

Effect of Different Parameters on Hydrogen Production by Electrochemical Reforming of Glycerol

 Merve GÖRDESEL*  Duygu UYSAL ZIRAMAN  Özkan Murat DOĞAN  Bekir Zühtü UYSAL 

Gazi University Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering and Clean Energy Research and Application Center (CERAC), Maltepe/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the effect of various parameters (glycerol concentration, electrode material, distance between the electrodes, electrolyte, temperature, mixing effect and additives to electrolyte) and their contributions to hydrogen production from glycerol using electrochemical reforming method were investigated.

Article Info:

Research article

Received: 09/01/2020

Revision 06/05/2020

Accepted: 15/05/2020

Highlights

- Convert glycerol, a by-product of biodiesel production, to hydrogen using electrochemical reforming
- Effect of glycerol concentration, electrode material, distance between the electrodes, electrolyte, temperature, mixing effect and additives to electrolyte on current density

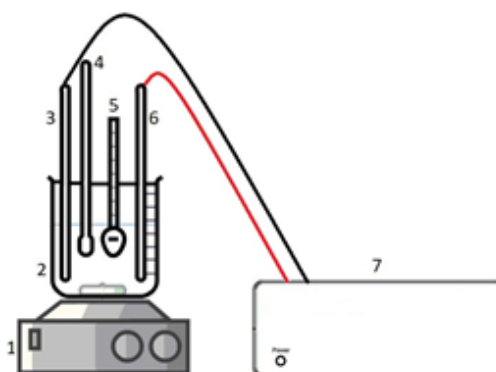


Figure A. Electrolysis system

Keywords

 Hydrogen
 Biodiesel
 Glycerol
 Electrolysis
 Electrochemical
 Reforming

Purpose: Production hydrogen from glycerol in atmospheric condition and using low cost electrode material. In this way, it is aimed to convert glycerol, a by-product of biodiesel production, to hydrogen feasibly. Optimum hydrogen production condition was examined in glycerol electrochemical reforming.

Theory and Methods: By utilizing the functionality of 3 -OH groups present in the molecular structure of glycerol, hydrogen can be produced from glycerol. In the experiments carried out in two electrode electrolysis cell. Polarization curves were plotted under different working condition and current density values were compared.

Results: The results shown that the optimum solution for this study is 0,04 M H₂SO₄, 0,4 M glycerol solution. The highest current density value was achieved by using Zn/Zn electrode pair. High temperature and high mixing speed affect current density value positively.

Conclusion: The effect of various parameters (glycerol concentration, electrode material, distance between the electrodes, electrolyte, temperature, mixing effect and additives to electrolyte) on current density for hydrogen production by electrochemical reforming of glycerol are presented in this study. Hydrogen production was achieved with an innovative method at high purity, without the need for further purification operation.



Gliserinden Elektrokimyasal Yeniden Yapılandırma Yöntemiyle Hidrojen Üretimine Farklı Parametrelerin Etkisi

Merve GÖRDESEL* Duygu UYSAL ZIRAMAN Özkan Murat DOĞAN Bekir Zühtü UYSAL

^{1,2,3,4} Gazi University Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering and Clean Energy Research and Application Center (CERAC), Maltepe/ANKARA

Öz

Günümüzde yeni ve temiz enerjilere duyulan ihtiyacın artmasıyla, hidrojen üretiminde çevreye daha az zararlı ve yenilenebilir kaynaklara dayalı teknolojilere yönelmek oldukça önemli hale gelmiştir. Çalışma kapsamında gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması ile hidrojen üretimi ve bu sayede biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşan gliserinin değerli kimyasallara, alternatif yakıtlara dönüştürülebilmesi amaçlanmıştır. Gliserinden hidrojen üretimiyle biyodizelin yan ürünü olan gliserinin etkin bir şekilde kullanılmasının ekonomik açıdan ek fayda sağlaması hedeflenmiştir. Gliserinin moleküler yapısında bulunan 3 adet -OH grubunun hidrojen oluşumunda sağladığı işlevsellikten yararlanılarak gliserinden hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede yenilenebilir kaynaklardan yüksek saflıkta, herhangi başka bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan yenilikçi bir yöntem ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında sistemde yapılan parametre çalışmalarıyla, farklı çalışma koşulları altında sistemin performansı değerlendirilip, sistem için en uygun koşullar belirlenmiştir. Gliserin çözeltisi konsantrasyonu, elektrot malzemesi, elektrotlar arası mesafe, elektrolit, sıcaklık, çözelti karıştırılmasının etkisi, elektrolite ilave edilen katkı malzemesinin etkisi incelenerek hidrojen üretimine katkısı irdelenmiştir. Elektrolit olarak H₂SO₄ kullanıldığı durumda elde edilen 0,4 M gliserin çözeltisi optimum çözelti olarak belirlenmiştir. En yüksek akım yoğunluğu değerine Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Bu değerler 0,5, 1 ve 1,5 V için sırasıyla 8,5, 17,7 ve 25,1 mA/cm² dir.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 09/01/2020
Düzeltilme: 06/05/2020
Kabul: 15/05/2020

Anahtar Kelimeler

Hidrojen
Biyodizel
Gliserin
Elektroliz
Elektrokimyasal Yeniden
Yapılandırma

Keywords

Hydrogen
Biodiesel
Glycerol
Electrolysis
Electrochemical Reforming

Effect of Different Parameters on Hydrogen Production by Electrochemical Reforming of Glycerol

Abstract

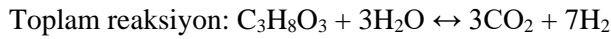
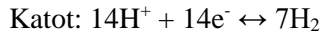
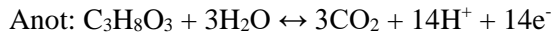
With the increasing need for new and clean energy, it is highly important to lean towards technologies based on renewable resources for hydrogen production as they are less harmful to environment and sustainable systems. Within the scope of this study, the aim was to convert glycerol, a by-product of biodiesel production, to hydrogen using electrochemical reforming and thus paving the way to convert glycerol to value-added chemicals and alternative fuels. Producing hydrogen from glycerol contributes also to the overall economy of biodiesel technology. By utilizing the functionality of 3 -OH groups present in the molecular structure of glycerol, hydrogen can be produced from glycerol. By this way, hydrogen production was achieved with an innovative method at high purity, without the need for further purification operation.

