

**Raport stiintific**

**Director Proiect**

**PN II PD 13/2010 (cod 88)**

**Bogdan Cojocaru**

**Etapa III – 2012**

**Testarea catalizatorilor in reactia de producere a hidrogenului din glicerol utilizand surse alternative de energie**

**1. Testarea catalizatorilor in reactia de producere a hidrogenului din glicerol utilizand activarea ultrasunetelor**

Unul dintre obiectivele acestei etape a fost obtinerea hidrogenului din solutii de glicerol utilizand ultrasunetele ca sursa de energie pentru activarea reactiei utilizand catalizatorii preparati in etapele anterioare. In acest scop, experimentele s-au desfasurat in eprubete de sticla prevazute cu un dop de cauciuc care sa nu permita pierderea fazei gazoase si in acelasi timp sa permita extragere de probe cu ajutorul unei seringi de gaz. Intr-un experiment tipic s-au introdus 50 de mg de catalizator si 10 mL de solutie de glicerol. Drept sursa de iradiere cu ultrasunete s-a utilizat o baie Elma Transsonic T460/H care opereaza la 35 kHz. Datorita iradierii probele au avut o temperatura de aproximativ 50°C. Probele gazoase s-au analizat cu ajutorul unui gaz-cromatograf Agilent Technologies 7890 A Gas-Chromatograph cu detector TCD (gaz purtator azot) dotat cu o coloana Agilent 19091J-413 (30 m HP-5 × 0.320 mm × 0.23 μm) si care a operat in conditii izotermice la 40°C. Cantitatea de hidrogen generata dupa iradiere s-a calculat prin extragerea de 5μL de proba din eprubeta si analiza acestora la GC. Solutiile s-au analizat cu ajutorul unui HPLC Agilent Technologies 1920 Infinity DAD/RID dotat cu o coloana Zorbax Carbohydrate (4,6 mm x 250 mm x 5 micrometri), faza mobila amestec H<sub>2</sub>O/AcCN (1/4) si un debit de 1mL/min.

In aceste experimente s-a studiat atat efectul catalizatorului cat si al timpului de iradiere.

#### **a. Catalizatori pe baza de TiO<sub>2</sub>**

Urmarind cantitatea de Au din catalizatorii avand ca suport TiO<sub>2</sub> se observa ca se respecta variatia concentratiei speciei active, astfel, dupa doua ore de ultrasonicare cea mai mare cantitate de hidrogen este obtinuta pentru catalizatorul cu 1.1% Au, dar totusi aceasta nu variaza semnificativ incepand cu incarcarea de 0.5% Au (Figura 1). Se observa totusi ca se obtine o cantitate foarte mica de hidrogen, de maxim 0.97 micromoli. Analiza fazei lichide a relevat in acelasi timp o conversie foarte scazuta a glicerolului de maxim 10%. Aceasta acivitate scazuta este poate fi atribuita unui leching al fazei active (Au) in solutie asociat cu efectul de corodare a suprafetei catalizatorului de catre ultrasunete, dupa reactie observandu-se o decolorare semnificativa a catalizatorilor. Asa cum se va prezenta in continuare, acest fenomen a fost prezent in toate testele efectuate cu microunde.

Dispersarea TiO<sub>2</sub> pe silice nu conduce la o imbunatatire a activitatii catalizatorilor cu Au, ci, dimpotriva la o usoara scadere a cantitatii de hidrogen generate in reactie, 0.75 μmoli dupa 2 ore de ultrasonicare.

Cresterea concentratiei de glicerol nu a condus la o variatie semnificativa a cantitatii de hidrogen generate in reactie, observandu-se inasa o inversare a ordinii activitatii in cazul celor doua suporturi (TiO<sub>2</sub> si respectiv TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>). Se pastreaza inasa dependentia cantitatii de hidrogen generate de concentratia de aur depus pe suport. Este posibil ca in acest caz proprietatile adsorbitive ale silicei sa influenteze activitatea catalitica.

#### **b. Catalizatori continand complexi organici**

In cazul catalizatorilor continand complexi organici se observa generarea unei cantitati de hidrogen cu 3-4 ordine de marime mai mica decat in cazul catalizatorilor cu Au. In toate cazurile se observa ca se respecta ordinea incarcarii cu complex a catalizatorilor, ceea ce poate duce la presupunerea ca in cazul cresterii cantitatii de complex, desi fenomenul de leaching este prezent (fenomen pus in evidenta si de o usoara colorarea solutiei), totusi o mica parte a complexului ramane imobilizata in hidrotalcit. De asemenea, o cantitate mai mica de hidrogen poate fi

explicata si prin faptul ca hidrotalcitii sunt catalizatori de oxidare si prin urmare se produce selectiv apa si nu hidrogen molecular.

