

Katarzyna Mikołajczyk¹, Marta Gmurek², Marek Stelmachowski¹

e-mail: katarzyna.mikolajczyk89@gmail.com

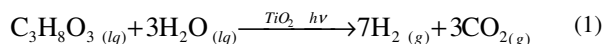
¹ Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa Pracy, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź² Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Fotokatalityczna produkcja wodoru – badania wstępne z wykorzystaniem Au/TiO₂ oraz Pd/TiO₂ jako fotokatalizatorów

Wstęp

Biopaliwa otrzymuje się w wyniku przetworzenia produktów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego. Ze względu na stan skupienia dzielimy je na stałe, ciekłe i gazowe. Jednym z biopaliw ciekłych jest biodiesel uzyskany w wyniku transestryfikacji olejów roślinnych. Skutkiem wdrożenia *Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady [Dyrektywa UE 2009/28/WE, 2009]* jest istotne zwiększenie ilości biopaliw na rynku paliw. Obecnie udział biokomponentów w ogólnej ilości sprzedawanych paliw (*Narodowy Cel Wskaźnikowy*) na lata 2014-2017 wynosi 7,1%. Poważną barierą dla dalszego rozwoju tej gałęzi przemysłu jest nadwyżka gliceryny, która powstaje podczas produkcji biodiesla. W związku z tym prowadzi się intensywne badania w celu znalezienia nowych lub modyfikacji znanych metod, które mogłyby pozwolić na zagospodarowanie tych dużych ilości odpadowej gliceryny. Tradycyjne metody jej utylizacji (reforming, fermentacja, dehydratacja, chlorowodorowanie itp.) są nieefektywne. Duże nadzieje korzystnego zagospodarowania odpadowej gliceryny związane są z biokonwersją (reakcja chemiczna katalizowana przez enzymy) oraz fotokatalityczną konwersją (zmiana szybkości reakcji chemicznej lub jej zainicjowanie pod wpływem działania promieniowania widzialnego (podczerwonego lub ultrafioletowego) [*Min i in., 2009; Daskalaki i in., 2011; Stelmachowski i in., 2014a*].

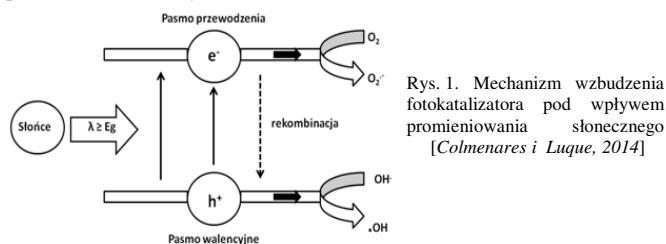
Metody produkcji wodoru takie jak: reforming parowy, splitting wody generują małe ilości wodoru oraz wymagają dodatkowych nakładów energetycznych przez co są one mniej opłacalne dla przemysłu. W wyniku fotokatalitycznej konwersji gliceryny do wodoru opisanej równaniem – 1 otrzymuje się stechiometrycznie 7 cząsteczek wodoru i trzy cząsteczki dwutlenku węgla. Reakcja ta nie wymaga wysokich nakładów energetycznych, a jedynie fotokatalizatora aktywnego w zakresie światła VIS [*Augugliaro i in. 2010*].