Within the context of the study, a parametric study was carried out. The experimental system was run under different operating conditions in order to determine the optimal conditions. Glycerol concentration, electrode material, distance between the electrodes, electrolyte, temperature, mixing effect and the effect of additives to electrolyte were investigated and their contributions to hydrogen production were investigated. When H₂SO₄ was used as the electrolyte, 0,4 M glycerol solution was determined as optimum solution. The highest current density value was achieved by using Zn/Zn electrode pair. The values were 8.5, 17.7 and 25.1 mA/cm² for 0.5, 1 and 1.5 V, respectively.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrojen temiz, güvenilir ve sürdürülebilir bir enerji sistemi sağlamak için en umut verici enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. 21. yüzyılın, enerji-ekonomi-ekoloji uyumu açısından hidrojen çağı olması öngörülmekte ve hidrojenin geleceğin enerji senaryolarında önemli bir yere sahip olması beklenmektedir [1]. Hidrojenin üretiminde hammadde olarak fosil yakıtların kullanımının yanı sıra yenilenebilir kaynakların kullanımı da gün geçtikçe artmaktadır. Biyoyakıtlardan hidrojen üretimi sırasında açığa çıkan karbon dioksit, bitkiler tarafından tutularak biyokütlelenin yeniden oluşmasını sağladığından biyoyakıtlardan hidrojen üretimi yenilenebilir olarak kabul edilmektedir [2]. Yenilenebilir bir biyoyakıt olan biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Biyodizel üretiminin yan ürünü olarak kütlece %10 mertebesinde gliserin meydana gelmektedir [3,4]. Çevresel ve ekonomik etkiler göz önüne alındığında, artan biyodizel üretim miktarı sonucunda talep fazlası olarak oluşan gliserinin değerli kimyasallara ve alternatif yakıtlara dönüştürülmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır [5]. Gliserinin kimyasal yapısı incelendiğinde ve yapısında bulunan 3-OH molekülünün işlevselliği göz önüne alındığında, gliserin hidrojen üretimi için potansiyel bir hammadde durumunda görülmektedir [6]. Gliserinden hidrojen üretimi ele alındığında piroliz ve buharla yeniden yapılandırma [7-12], ototermal yeniden yapılandırma [14], sıvı faz katalitik yeniden yapılandırma [4,14-16] gibi pek çok yöntem olduğu görülmektedir. Belirtilen üretim yöntemlerinin çalışma şartları ve saf hidrojen elde edilebilirliğinin zorluğu gibi dezavantajları ele alındığında ve sistemler seçicilik, verim, maliyet açısından incelendiğinde gliserinden hidrojen dönüşümünün sağlanması için gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma ile hidrojen üretim yöntemi avantajlı bulunmuştur. Bu yöntem ile saf hidrojen üretimi ve ayrıştırılması tek bir aşamada düşük sıcaklıkta, atmosferik koşullarda gerçekleşmekte, sadece elektrik enerjisi tüketimi söz konusu olmaktadır [17]. Gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretiminde yapılan sistem iyileştirmeleri sonucunda gliserinden, reaktör hacmi bazında $10 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{gün-m}^3$ lük hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir [2].

Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması sırasında anot ve katotta aşağıda belirtilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir [2].



Sistemde, toplam reaksiyondan da görüldüğü üzere 1 mol gliserinden 7 mol H_2 oluşmaktadır. Oluşan hidrojenin 3 molü sudan gelmektedir. Çalışmanın ekonomik tarafı ele alındığında, “ihtiyaç duyulduğu anda hidrojen” (Hydrogen on Demand) prensibinin kullanımının avantajından yararlanılarak çevreyle dost hammaddeden hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir.

Elektrolitik proseslerde büyük ölçekli hidrojen üretimi için en çok kullanılan hammadde sudur. Ancak suyun elektrolizi ihtiyaç duyduğu yüksek teorik hücre voltajı ve elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler nedeniyle oldukça maliyetli bir sistemdir. Ayrıca suyun elektrolizinde bazı termodinamik sınırlamalar mevcuttur. Elektrokimyasal yeniden yapılandırma yönteminde, alkollerin oksidasyonu yapılarak bu termodinamik sınırlamaların üstesinden gelineceği düşünülmektedir [2]. Su ve yaygın alkollerin bazıları için 80°C ve 1 A/cm^2 koşullarında gerçekleşen elektrolizde üretilen kilogram başına hidrojen için elektrik enerjisi girdileri Tablo 1’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 1. Su ve farklı alkoller kullanan sistemin elektrik enerjisi girdileri [18]

	Su	Metanol	Etanol	Etilen glikol	Gliserin	1,2-Propandiol
Teorik Hücre Voltajı (V)	1,23	0,02	0,69	0,70	0,76	0,76
Enerji Tüketimi (kWh/kg-H₂)	55	0,6	18,49	18,76	20,37	20,37

Tablo 1’de belirtildiği gibi metanol, etanol, etilen glikol gibi hammaddelerin kullanılmasıyla elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde teorik hücre voltajına bağlı olarak enerji tüketimlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak bu hammaddelerin hepsinin mevcut proseste kullanılabilmesi için öncesinde üretilmesi gerekmektedir. Ayrıca metanol, etanol ve etilen glikol ilaç, kozmetik, temizlik, boya, çimento, cam, patlayıcı gibi farklı endüstri alanlarında halihazırda kullanılmaktadır. Oysa amaçlanan, hammaddeyi üretip üretilen hammaddeden H₂ üretmek yerine, yan ürün olarak ortaya çıkan hammaddelerin H₂ üretiminde kullanılmasıyla kaynakları değerlendirmek ve çok daha değerli hale getirmektedir. Biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşan gliserinin sistemde hammadde olarak kullanılmasıyla, prostesteki hammadde eldesi ve tedariki konusundaki olası problemler bertaraf edilmiş olunacaktır. Ayrıca gliserin birikiminin önüne geçilmesi çevre açısından da olumlu bir husustur. Bu kapsamda, endüstriye katkısı da ele alındığında gliserinden elektrokimyasal yöntemle hidrojen üretimi oldukça avantajlı konumdadır. Gliserin (1,2,3-propantriol) ve 1,2-propandiol karşılaştırıldığında, gliserinin yapısında 3 -OH grubu bulunurken 1,2-propandiol yapısından 2 -OH grubu bulunmaktadır. Bu durum doğrudan hidrojen üretimini etkileyeceğinden, elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretiminde gliserin, 1,2-propandiole göre avantajlı konumdadır. Alkollerde OH gruplarının sayısının ve sterik pozisyonun elektrooksidasyonu etkilediği bilinmektedir. İncelenen farklı bir çalışmada, bazik ortamdaki alkol çözeltileriyle (butan-1,2,3,4 tetrol (4-OH), gliserin (3-OH), etilen glikol (2-OH)) Au çalışma elektroduyla yapılan CV çalışmaları OH- sayısının artmasıyla elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin (mA/cm²) arttığını göstermiştir. Bu durum, yapıdaki OH- sayısının artmasıyla polar yüzey alan (PSA) artması ve bu sayede elektrostatik etkiler nedeniyle moleküllerin elektrot üzerindeki elektrosorpsiyonunun olumlu şekilde etkilenmesi şeklinde açıklanmıştır [19]. Daha önce de belirtildiği gibi, gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemi ile hidrojen üretimi, saf hidrojen üretiminde tercih edilen yöntemlerden biri olan suyun elektrolizi ile karşılaştırıldığında da avantajlı durumdadır. Suyun elektrolizinde ihtiyaç duyulan teorik potansiyeller için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulurken, gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması sırasında gliserinin içerdiği -OH grubunun sahip olduğu yüksek enerji, dışarıdan sağlanacak enerji ihtiyacının bir kısmını karşılamaktadır [18]. Bu sayede suyun elektrolizine kıyasla gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması önemli ölçüde düşük voltajlarda gerçekleşmektedir. Suyun elektrolizi için elektrik tüketimi teorik olarak 55 kWh/kg-H₂ iken gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması için bu değer 20 kWh/kg-H₂’dir. Enerji geri dönüşü, suyun elektrolizi ile H₂ üretimi yöntemine göre daha verimlidir [20].

Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına yönelik yapılan çalışmalar incelendiğinde genel olarak Pt, Pd, Au gibi soy metallerin elektrot olarak kullanıldığı görülmüştür [21-24]. İncelenen çalışmalarda asidik ve bazik farklı elektrolit ortamlarında çalışılmıştır. Ortam pH’ının ve kullanılan elektrodun ürün çeşitliliğine etkisi görülmüştür.

Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması farklı pH değerlerinde farklı elektrotlarda aktiflik göstermektedir. Kwon ve çalışma grubu (2011) araştırmalarında asidik, bazik ve nötr ortam şartlarında Pt ve Au elektrotlar kullanılarak gliserin oksidasyonu gerçekleştirmiş ve bazik ortamda gliserin oksidasyonunda Au elektrodun Pt elektroda göre 10 kat daha yüksek akım yoğunluğu verdiği belirtmişlerdir. Asidik koşullarda çalışıldığında ise Au’nun aktif olmadığını sadece Pt elektrotla çalışılabildiğini raporlamışlardır [25]. Bu durum çözelti pH’ı ve kullanılan elektrot çiftinin önemini göstermiştir. Muneeb ve çalışma grubu (2016) ise çalışmalarında Pd-Cu ve Pd/C katalizörlerinin etilen glikol, propilen glikol ve gliserinin elektrokimyasal oksidasyonundaki etkisini incelemişlerdir. Gliserin elektrokimyasal oksidasyonunda Pd-Cu/C katalizörünün hızı, Pd/C katalizöründen daha yüksek bulunmuştur. Pd/C katalizörü kullanıldığı durumda 0,023 mA/cm² olan akım yoğunluğu değeri, Pd₆₃Cu₃₇/C katalizörü kullanıldığında 14 katına çıkarak 0,332 mA/cm² değerine ulaşmıştır [26]. İncelenen çalışmayla Cu ilavesinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına olumlu etkisi görülmüş ve soy olmayan farklı metallerin elektrot olarak sistemde kullanılması fikrinin önünü açmıştır. Hidrojen oluşum reaksiyonunun akım yoğunluğu değişiminin hidrojen adsorpsiyon entalpisine bağlılığını gösteren Volkan eğrisi de incelendiğinde Pt, Pd, Au gibi pahalı metallere alternatif olabilecek, yüksek aktiviteye sahip farklı metallerin varlığı dikkat çekmektedir.

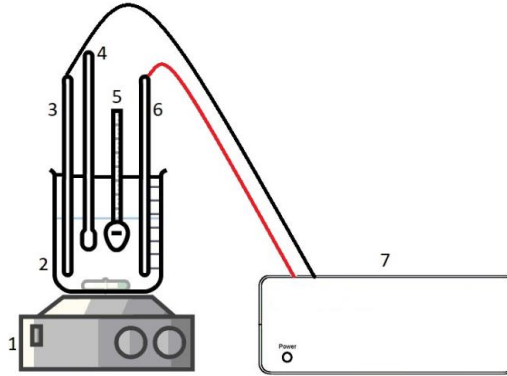
Gliserinin elektrokimyasal oksidasyonu sırasında oluşan ürünlerin nitel ve nicel olarak belirlenmesinde dörtlü kütle spektrometre, gaz kromatografi (GC), online yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) ve online elektrokimyasal kütle spektrometresi gibi farklı yöntem ve cihazlar kullanılmaktadır [25,27].

Ayrıca daha pratik bir yaklaşım olarak akım yoğunluğu-hidrojen üretim ilişkisinin incelenmesi de hidrojen oluşumunun belirlenmesinde bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Sasikumar ve çalışma grubu (2008) çalışmalarında, anotta Pt-Ru/C katalizör, katotta Pt/C katalizör kullanılarak metanol elektroliziyle hidrojen üretimini gerçekleştirmişlerdir. Metanol konsantrasyonu, hücre voltajı, sıcaklık, membran kalınlığı gibi parametreler çalışılmıştır. Deneyler, akım yoğunluğu (mA/cm^2) ve hidrojen üretim hızının (cc/dk) birbirine paralel geliştiğini göstermiştir [28].

Bu bilgiler ışığında çalışmada, gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etki eden faktörler potansiyel (voltaj) kontrollü olarak incelenmiştir. Çalışma sabit voltaj uygulamalarına karşı sistemin verdiği akım yoğunluğu cevaplarıyla değerlendirilerek kronoamperometrik yöntem kullanılmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri hidrojen oluşumuyla ilişkilendirilerek, gliserin çözeltisi konsantrasyonu, çözeltinin karıştırılmasının etkisi, elektrot malzemesi, elektrotlar arası mesafe, sıcaklık, elektrolit türü ve farklı katkı malzemelerinin etkisi incelenmiştir. Literatürde geliştirilen yöntemlere ve kullanılan bileşenlere alternatifler üreterek gliserinden, daha ucuz ve verimli yollarla hidrojen oluşumu için yapılan çalışma kapsamında en uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca çalışmada, elektrokimyasal yeniden yapılandırma esnasında kullanılan enerji miktarını düşürerek maliyetlerin azaltılması ve suyun elektrolizine alternatif olarak gliserinin hammadde olarak kullanılmasıyla yenilenebilir kaynak entegrasyonuna fayda sağlanması amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

Çalışmada, elektrotlara uygulanan farklı potansiyeller sonucu elde edilen akım yoğunluğu değerleri değişen ortam koşullarına göre kaydedilmiştir. Akım yoğunluğu değerleri H_2 oluşumuyla doğrudan ilişkili olduğundan bu sonuçlardan H_2 oluşumuyla ilgili fikir elde edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, gliserin çözeltisi konsantrasyonu, elektrot malzemesi, elektrotlar arası mesafe, sıcaklık, çözeltinin karıştırılmasının etkisi, elektrolit ve katkı malzemesi ilavesi gibi farklı parametrelerin akım yoğunluğuna ve hidrojen oluşumuna etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen parametre çalışmalarıyla farklı çalışma koşulları altında sistemin performansı değerlendirilip, çalışma kapsamındaki optimum ve en uygun çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 1. Deney sistemi (1: manyetik karıştırıcı ısıtıcı (VELP SCIENTIFICA ARE), 2: elektroliz hücresi, 3: katot elektrot, 4: pH metre (WTW pH 3110), 5: termometre, 6: anot elektrot, 7: güç kaynağı (GW INSTEK PSP-405))