In cazul utilizarii unei solutii de 5% glicerol se observa ca ordinea activitatii in functie de metalul complexat de ftalocianina este  $Cu > Ni > Fe$  (Figurile 5-7), cu o variatie dupa doua ore de ultrasonicare de la 0.0013 la 0.0006  $\mu$ moli de hidrogen generati in reactie. De asemenea, dupa o ora de ultrasonicare devine aproximativ constanta ceea ce sustine teoria dezactivarii catalizatorilor.

In cazul dublarii concentratiei de glicerol nu se observa modificari majore in cantitatea de hidrogen produsa, aceasta variind dupa doua ore de ultrasonicare cu cantitatea initiala de complex imobilizata. Se observa ca, daca in cazul Fe aceasta dependinta este evidenta dupa numai 30 de minute de ultrasonicare, in cazul Ni si Cu se produc cantitati aproximativ egale de hidrogen independent de concentratia de complex pana la 60 de minute de reactie, dupa care se respecta dependenta de aceasta concentratie.

De asemenea, se observa in acest caz ca dupa doua ore de ultrasonicare cantitatea maxima de hidrogen generata nu mai depinde de natura metalului fiind de aproximativ 0.0011  $\mu$ moli.

## **Concluzii**

1. Literatura raporteaza ca in cazul obtinerii hidrogenului prin sonoelectroliza, ultrasunetele nu imbunatatesc viteza de generare a hidrogenului, acest fapt fiind pus pe seama undelor ultrasonice care limiteaza evolutia bulelor de gaz pe suprafata electrodului [1]. Acest fenomen, impreuna cu distrugerea suprafetei catalizatorului si leaching-ul fazei active pot explica cantitatea mica de hidrogen generata in reactie.
2. Din cauza distrugerii catalizatorilor de catre ultrasunete, acestia nu pot fi reciclati si reutilizati in reactie.
3. Cantitatea de hidrogen generata dupa doua ore de ultrasonicare in cazul catalizatorilor continand complexi imobilizati a fost cu 3-4 ordine de marime mai mica dect in cazul catalizatorilor care au continut Au ca faza activa.

## **2. Testarea catalizatorilor in reactia de productie a hidrogenului din glicerol utilizand activarea microundelor**

Un alt obiectiv al acestei etape a fost obtinerea hidrogenului din solutii de glicerol utilizand microundele ca sursa de energie pentru activarea reactiei. In acest scop, experimentele s-au desfasurat in eprubete de sticla prevazute cu un dop de cauciuc care sa nu permita pierderea fazei gazoase si in acelasi timp sa permita extragere de probe cu ajutorul unei seringi de gaz. Intr-un experiment tipic s-au introdus 50 de mg de catalizator si 10 mL de solutie de glicerol. Drept sursa de iradiere cu microunde s-a utilizat un sistem Milestone Start S Microwave Labstation for Synthesis cu o putere maxima de 1200W. Temperatura din interiorul cuptorului s-a controlat cu ajutorul unui system Accufiber cu fibra optica. Probele s-au incalzit la o temperatura de 90°C prin reglarea puterii sistemului cu microunde si s-au tinut sub agitare magnetic pe toata perioada desfasurari experimentului. Limita temperaturii a fost dictata deetanseitatea sistemului de reactie. Probele gazoase s-au analizat cu ajutorul unui gaz-cromatograf Agilent Technologies 7890 A Gas-Chromatograph cu detector TCD (gaz purtator azot) dotat cu o coloana Agilent 19091J-413 (30 m HP-5 × 0.320 mm × 0.23 μm) si care a operat in conditii izotermice la 40°C. Cantitatea de hidrogen generata dupa iradiere s-a calculat prin extragerea de 5μL de proba din eprubet si analiza acestora la GC. Solutiile s-au analizat cu ajutorul unui HPLC Agilent Technologies 1920 Infinity DAD/RID dotat cu o coloana Zorbax Carbohydrate (4,6 mm x 250 mm x 5 microni), faza mobila amestec H<sub>2</sub>O/AcCN (1/4) si un debit de 1mL/min.