Modyfikowane fotokatalizatory na bazie TiO₂, które charakteryzują się podwyższoną aktywnością pod wpływem światła widzialnego możemy otrzymać m.in. domieszkując metalami czy sensybilizując barwnikami absorbującymi światło widzialne. Dzięki temu efektywnie wykorzystuje się światło słoneczne, nie generując przy tym dodatkowych zanieczyszczeń. Dwutlenek tytanu jest najbardziej popularnym fotokatalizatorem m.in. do fotokatalitycznej konwersji gliceryny do wodoru. W ostatnich latach wzrosła liczba publikacji na temat właściwości fotokatalitycznych TiO₂. Opisywane są półprzewodniki takie jak: ZnO, ZnS, SnO₂, CdS itp., jednakże TiO₂ jest najczęściej analizowanym fotokatalizatorem ze względu na cenne właściwości jak: wysoka stabilność i aktywność fotokatalityczna, bezpieczeństwo dla środowiska [*Fujishima i in., 2010; Stelmachowski i in., 2014a*]. Badania dotyczące fotokatalizatorów heterogenicznych związane są nie tylko z produkcją wodoru, ale również z usuwaniem wszelakich zanieczyszczeń organicznych (np. alkanów, alkenów, alkoholi, barwników, węglowodorów aromatycznych, pestycydów, herbicydów itp.) oraz zanieczyszczeń bakteryjnych [*Ibhadon i Fitzpatrick, 2013*]. Niekwestionowaną zaletą procesu fotokatalitycznego jest możliwość użycia światła widzialnego przy zastosowaniu zmodyfikowanego katalizatora [*Augugliaro i in., 2010; Min i in., 2009; Daskalaki i in., 2011*].

Podstawy procesu fotokatalitycznej konwersji stanowi proces fotokatalizy. Fotokataliza oparta jest na absorpcji światła przez fotokatalizator lub substrat. Fotowzbudzenie fotokatalizatora polega na prze-

skoku elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia pod wpływem absorpcji promieniowania o odpowiedniej energii (większej lub równej od energii pasma wzbronionego 3,2 eV). Fotowzbudzenie generuje elektron o właściwościach redukujących w paśmie przewodzenia oraz dziurę o właściwościach utleniających w paśmie walencyjnym. Mechanizm wzbudzenia fotokatalizatora przedstawiono na rys. 1 [*Colmenares i Luque, 2014*].



Rys. 1. Mechanizm wzbudzenia fotokatalizatora pod wpływem promieniowania słonecznego [*Colmenares i Luque, 2014*]

Głównym celem badań było porównanie wydajności produkcji wodoru w zależności od rodzaju fotokatalizatora. Eksperymenty prowadzono dla fotokatalizatorów z różną zawartością domieszki metalu 0,1% oraz 0,5% dla Au i Pd. W pracy analizowano fotokatalizatory domieszkowane metalami ze względu na otrzymywanie wyższych wydajności produkcji wodoru, niż w przypadku analiz dla czystego TiO₂.

Badania doświadczalne

Materiały

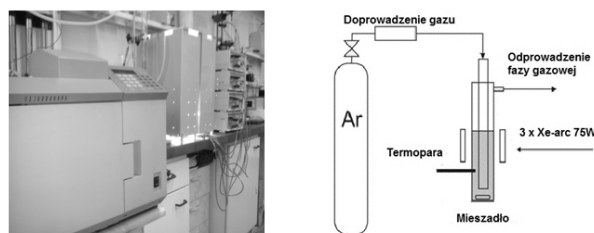
Fotokatalizatory modyfikowane metalami zostały przygotowane metodą zol-żel według procedury przedstawionej przez *Stelmachowskiego i in.* [2014b]

Czysty TiO₂ stosowany podczas badań zawierał 80% anatazu i 20% rutyłu [*Stelmachowski i in., 2014b*].

Aparatura i metodyka

Eksperymenty przeprowadzono w kwarcowym reaktorze o objętości 40 cm³, poniżej umiejscowiono mieszadło magnetyczne pracujące z prędkością obrotową 500 obr./min. Do reaktora doprowadzano gaz nośny – argon, który wypływał wraz z powstającymi gazami i był kierowany do petli chromatograficznej. Gaz nośny miał na celu mieszanie oraz wyeliminowanie tlenu ze środowiska reakcji, natężenie przepływu argonu wynosiło 30 cm³. Źródło promieniowania stanowiły lampy ksenonowe o łącznej mocy 225 W. Analizę fazy gazowej przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego (GC) firmy *Perkin Elmar Auto System XL*, stosowano kolumnę wypełnioną *Altech silica gel*. Warunki analizy są opisane w pracy *Stelmachowskiego i in.*, [2014b]. Schemat stanowiska przedstawiono na rys.2.