Deneyler Şekil 1'de verilen 0,25 L'lik elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Sistem manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile 25,13 rad/s hızda (240 RPM) sürekli karıştırıcı ve karıştırmasız olarak çalıştırılmıştır. Deneylerde elektrotlar arası mesafenin etkisini incelemek amacıyla elektrotlar aralarındaki mesafe 2 cm ve 6 cm olacak şekilde iki farklı durumda konumlandırılmıştır. Elektrokimyasal yeniden yapılandırma çalışmaları 20-90°C arasında artan sıcaklık koşullarında ve 90°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilerek sistem tepkileri incelenmiştir. Kullanılan gliserin çözeltilerinin atmosferik şartlarda kaynama noktası yaklaşık 100°C'dir [29]. Daha yüksek sıcaklıklarda, su molekülleri buharlaşıp, difüzyon kontrol prosesinde sapmalar oluşacağı ve akım değerleri düşüşler meydana geleceği için 90°C'den yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Ayrıca deney sırasında buharlaşmadan kaynaklı konsantrasyon farkının önüne geçebilmek için elektroliz hücresinin üzeri kapatılarak buharlaşan çözelti tekrar yoğunlaştırılmıştır.

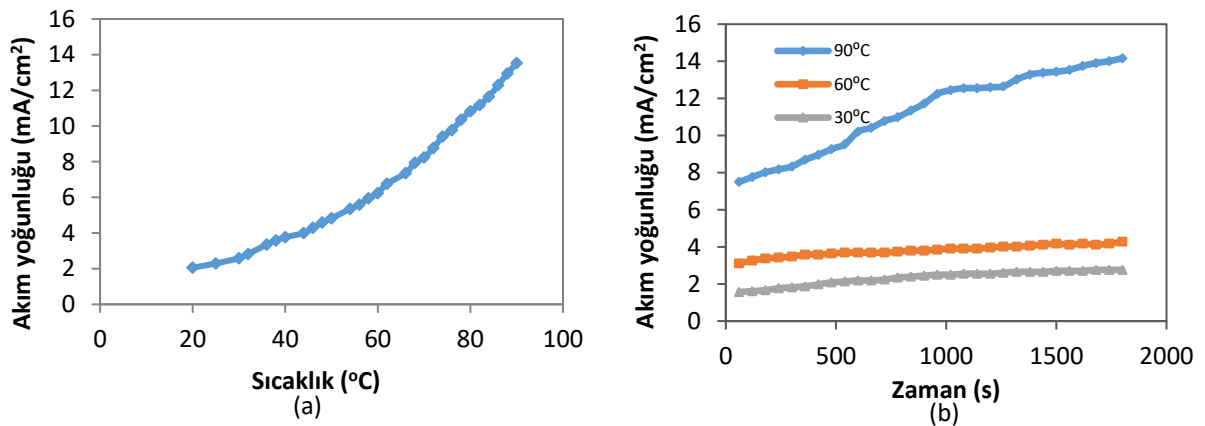
Gliserin konsantrasyonunun akım yoğunluğuna etkisinin incelenmesi ve en uygun çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla su ve 6 farklı konsantrasyonda gliserin (Atabay %99,8) çözeltisiyle çalışılmıştır. Çalışmada 10-20 cm² aralığına aktif yüzey alanına sahip farklı boyutlarda metal plaka elektrotlar kullanılmıştır. Farklı yüzey alanlarına sahip elektrotlarla gerçekleşen deneylerde akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılarak elektrot boyutunun etkisi ortadan kaldırılmıştır. Çalışmada çinko (Zn), bakır (Cu), pirinç (Cu-Zn), fosfor bronz (Cu-Sn-P) gibi soy olmayan ucuz metaller ve alaşımlar elektrot olarak seçilmiştir. Deneyler asidik, nötr ve bazik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), fosforik asit (H₃PO₄), okzalik asit (C₂H₂O₄), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum sülfat (K₂SO₄), potasyum klorür (KCl), sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve sodyum klorür (NaCl) elektrolit olarak kullanılarak elektrolit türünün gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisi incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Bu çalışma kapsamında gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması yönteminde farklı parametrelerin hidrojen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Paralel yürütülen deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar farklı parametre başlıkları halinde sunulmuştur.

3.1. Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature)

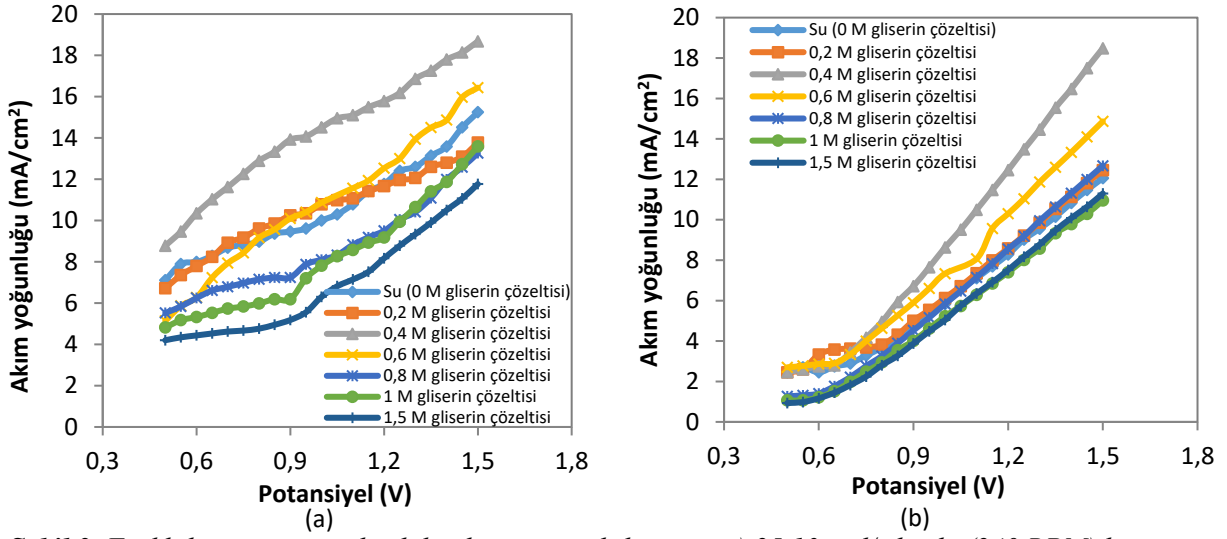
0,4 M asidik gliserin çözeltisinin Cu-Cu elektrot çifti kullanıldığı durumda elektrokimyasal yeniden yapılandırılması farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 2a'da görüldüğü gibi 1V sabit voltaj altında 20-90°C arasında çalışılmış ve beklendiği üzere sıcaklığın artmasıyla akım yoğunluğu arttığı görülmüştür. Bu durum reaksiyon kinetiğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca tüm konsantrasyon değerleri için sıcaklığın artmasıyla çözelti viskozitesi azalmakta ve daha iyi iyon iletimi için ortam oluşmaktadır. Şekil 2b'de üç farklı sabit sıcaklıkta akım yoğunluğunun zamanla değişimi incelenmiş, 30 dakika süren deneylerde de aynı şekilde en yüksek akım yoğunluğu değerleri 90°C'de elde edilmiştir. Zaman aralığına karşılık farklı sıcaklıklarda sistemin tepkisinin incelendiği bu durum da elde edilen sonucu desteklemektedir. Sistem güvenliği ve maliyet açısından daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda deneylerde çalışma sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 1 V sabit voltaj altında a) akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi b) akım yoğunluğunun farklı sıcaklıklarda zamanla değişimi