### **a. Catalizatori pe baza de TiO<sub>2</sub>**

Asa cum s-a precizat si in cazul utilizarii in fotocataliza a acestor catalizatori, este cunoscut faptul ca in cataliza cu aur, cantitatea de metal nobil este un parametru foarte important care determina activitatea materialului rezultat. Atunci cand se modifica incarcarea cu aur se modifica in acelasi timp si diferiti parametri cum ar fi marimea si morfologia particulei de aur, gradul de acoperire al suprafetei TiO<sub>2</sub>, sau dispersia metalului nobil. Combinatia optima a tuturor acestor factori duce la concluzia ca in general este necesara o cantitate optima de aur pentru o eficienta catalitica maxima. In general, cele mai active materiale in cataliza heterogena sunt acelea care contin in jur de 1% aur.

In cazul utilizarii unei solutii de 5% glicerol se observa o dependenta clara a cantitatii de hidrogen produse in functie de cantitatea de Au din catalizator, indiferent de suport (Figurile 11 si 12), ceea ce poate fi un indiciu referitor la faptul ca aurul reprezinta centrul activ in aceasta reactie. Astfel, in cazul suportului de  $\text{TiO}_2$ , ordinea cantitatii de hidrogen produsa (micromoli) dupa 120 de minute de reactie a fost:  $0.16 (0.1\% \text{ Au}) < 7.19 (0.3\% \text{ Au}) < 13.39 (0.5\% \text{ Au}) < 13.97 (0.7\% \text{ Au}) < 14.31 (0.9\% \text{ Au}) < 14.39 (1.1\% \text{ Au})$ . In cazul suportului  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , cantitatea de hidrogen produsa a fost usor mai ridicata, ordinea activitatii a fost  $0.15 (0.1\% \text{ Au}) < 7.51 (0.3\% \text{ Au}) < 13.96 (0.5\% \text{ Au}) < 14.76 (0.7\% \text{ Au}) < 15.39 (1.9\% \text{ Au}) < 16.09 (1.1\% \text{ Au})$  mmoli de  $\text{H}_2$ . Se observa o evolutie crescatoare a cantitatii de hidrogen produse, odata cu cresterea timpului de reactie.

In cazul in care s-a utilizat o solutie continand 10% glicerol (figurile 13 si 14) se observa o activitate usor mai scazuta la concentratii mai mici de aur si una similara pentru ceilalti catalizatori in cazul suportului  $\text{TiO}_2$  ( $0.097 (0.1\% \text{ Au}) < 6.22 (0.3\% \text{ Au}) < 12.65 (0.5\% \text{ Au}) < 13.99 (0.7\% \text{ Au}) < 14.98 (0.9\% \text{ Au}) < 14.48 (1.1\% \text{ Au})$ ), dar usor mai scazuta in cazul  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ( $0.1 (0.1\% \text{ Au}) < 6.08 (0.3\% \text{ Au}) < 10.63 (0.5\% \text{ Au}) < 12.43 (0.7\% \text{ Au}) < 12.43 (0.9\% \text{ Au}) < 12.56 (1.1\% \text{ Au})$ ) decat in cazul utilizarii solutiei 5%, ceea ce poate fi rezultatul unei aglomerari a moleculelor de glicerol si a intermediarilor pe suprafata catalizatorilor si a unei blocari a centrilor activi. In cazul ambelor tipuri de suport se pastreaza aceeasi dependenta de cantitatea de aur depusa. In cazul suportului  $\text{TiO}_2$  se observa un maxim de activitate pentru concentratie de 0.9% Au.

Comparand rezultatele obtinute in testele care au utilizat microundele ca sursa de energie cu cele obtinute in testele fotocatalitice (raportate in etapa a 2-a) se observa ca rezultatele sunt similare cu activitatea catalizatorilor sub iradiere cu lumina din domeniul vizibil dar cantitatea de hidrogen este mai mica decat in conditii UV unde cantitatea de hidrogen degajata dupa doua ore de reactie a atins si 50 de  $\mu\text{moli}$ .

S-au efectuat teste de reciclabilitate cu pana la 5 cicluri. Acestea au constatat in recuperarea prin filtrare a catalizatorului, spalarea acestuia cu apa distilata, uscarea acestuia la  $80^\circ\text{C}$  timp de 5 ore sub vid si reintroducerea acestuia in reactie cu o solutie proaspta de glicerol. In cele 5 cicluri

nu s-a observat o scadere semnificativa a cantitatii de hidrogen generate (scadere de aproximativ 10% dupa 4 cicluri).