Do reaktora wprowadzano 16 g 4,5% mas. gliceryny oraz 0,07 g katalizatora Pd/TiO₂ lub Au/TiO₂. Każdy z eksperymentów trwał około 3÷4 h, temperatura reakcji mieściła się w zakresie od 40°C do 50°C. Objętość próbki nastrzykiwanej wynosiła 1 cm³.



Rys. 2. Schemat i zdjęcie stanowiska badawczego

Wyniki i dyskusja

Na początku przeprowadzono dodatkowe eksperymenty dla wody bez dodatku glicerolu w tych samych warunkach jak pozostałe eksperymenty. Uzyskano niewielkie ilości wodoru – około 3 [mmola/(g_{kat}·h)]. Dla czystego TiO₂ i wody nie zaobserwowano produkcji wodoru, natomiast dla czystego TiO₂ i 4,5% gliceryny wydajność produkcji wodoru wynosiła około 1 [mmola/(g_{kat}·h)]. Dodatek substancji organicznej – gliceryny w znaczący sposób zwiększał wydajność produkcji wodoru. Dla czystego TiO₂ uzyskiwano niewielkie ilości wodoru, dodatek domieszki metalu w znaczący sposób podnosił wydajność ze względu na zwiększenie aktywności w świetle słonecznym.

W tab. 1 przedstawiono zestawienie wyników dla eksperymentów z wykorzystaniem fotokatalizatorów Au/TiO₂ oraz Pd/TiO₂ otrzymanych metodą zol-żel.

Tab. 1. Warunki prowadzenia procesu i wydajność produkcji wodoru

Rodzaj fotokatalizatora	Ilość katalizatora [mg]	Stężenie gliceryny [% mas]	Czas naświetlania [min]	Moc lamp [W]	Średnia wydajność produkcji wodoru [mmol/(g _{kat} ·h)]
0,1 Au	70	4,5	180	225	12,21
0,5 Au			210		11,84
0,1 Pd			195		11,69
0,5 Pd			150		9,64

Na rys. 3A i 3B przedstawiono zależności produkcji wodoru od rodzaju fotokatalizatora i ilości domieszki metalu. Jak można zauważyć, po 30 minutach naświetlania badanych prób ustąpiła się równowaga produkcji wodoru. Dla fotokatalizatora zawierającego 0,5% Pd otrzymano najniższą wydajność, natomiast najwyższą dla 0,1% Pd. W przypadku fotokatalizatora domieszkowanego Au nie zaobserwowano różnicy w wydajności w zależności od dodatku ilości domieszki metalu.

Na rys. 3C przedstawiono zależność produkcji wodoru dla fotokatalizatorów domieszkowanych palladem, które nie zostały poddane kalcynowaniu w temperaturze 400°C przez 2 h. Otrzymano

dla nich niższe wydajności niż w przypadku fotokatalizatorów kalcynowanych 0,1% i 0,5% Au oraz Pd, zatem znaczny wpływ na wydajność ma wstępna obróbka katalizatora. Dla fotokatalizatora 1% Pd/TiO₂ obserwowano późniejsze rozpoczęcie reakcji, ze względu na niecałkowitą redukcję metalu. Najmniejszy wpływ braku kalcynowania zaobserwowano dla najmniejszej domieszki metalu 0,1% Pd TiO₂. Kalcynowanie powodowało zmianę postaci amorficznej TiO₂ do anatazu, a później do rutylu, który charakteryzuje się wysokim stopniem krystalizacji. Rutyl ma mniejszą przerwę pasma wzbronionego ($E_g = 3,02$ eV) niż anataz ($E_g = 3,2$ eV), im mniejsza przerwa tym lepsze wykorzystanie TiO₂ w świetle widzialnym.

Gullapelli i in. [2013] otrzymali dla samej wody niskie wydajności ok. 0,2 [mmola/(g_{kat}·h)], natomiast dla 5% gliceryny otrzymali zbliżoną wydajność produkcji wodoru około 20 [mmola/(g_{kat}·h)] w pierwszych 2 h prowadzenia procesu. Wydużyli oni czas trwania eksperymentu do 25 h i osiągnęli wydajność na poziomie 100 [mmola/(g_{kat}·h)].

