



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



IKiFP
im. J. Habera
PAN



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Pozyskiwanie wodoru na nanostrukturalnych katalizatorach opartych o tlenki żelaza

A. Węgrzynowicz, M. Oćwieja, P. Michorczyk, Z. Adamczyk

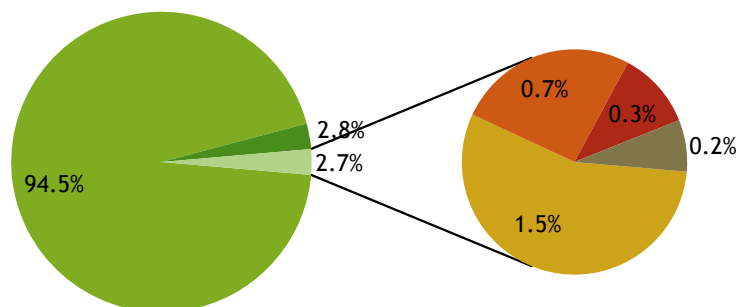
Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"





Obecne zastosowania

- Petrochemikalia
- Elektronika
- Produkcja szkła
- Metalurgia
- Żywność
- Produkcja prądu



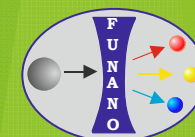
Światowa produkcja wodoru
przekracza 500 mld Nm³

Obiecujący kierunek

L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, Vol. 414, 353-358, 2001

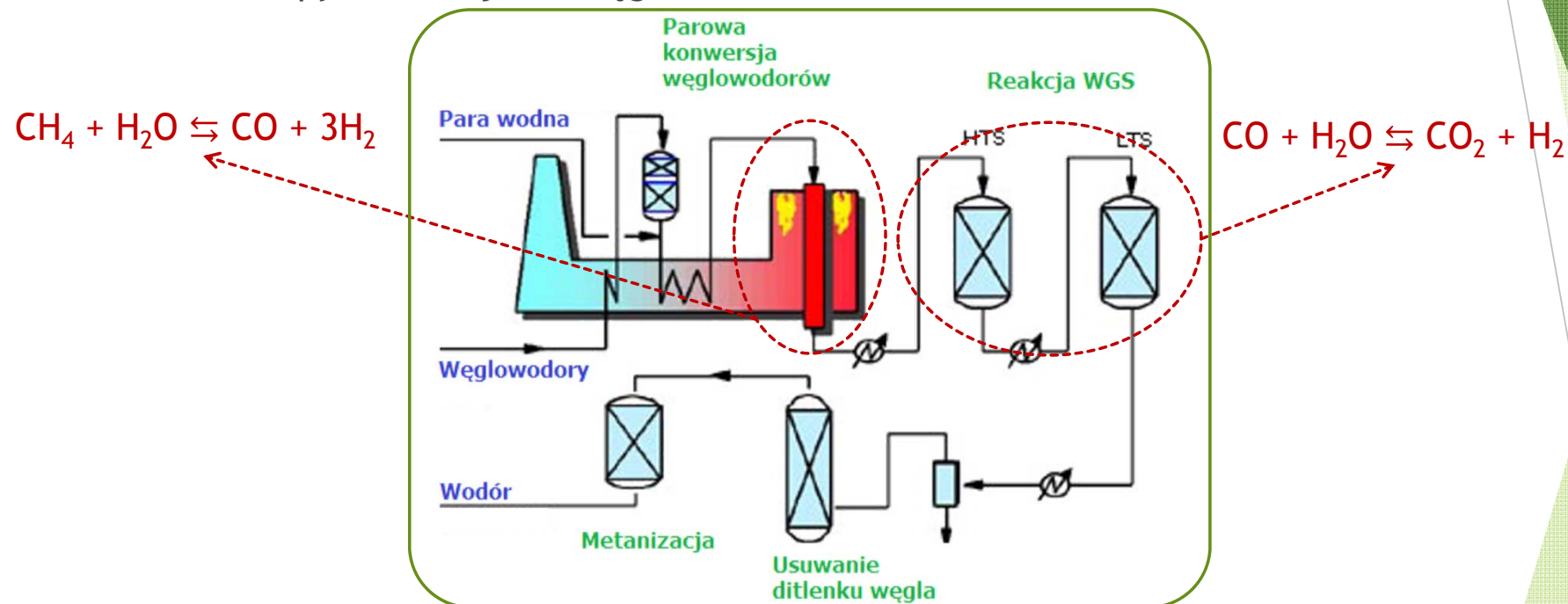


Trudności z magazynowaniem - zbiornik
do przechowywania 4 kg H₂ ma wielkość
małego samochodu!