3.2. Çözelti Konsantrasyonunun ve Karıştırmanın Etkisi (Effect of Solution Concentration and Mixing)

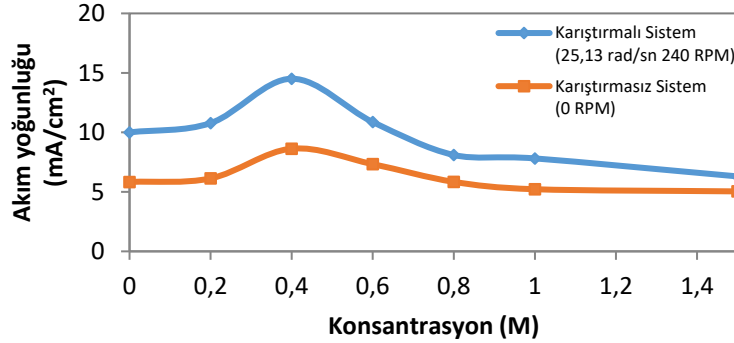
Gliserin çözeltisi için en yüksek akım yoğunluğunu veren ve en yüksek hidrojen oluşumunun elde edildiği konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla su ve 0,2 M-1,5 M arasında 6 farklı gliserin çözeltileriyle asidik ortamda (1 M 10 mL H₂SO₄ ilavesiyle 0,04 M H₂SO₄ çözeltisi; pH≈1,5) çalışılmıştır. Deney hiç karıştırmanın olmadığı ve 25,13 rad/s hızda (240 RPM) karıştırılmalı durumlarda gerçekleştirilmiştir. Deney süresi boyunca çözelti sıcaklığı 90°C'de sabit tutulmuştur. Deneyde anot ve katot elektrodu olarak 7x1,5 cm boyutunda bakır (Cu) levha kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe yaklaşık 2 cm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Elektrotlara uygulanan farklı potansiyeller sonucu elde edilen akım yoğunluğu değerleri kaydedilerek potansiyel kontrollü çalışılmıştır.



Şekil 3. Farklı konsantrasyonlardaki gliserin çözeltileri için a) 25,13 rad/s hızda (240 RPM) karıştırma durumunda ve b) karıştırma olmadığı durumda sabit sıcaklıkta potansiyel-akım yoğunluğu değişimi

Şekil 3a'da farklı konsantrasyonlarda gliserin çözeltilerinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması sırasında elde edilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. Suyun ve farklı konsantrasyonlardaki gliserin çözeltilerinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmaları karşılaştırılmıştır. 0,4 M gliserin çözeltisi içeren deney verileriyle karşılaştırıldığında aynı potansiyel değerinde 0,4 M gliserin çözeltisinde suya göre daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiş ve daha fazla hidrojen üretimi gözlenmiştir.

Şekil 3b'de görüldüğü gibi gliserin çözeltisi karıştırılmadığı durumda polarizasyon eğrisinin şekli değişmiş ve "S eğrisi" oluşmuştur. Yaklaşık 0,8 V değerindeki başlangıç (onset) potansiyeli daha net görülmektedir. Karıştırmanın olmadığı sistemlerde H^+ iyonları ortamdaki diğer iyonların difüzyon direnciyle yarışmakta, bu nedenle sistemden daha düşük akım yoğunluğu değerleri elde edilmekte ve daha az hidrojen oluşumu meydana gelmektedir.



Şekil 4. 90°C sıcaklıkta 1 V sabit voltaj değerine karşılık gelen akım yoğunluğu değerlerini çözelti konsantrasyonuna göre değişimi

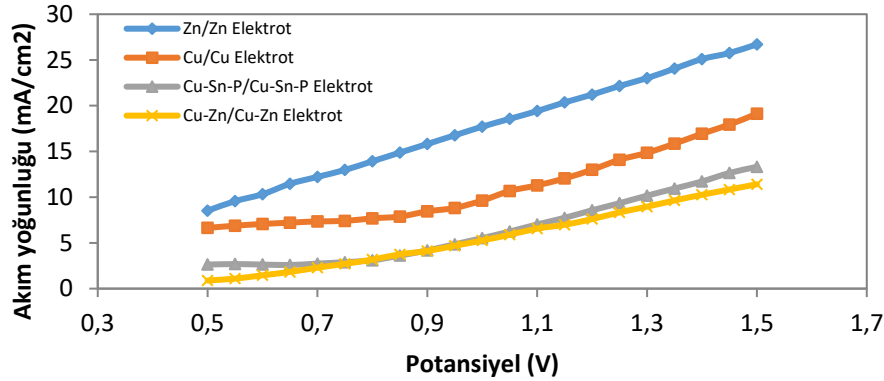
Şekil 4'te açıkça görüldüğü gibi, en yüksek akım yoğunluğu değeri 0,4 M gliserin çözeltisi kullanıldığı durumda 1V'a karşılık 14,5 mA/cm² bulunmuştur. Bu çözelti konsantrasyonu çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılmak üzere optimum çözelti olarak belirlenmiştir. Konsantrasyonun artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinde 0,4 M'a kadar artış meydana gelmiştir. Daha yüksek konsantrasyon değerleri için akım yoğunluğu düşmüştür. Bu davranışa benzer duruma literatürdeki farklı alkolle yapılan bir çalışmada da rastlanmıştır [28].

Ayrıca konsantrasyonun artmasıyla çözelti içerisindeki kütlece yüzde gliserin miktarına bağlı olarak çözeltinin viskozitesi de artmakta ve bu durum çözelti içindeki iyonların kütle transferini ve dolayısıyla hidrojen oluşumunu olumsuz etkilemektedir [30]. Çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılmak üzere belirlenen 0,4 M'lık gliserin çözeltisinin viskozite değerleri 20°C ve 90°C çalışma sıcaklıkları için sırasıyla 1,1 cP ve 0,3379 cP'dir. Düşük viskoziteye sahip, sabit konsantrasyonda gliserin çözeltisinin

kullanılmasıyla sistemdeki iyon iletkenliği olumsuz etkilenmemekte çözelti içindeki kütle transfer dirençleri artmamaktadır.