### **b. Catalizatori continand complecsi organici**

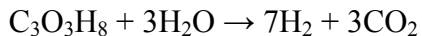
Testele efectuate in sistemul cu microunde utilizand catalizatori de tipulmetalo-ftalocinina imobilizata in hidrotalcit au condus la cantitati de hidrogen generat mai scazute decat in cazul catalizatorilor continand aur, la aproximativ 30% din acestea. In toate cazurile se observa o usoara dependenta legata de cantitatea de complex organic din catalizator. Astfel, in cazul utilizarii unei solutii de 5% glicerol, dupa 120 de minute de reactie in cazul catalizatorilor cu Fe ordinea activitatii (micromoli de  $H_2$  generati) a fost  $0.022 (0.5\%FePcS) < 0.034 (1\%FePcS) < 0.038 (1.5\%FePcS)$ , in cazul catalizatorilor cu Ni  $0.034 (0.5\%NiPcS) < 0.038 (1\%NiPcS) < 0.042 (1.5\%NiPcS)$ , iar in cazul catalizatorilor cu Cu  $0.032 (0.5\%CuPcS) < 0.041 (1\%CuPcS) < 0.042 (1.5\%CuPcS)$ . In cazul Cu se observa ca se produc cantitati apropiate de hidrogen in cazul incarcarii cu 1 si respectiv 1.5%.

Daca se compara activitatea dupa doua ore de reactie in functie de natura metalului din complex, atunci ordinea activitatii a fost  $Cu = Ni > Fe$  (Figurile 15-17). Se observa de asemenea ca, dupa o crestere a cantitatii de hidrogen generate odata cu timpul de reactie, dupa 60 de minute aceasta tinde sa fie constanta, valorile fiind foarte apropiate dupa 90 si respectiv 120 de minute de reactie.

La dublarea concentratiei solutiei de glicerol se observa o scadere cu aproximativ 50% a cantitatii de hidrogen generate in cazul catalizatorilor continand complex metalic. Dependenta de cantitatea de hidrogen se pastreaza partial, nemaexistand diferente semnificative intre catalizatorii care contin concentratii diferite de complex. De asemenea, nu mai exista diferente semnificative atunci cand se compara activitatea catalizatorilor in functie de natura metalului complexat.

Testele de reciclabilitate s-au desfasurat prin recuperarea prin filtrare a catalizatorului, spalarea acestuia cu apa distilata, uscarea acestuia la  $60^{\circ}C$  timp de 5 ore sub vid si reintroducerea acestuia in reactie cu o solutie proaspta de glicerol. Dupa numai 2 cicluri s-a observat o scadere de aproximativ 60% a a cantitatii de hidrogen generate.

Deși microundele generează cantități mai mari de gaz și implicit cantități mai mici de produși lichizi, în cazul de față utilizarea acestora nu a condus la cantități mai mari de hidrogen generat.



## Concluzii

1. Utilizarea ultrasunetelor nu a condus la producerea unor cantități importante de hidrogen, dimpotrivă, acestea au dezactivat catalizatorii.
2. În cazul utilizării microundelor ca sursă de energie și a catalizatorilor de tip aur suportat s-a observat o dependență a cantității de hidrogen generate de cantitatea de aur din catalizator. Cum în general, procesele de reformare în fază apoasă sunt dependente de structura catalizatorului [2], această observație pare logică, atâta timp cât mărimea particulelor de aur crește odată cu concentrația acestuia în catalizator.
3. Cu toate acestea, cantitatea de hidrogen generată în cazul utilizării microundelor și a catalizatorilor cu aur este cel mult egală cu aceea obținută în cazul utilizării aceluiași material drept fotocatalizator.
4. Cantitatea de hidrogen generată la utilizarea catalizatorilor de tip MPCs@LDH este aproximativ 30% din cea obținută în cazul Au suportat, iar catalizatorii s-au dezactivat după numai două cicluri catalitice.
5. **Toate obiectivele acestei etape au fost atinse.**

În cadrul acestei etape s-a participat la o conferință internațională – Al 15-lea Congres Internațional de Cataliză, München, Germania, 1-6 iulie – și s-a publicat un articol - Carmen Tiseanu, Vasile I Parvulescu, Bogdan Cojocaru, Kelly Pemartin, Margarita Sanchez-Dominguez, and Magali Boutonnet, *J. Phys. Chem. C*, **DOI:** 10.1021/jp3040538.

## **Bibliografie**

1. Sonoelectrochemical (20 Khz) Production Of Hydrogen From Aqueous Solutions, Daniel Symes, University of Birmingham, teza de dizertatie, 2011;
2. P.T. Fanson, W.N. Delgass, J. Lauterbach, J. Catal. 204 (2001) 35.