres 32 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.	96
Wykres 33 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	96
Wykres 34 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	97
Wykres 35 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.....	97
Wykres 36 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	98
Wykres 37 Prosta Tafela. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	98
Wykres 38 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	99
Wykres 39 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.	99
Wykres 40 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	100
Wykres 41 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	100
Wykres 42 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.....	101
Wykres 43 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	101
Wykres 44 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	102
Wykres 45 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	102
Wykres 46 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.	103
Wykres 47 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	103
Wykres 48 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.	104
Wykres 49 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.....	104
Wykres 50 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	105
Wykres 51 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.	105
Wykres 52 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	106
Wykres 53 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.	106
Wykres 54 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	107
Wykres 55 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	107
Wykres 56 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.....	108
Wykres 57 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	108
Wykres 58 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	109
Wykres 59 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	109

Wykres 60 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.	110
Wykres 61 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	110
Wykres 62 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	111
Wykres 63 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni.	111
Wykres 64 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	112
Wykres 65 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizator Pt.	112
Wykres 66 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 293K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	113
Wykres 67 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.	113
Wykres 68 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	114
Wykres 69 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.	114
Wykres 70 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni.	115
Wykres 71 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	115
Wykres 72 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizator Pt.	116
Wykres 73 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 323K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	116
Wykres 74 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.	117
Wykres 75 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	117
Wykres 76 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	118
Wykres 77 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni.	118
Wykres 78 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	119
Wykres 79 Prosta Tafela. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizator Pt.	119
Wykres 80 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-6 Krośniewice, temp. 343K, katalizatory Ni, Ni-Re i Pt.	120
Wykres 81 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	120
Wykres 82 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	121
Wykres 83 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	121
Wykres 84 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	122
Wykres 85 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	122
Wykres 86 Prosta Tafela. Próbka 1-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	123
Wykres 87 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbka 1-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.	123
Wykres 88 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	124
Wykres 89 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	124
Wykres 90 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbka 5-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	125

Wykres 91 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	125
Wykres 92 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	126
Wykres 93 Prosta Tafela. Próbką 5-1 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	126
Wykres 94 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	127
Wykres 95 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.	127
Wykres 96 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.	128
Wykres 97 Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.	128
Wykres 98 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	129
Wykres 99 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	129
Wykres 100 Prosta Tafela. Próbką 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	130
Wykres 101 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	130
Wykres 102 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 293K, katalizator Ni.....	131
Wykres 103 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 323K, katalizator Ni.....	131
Wykres 104 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 343K, katalizator Ni.....	132
Wykres 105 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 293K, katalizator Ni-Re.	132
Wykres 106 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 323K, katalizator Ni-Re.	133
Wykres 107 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 343K, katalizator Ni-Re.	133
Wykres 108 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 293K, katalizator Pt.....	134
Wykres 109 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 323K, katalizator Pt.....	134
Wykres 110 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Krośniewice, 5-1 Krośniewice i 1-6 Krośniewice temp. 343K, katalizator Pt.....	135
Wykres 111 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Trzebinia, 5-1 Trzebinia i 1-6 Trzebinia, temp. 293K, katalizator Ni-Re.....	135
Wykres 112 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Trzebinia, 5-1 Trzebinia i 1-6 Trzebinia, temp. 323K, katalizator Ni-Re.....	136
Wykres 113 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbki: 1-1 Trzebinia, 5-1 Trzebinia i 1-6 Trzebinia, temp. 343K, katalizator Ni-Re.....	136
Wykres 114 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-1 Trzebinia i 1-1 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	137
Wykres 115 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 5-1 Trzebinia i 5-1 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	137
Wykres 116 Zestawienie krzywych polaryzacyjnych elektrotleniania glicerolu. Próbką 1-6 Trzebinia i 1-6 Krośniewice, trzy temperatury, katalizator Ni-Re.....	138

Spis rysunków

Rysunek 1 Skan przykładowego przebiegu zmydlania frakcji glicerynowej 40-proc.NaOH....	9
Rysunek 2 Skan przebiegu transestryfikacji frakcji glicerynowej.....	10
Rysunek 3 Przebieg oksyetylacji dla frakcji glicerynowej: TIC5 – temperatura procesu, PIS2 – ciśnienie procesu, WIS3 – wskazanie wagi dozownika tlenu etylenu - skan.....	11
Rysunek 4 Skan przebiegu aminolizy DMPDA.....	11
Rysunek 5 Skan przebiegu aminolizy EDA.....	12
Rysunek 6 Synteza DMM formalu gliceryny z gliceryny i formaldehydu.....	12
Rysunek 7 Transacetalizacja metylalu gliceryną.....	13
Rysunek 8 Schemat instalacji do spalania frakcji glicerynowej [52].....	19
Rysunek 9 Schemat naczynka elektrochemicznego.....	33
Rysunek 10 Schemat stanowiska pomiarowego.....	34
Rysunek 11 Prawdopodobny mechanizm elektrotleniania glicerolu.....	41
Rysunek 12 Wpływ stałej λ na charakterystykę obrazującą równanie (wzór 6.20) sprowadzone do postaci logarytmicznej (wzór 6.22) – rysunek poglądowy.....	78
Rysunek 13 Logarytm gęstości prądu wymiany w funkcji $1/T$	78