3.3. Elektrot Malzemesinin ve Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi (Effect of Electrode Material and Distance Between Electrodes)

Literatürde genellikle kullanılan soy metallere alternatif olarak ucuz metallerin gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında elektrot olarak kullanılabilme potansiyeli incelenmiştir. Bu kapsamda anot/katot olarak sırasıyla Cu/Cu, Zn/Zn, Cu-Zn/Cu-Zn ve Cu-Sn-P/Cu-Sn-P elektrot çiftlerinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasındaki performansları incelenmiştir.



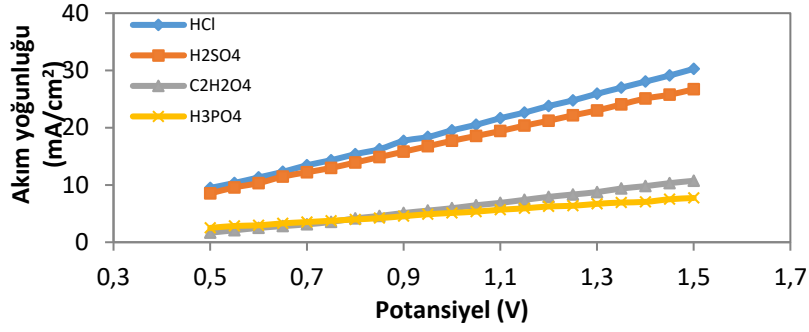
Şekil 5. Farklı elektrot çiftlerinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması üzerine etkisi

Deneylerde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄'ten oluşan çözelti kullanılmıştır. 90°C sabit sıcaklıkta gerçekleşen deneylerde Zn/Zn ve Cu/Cu elektrot çiftleri karşılaştırıldığında 1 V'da elde edilen akım yoğunluğu değerlerine göre yaklaşık 2 katlık bir artış görülmektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi, farklı elektrot çiftlerinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerine Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Bu çalışmanın ilerleyen aşamalarında elektrot olarak Zn/Zn kullanılmasına karar verilmiştir.

Ayrıca elektrotlar arası uzaklık da bu çalışma kapsamında incelenen ve oldukça önemli bir parametredir. Zn/Zn elektrot kullanılarak ve diğer tüm parametrelerin eşit olduğu iki paralel deney yürütülmüştür. Elektrotlar arası uzaklığın 2 cm olduğu durumda 90°C'de 1 V potansiyele karşılık gelen akım yoğunluğu değeri 17,71 mA/cm² iken, elektrotlar arası uzaklık 6 cm olduğunda akım yoğunluğu değeri 7,5 mA/cm²'ye düşmüştür. Elektrotların, bu çalışmada kullanılan deney sisteminde olduğu gibi birbirine yakın konumlandırılması, çözelti dirençlerinin en az seviyede tutulmasına etki ederek daha yüksek akım yoğunluğunu ve bağlantılı olarak daha yüksek hidrojen oluşumunu sağlamaktadır.

3.4. Elektrolitin Etkisi (Effect of Electrolyte)

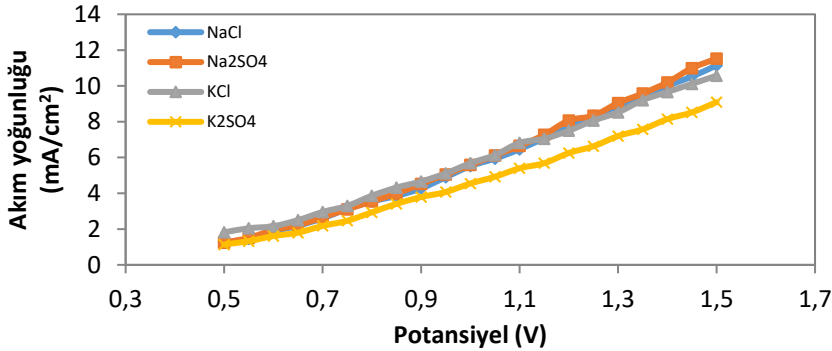
Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması farklı elektrolit ortamlarında ve farklı pH'larda gerçekleşmektedir. Gliserin elektrooksidasyonunda başlangıç (onset) potansiyeli pH'dan çok etkilenmemesine rağmen ürün dağılımları pH'a doğrudan bağlıdır. Çalışmada asidik ortam koşullarında çalışmak amacıyla elektrolit olarak HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve C₂H₂O₄'ün etkisi incelenmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi 0,4 M gliserin çözeltisine 1 M 10 mL asit ilaveleriyle Zn/Zn elektrot çiftinin kullanılmasıyla gerçekleşen deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değeri HCl kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Ancak bu durumda katotta H₂ gazı, anotta ise CO₂ ve Cl₂ gazı meydana gelmektedir. Anotta oluşan bu gaz karışımını ayırmak zor olduğundan ve CO₂ saf olarak elde edilemediğinden HCl kullanımı tercih edilmemiştir. HCl'ten sonra en yüksek akım yoğunluğu elde edilen elektrolit H₂SO₄'tir. H₂SO₄ kullanıldığı durumda katotta H₂, anotta CO₂ oluşmaktadır. Bu nedenle gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında elektrolit olarak H₂SO₄'in kullanılması uygun görülmüştür. Çalışmada elektrolit olarak kullanılan kuvvetli asitlere kıyasla zayıf asit kullanıldığı durumda daha düşük akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Bu durumun zayıf asitlerin düşük K_a'ya sahip olması ve ortama yeteri miktarda H⁺ iyonu verememesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. Farklı elektrolitlerin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması üzerine etkisi

Bazik ortam koşullarında çalışmak için 0,4 M gliserin çözeltisine 1 M 10 mL NaOH çözeltisi ilave edilmesiyle oluşan çözeltinin (pH≈12,5) elektrokimyasal yeniden yapılandırılması incelenmiş ancak çok düşük akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir (0,1-0,5 mA/cm²). Bu durum bazik ortam koşullarının Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırması için uygun olmadığını göstermektedir.

Çalışmada nötr ortam elde etmek amacıyla farklı tuzlar kullanılmıştır. Potasyum ve sodyumun sülfat ve klorlu tuzlarının ilavesinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisi incelenmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi ilave edilen tüm tuzlarda polarizasyon eğrisi trendi aynı olmakla birlikte sodyum tuzlarının ilavesiyle daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Ancak bu değerler elektrolit olarak H₂SO₄ ve HCl kullanıldığı durumla karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Bu durum literatürde incelenen bir çalışma tarafından da desteklenmektedir [31].