Wnioski

Rodzaj fotokatalizatora oraz zawartość domieszki metalu znacząco wpływają na efektywność produkcji wodoru.

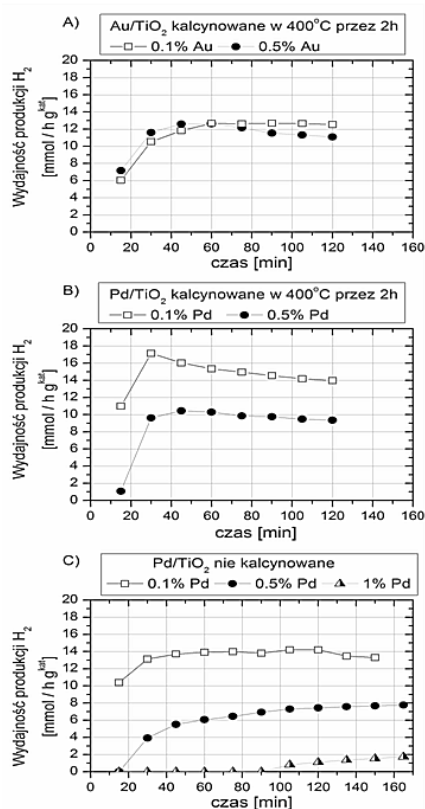
Wyższą wydajność otrzymano dla fotokatalizatora domieszkowanego palladem niż złotem. Najwyższą wydajność generowania wodoru uzyskano dla 70 mg 0,1% Pd (4,5% gliceryny) i wyniosła ona 17,14 [mmola/(g_{kat}·h)].

W obu eksperymentach dla fotokatalizatorów Au/TiO₂ i Pd/TiO₂ uzyskano większe wydajności dla mniejszej zawartości domieszki metalu.

W przypadku fotokatalizatorów, które były poddane kalcynowaniu uzyskano wyższe wydajności produkcji wodoru.

LITERATURA

- Augugliaro V., El Nazer H.A.H., Loddo V., Mele A., Palmisano G., Palmisano L., Yurdakal S., 2010. Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions. *Catalysis Today*, **151**, 21-28. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.01.022
- Colmenares J.C., Luque R., 2014. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass derived compounds. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 765-78. DOI: 10.1039/c3cs60262a
- Daskalaki, V.M., Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I., 2011. Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. *Chem. Eng. J.*, **170**, 433-439. DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.093
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywę 2001/77/WE oraz 2003/30/WE. Dz.U. UE L 09.140.16
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., 2010. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Rev.*, **1** nr 1, 1-21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
- Gullapelli S., Kannekanti L., Valluri D.K., Muthukonda V.S., Machiraju S., 2013. Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation. *Int. J. Hydr. Energy*, **38**, 9655-9664, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.116
- Ibhadon A.O., Fitzpatrick P., 2013. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, **3**, 189-218. DOI: 10.3390/catal3010189
- Min L.I., Yuexiang LI, Peng S., Gongxuan LU, Shuben LI., 2009. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. *Front. Chem. China*, **4**, 32-38. DOI: 10.1007/s11458-009-0019-6
- Stelmachowski M., Marchwicka M., Grabowska E., Diak M., Zaleska A., 2014a. The photocatalytic conversion of (biodiesel derived) glycerol to hydrogen – A short review and preliminary experimental results. Part 1: A review. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **17**, 2, 167-178
- Stelmachowski M., Marchwicka M., Grabowska E., Diak M., Zaleska A., 2014b. The photocatalytic conversion of (biodiesel derived) glycerol to hydrogen - A short review and preliminary experimental results. Part 2: Photocatalytic conversion of glycerol to hydrogen in batch and semi-batch laboratory reactors. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **17**, 2, 179-186
- Praca była współfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki zgodnie z umową No 2011/01/B/ST8/07159**



Rys. 3. Zależność wydajności produkcji wodoru od rodzaju fotokatalizatora