Şekil 7. Farklı tuzların gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması üzerine etkisi

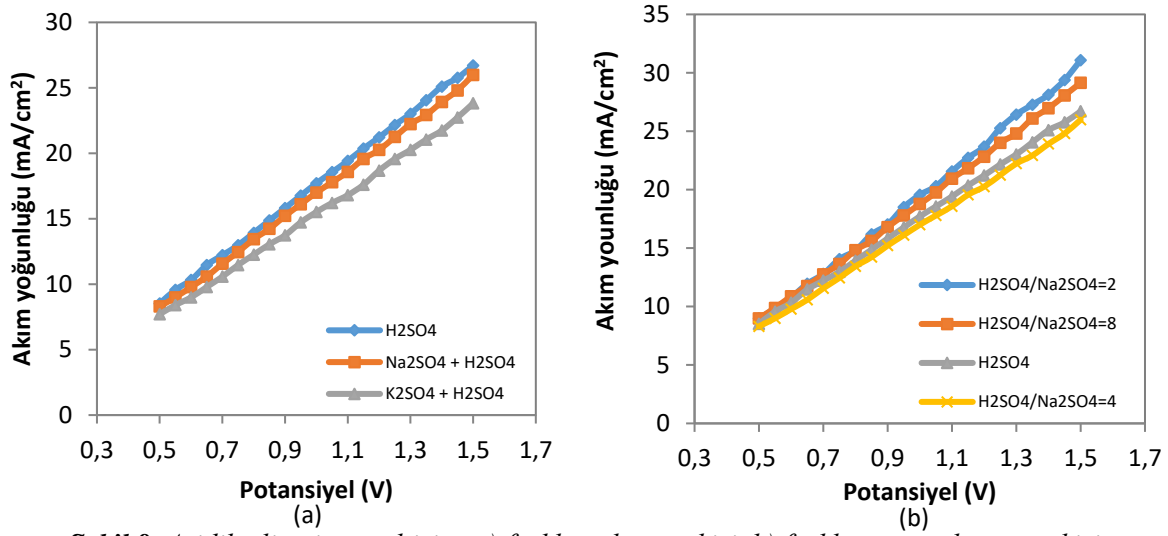
3.5. Asidik Elektrolite Katkı Malzemesi Olarak Na₂SO₄ ve K₂SO₄ Tuzlarının Eklenmesinin Etkisi (Effect of Addition of Na₂SO₄ and K₂SO₄ Salts as Additives to Acidic Electrolyte)

Çalışmanın bir diğer bölümünde asidik gliserin çözeltisine (pH≈1,5) tuz ilaveleriyle performans arttırılmaya çalışılmıştır. Elektrolit olarak H₂SO₄ kullanımı seçildiğinden ortak iyon oluşturması amacıyla farklı sülfat tuzları gliserin çözeltisine eklenmiştir. 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄'ten oluşan çözeltilere 2,5 mmol (0,25 M, 10 mL) Na₂SO₄ ve K₂SO₄ çözeltileri ilave edilerek hidrojen oluşum performansı üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu tür katkı malzemeleri ilavesiyle elektroforetik etkilerin gözlemlenmesi beklenmektedir. Sistemde dış bir elektrik alanının etkisiyle yüklü bir parçacığın çözelti içerisinde yönlendirilmesi söz konusu olacaktır. Molekül ağırlığı büyük olan sodyum ve potasyum iyonları katoda doğru ilerlerken beraberinde H⁺ iyonlarını da sürükleyecek ve katotta daha fazla H₂ oluşumuna neden olacaktır. Ancak asidik gliserin çözeltisine farklı katkı maddeleri ilavesiyle gerçekleşen elektrokimyasal yeniden yapılandırma sonrası elde edilen Şekil 8a'daki polarizasyon eğrileri incelendiğinde, Na₂SO₄ ve K₂SO₄ tuzlarının ilavesinin akım yoğunluğu üzerinde belirgin bir etkisi kaydedilememiştir.

Hem polarizasyon eğrisindeki akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde hem de Na₂SO₄ ve K₂SO₄ tuzlarının su ve gliserin içindeki çözünürlükleri incelendiğinde [32] Na₂SO₄ kullanımı daha avantajlı görülmektedir. Ayrıca biyodizel üretiminde gliserinin yanında Na₂SO₄ de oluşmaktadır. Bu nedenle sistemi

daha iyi simüle edebilmek amacıyla ortama Na_2SO_4 eklenmesi ve etkisinin incelenmesi anlamlı bulunmuştur. Bu amaçla farklı oranlarda $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ kullanılmasıyla çalışmalara devam edilmiştir. Kullanılan H_2SO_4 miktarı (10 mL 1 M) sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda (0,5 M, 0,25 M ve 0,125 M) 10 mL Na_2SO_4 ilaveleri yapılmıştır. Bu durumda asit/tuz oranı 2, 4 ve 8 olan çözeltiler elde edilmiştir. Şekil 8b’de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğu değeri $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ oranının 2 olduğu durumda elde edilmiştir. Ancak sadece H_2SO_4 kullanıldığı duruma kıyasla akım yoğunluğu değerlerinde çok büyük bir artış görülmemektedir. Na_2SO_4 ve K_2SO_4 tuz ilaveleri H_2SO_4 ortamıyla kıyaslandığında farklı ürün dağılımları meydana gelmekte ancak hidrojen üretimi için uygun bulunmamıştır.



Şekil 8. Asidik gliserin çözeltisine a) farklı tuzların etkisi, b) farklı tuz oranlarının etkisi

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışmada gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılanmasına etki eden gliserin çözeltisi konsantrasyonu, elektrot malzemesi, elektrotlar arası mesafe, elektrolit, sıcaklık, çözelti karıştırılmasının etkisi, katkı malzemelerinin etkisi gibi parametreler incelenmiştir. 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 ’ten oluşan çözelti çalışılan aralıkta optimum çözelti olarak belirlenmiştir. Kullanılan elektrot çiftleri arasından en yüksek akım yoğunluğu değerine Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Zn/Zn ve Cu/Cu elektrot çiftleri kullanıldığı durumlarda 1 V potansiyel karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri sırasıyla, 17,7 ve 9,6 mA/cm^2 ’dir. Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığında akım yoğunluğu değeri yaklaşık 2 katına çıkmıştır. Zn/Zn elektrot kullanıldığı durumda 1 V potansiyelde elde edilen akım yoğunluğu değeri elektrotlar arasındaki uzaklığın 2 cm olduğu durumda geçerlidir. Elektrotlar arası uzaklık 6 cm’e çıktığında akım yoğunluğu yaklaşık %60 azalarak 7,5 mA/cm^2 değerine düşmüştür. Deneysel sonuçlar gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında Zn/Zn elektrot kullanıldığı durumda asidik ortamın daha uygun olduğunu göstermiştir.

Çalışmada gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasının suyun elektrolizine göre çok daha düşük potansiyelerde gerçekleştiği ve daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği görülmektedir. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri doğrudan oluşan hidrojen miktarıyla ilişkilendirildiğinden, hidrojen üretimi için ucuz, verimli ve yenilenebilir kaynaklara dayalı bir çalışma yürütülmüştür. Deneysel sonuçlar, gliserinden düşük sıcaklık ve atmosferik basınç koşullarında saf hidrojen üretiminin mümkün ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Literatürde gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına yönelik farklı çalışmalar mevcuttur [2, 27, 33]. Literatürdeki bu çalışmalar, mevcut çalışmamız ile karşılaştırıldığında sabit potansiyel altında daha yüksek akım yoğun değerleri elde ettiğimiz görülmüştür. Bu sonuç çalışmamız açısından umut vadeden bir sonuçtur. Ayrıca çalışmamızda, gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında soy olmayan metallerin kullanılmasıyla ucuz elektrotlarla gliserinden hidrojen üretimi sağlanmıştır. Bunun yanı sıra, biyodizel üretiminde gliserinin yanında oluşan safsızlıkların ve farklı katkı malzemelerinin sisteme etkilerinin incelenmesi çalışmaya özgünlük katmaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmanın bir bölümü Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: 06/2019-03) tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Aslan Ö., Özcan B. Sürdürülebilir Kalkınma ve Hidrojen Enerjisi. *e-Journal of New World Sciences Academy*, 3, 2, (152-160), (2008).
- [2] Marshall AT, Haverkamp RG. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, (4649-4654), (2008).
- [3] Karinen RS, Krause AOI. New biocomponents from glycerol. *Appl Catal A*, 306, (128-133), (2006).
- [4] Özgür ÖD, Uysal BZ. Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine. *Biomass and Bioenergy*, 35, (822-826), (2011).
- [5] Melero JA, Vicente G., Morales G., Paniagua M., Moreno J.M., Roldan R., Ezquerro A., Perez, C. Acid-catalyzed Etherification of Bio-glycerol and Isobutylene over Sulfonic Mesoporous Silicas. *Applied Catalysis A: General*, 346, 1-2, (44-51), (2008).
- [6] Uysal BZ. Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması ve Değerlendirilmesi. *Biyoyakıt*, 2, (22-24), 2006.
- [7] Czernik S., French R., Feik C., Chornet, E. Production of hydrogen from biomass-derived liquids. *Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, Colorado, NREL/CP-570-28890*, (2000).
- [8] Hirai T., Ikenaga N., Miyake T., Suzuki T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. *Energy & Fuels*, 19, (1761-1762), (2005).
- [9] Adhikari S., Fernando S., Bricka RM, Steele PH, Haryanto, A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. *Energy Fuel*, 22, 2, (1220-1226), (2008).
- [10] Czernik S., French R., Feik C., Chornet E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process. *Ind Eng Chem Res*, 41, (4209-4215), (2002).
- [11] Slinn M., Kendall K., Mallon C., Andrews J. Steam reforming of biodiesel byproduct to make renewable hydrogen. *Bioresour Technol*, 99, (5851-5858), (2008).
- [12] Swami SM, Abraham MA. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. *Energy Fuel*, 20, (2616-2622), (2006).
- [13] Dauenhauer PJ, Salge JR, Schmidt LD. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *J Catal*, 244, (238-247), (2006).
- [14] The North American Catalysis society. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol on supported metal catalysts. <http://www.nacatsoc.org/20nam/abstracts/O-S12-14.pdf> Son erişim tarihi:07.10.2018
- [15] Cortright R. D., Davda, R. R., Dumesic, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, (964-966), (2002).
- [16] Iriondo A., Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Guemez MB, Navarro RM. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. *Top Catal*, 49, (46-58), (2008).

- [17] Yörük Ö., Zıraman DU, Doğan ÖM, Uysal BZ. Çan Linyitinden Elektroliz Yöntemi ile Hidrojen Üretiminde Çeşitli Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 7(4), 957-968, (2019).
- [18] Chen YX, Lavacchi A., Miller HA, Bevilacqua M., Filippi J., Innocenti M., Marchionni A., Oberhauser W., Wang L., Vizza F. Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. Nat. Commun. 5, 4036, (2014).
- [19] Enea, O., Ango, JP. Molecular structure effects in electrocatalysis-I. Oxidation of polyols (C2- C6) on Pt and Au electrodes. Electrochimica acta, 34, 3, (391-397), (1989).
- [20] De Paula J., Nascimento D., Linares JJ. Electrochemical reforming of glycerol in alkaline PBI-based PEM reactor for hydrogen production. Chemical Engineering Transactions, 41, (205-210), (2014).
- [21] Othman RM, Ahmad A. Electrochemical Oxidation Of Glycerol Using Gold Electrode. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 19, 2, (291-299), (2015).
- [22] Arjona N., Rivas S., Alvarez-Contreras L., Guerra-Balcazar M., Ledesma-Garcia J., Kjeang E., Arriaga G. Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt and Pd catalysts electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes. New J.Chem., 41, 1854, (2017).
- [23] Pulido DFQ, Kortenaar MVT, Hurink, J. L., Smit GJM. A practical approach in glycerol oxidation for the development of a glycerol fuel cell. Trends Green Chem., 3, 1, 5, (2017).
- [24] Schell M., Xu X., Zdraveski Z. Mechanism for the Electrocatalyzed Oxidation of Glycerol Deduced from an Analysis of Chemical Instabilities. The Journal of Physical Chemistry, 100, 49, (19862-19869), (1996).
- [25] Kwon Y., Schouten KJ, Koper TM. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrode. ChemCatChem, 3, 7, (1176-1185), (2011).
- [26] Muneeb O., Estrada J., Tran L., Nguyen K., Flores J., Hu S., Fry-Petit AM, Scudiero L., Ha S., Haan JL. Electrochemical oxidation of polyalcohols in alkaline media on palladium catalysts promoted by the addition of copper. Electrochimica Acta, 218, (133-139), (2016).
- [27] Yahiro H., Matsunaga Y., Asamoto M., Yamaji T. Low Potential Electrolysis of Aqueous Glycerin Using Polymer Electrolyte Membrane. ECS Transactions 25, 1, (1943-1949), (2009).
- [28] Sasikumar G., Muthumeenal A., Pethaiah SS, Nachiappan N., Balaji R. Aqueous methanol eletrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production. International journal of hydrogen energy, 33, 21, (5905-5910), (2008).
- [29] GP Association. Physical properties of glycerine and its solutions. Glycerine Producers' Association (1963).
- [30] Segur JB., Oberstar HE. Viscosity of glycerol and its aqueous solutions. Industrial & Engineering Chemistry, 43, 9, (2117-2120), (1951).
- [31] James OO, Sauter W., Schröder, U. Towards selective electrochemical conversion of glycerol to 1, 3-propanediol. RSC advances, 8, 20, (10818-10827), (2018).
- [32] Kondo T., Kamikawa M., Oka K., Matsuo T., Tanto M. Glycerin purification method. U.S. Patent No. 8,940,947, (2013).
- [33] Simões, M., Baranton, S., Coutanceau, C. Electrochemical valorisation of glycerol. ChemSusChem, 5, 11, (2106-2124), (2012).