Przemysłowe metody otrzymywania wodoru

- ▶ Obecnie 95% wodoru produkowane jest z paliw kopalnych: około 48% z gazu ziemnego, około 30% z ropy naftowej, a z węgla - około 18%.



- ▶ Pozostałe 5 % wodoru pochodzi z: elektrolizy wody, z procesów rafineryjnych).
- ▶ Nowe metody (*rozkład metanu, fotoelektroliza i termoliza wody, pozyskiwanie wodoru z biomasy - metodami biotechnologicznymi termochemicznymi, z alkoholi np. z etanolu*)

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



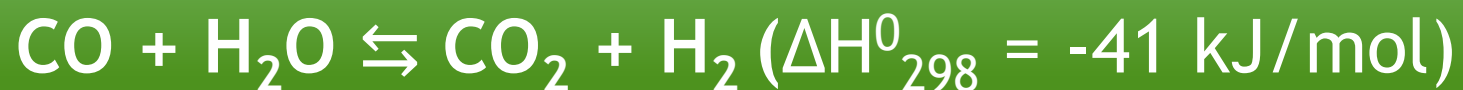
IKiFP
im. J. Habera
PAN



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Geneza procesu WGS (Water-Gas Shift)



1. Pierwsze wzmianki w literaturze 1880 rok

L. Monda i C. Langer, *British Patent* 12 (1988) 608.

2. BASF - instalacja WGS w ramach kompleksu instalacyjnego otrzymywania amoniaku. Zastosowano tlenek żelaza/tlenek chromu jako katalizator.

BASF, Patent y EP 21151/1911; GP 254571/1911; 256296/1911; 259870/1911; 265295/1912.

3. Od początku lat 60 ubiegłego wieku proces prowadzony jest w dwóch osobnych reaktorach.

➤ Wysokotemperaturowy: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (95% Fe_2O_3 , 5% Cr_2O_3), 310-450°C, 2,5-3,5 MPa, praca 2-5 lat, zaw. 3 %.

➤ Niskotemperaturowy: $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ (33% CuO , 34% ZnO , 33% Al_2O_3 , 210-240°C, praca 2-4 lat, zaw. CO < 0,1 % (czułe na zw. siarki < 100 ppb).

C. Rhodes i inni, *Catal. Commun.* 3 (2002) 381.

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"





**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



IKiFP
im. J. Habera
PAN

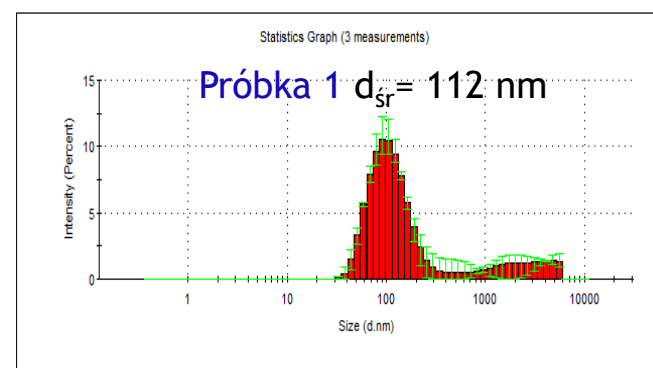
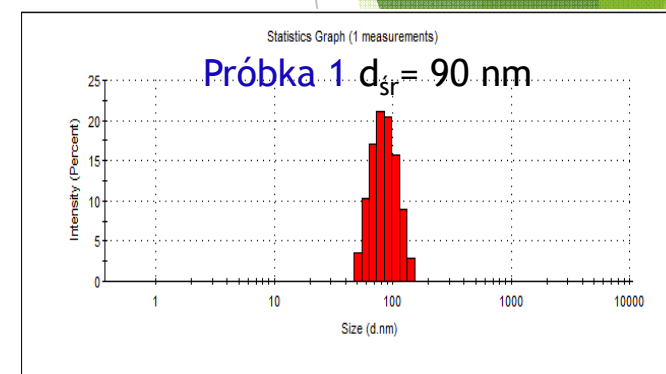
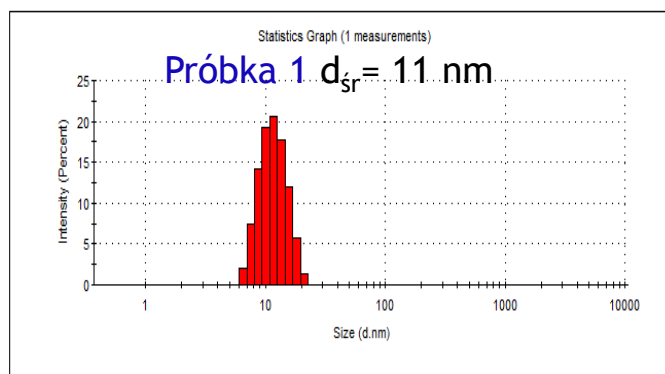
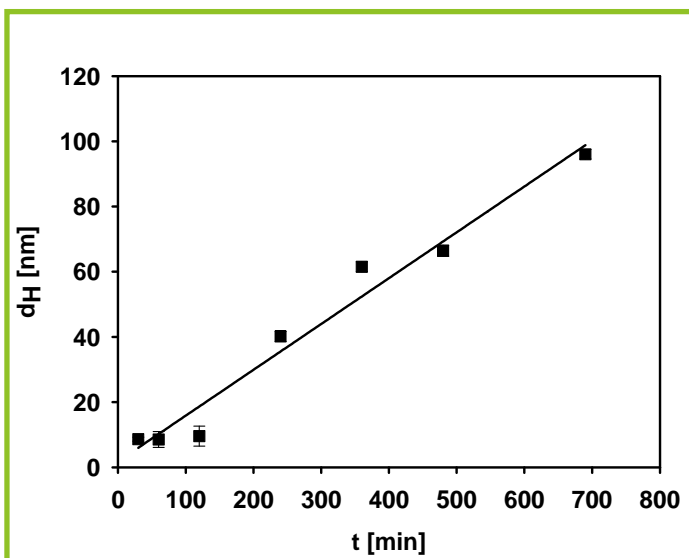


UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Synteza nanocząstek

Nanocząstki hematytu otrzymane zostały na drodze kwaśnej hydrolizy roztworu chlorku żelaza (III)



Zaproponowana metoda pozwoliła na otrzymanie stabilnych zawiesin hematytu

Wielkość nanocząstek tlenku zmieniała się liniowo w funkcji czasu syntezy

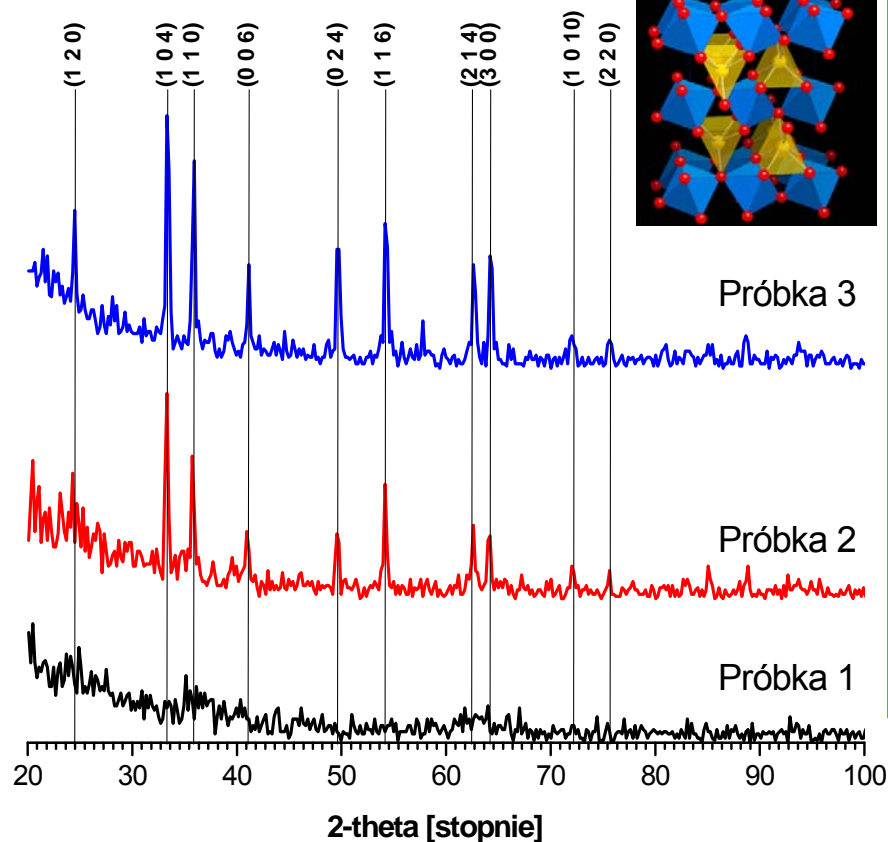
Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

► Badania metodą DLS pozwoliły na precyzyjne określenie dominującej wielkości nanokryształów





Analiza Rentgenowska



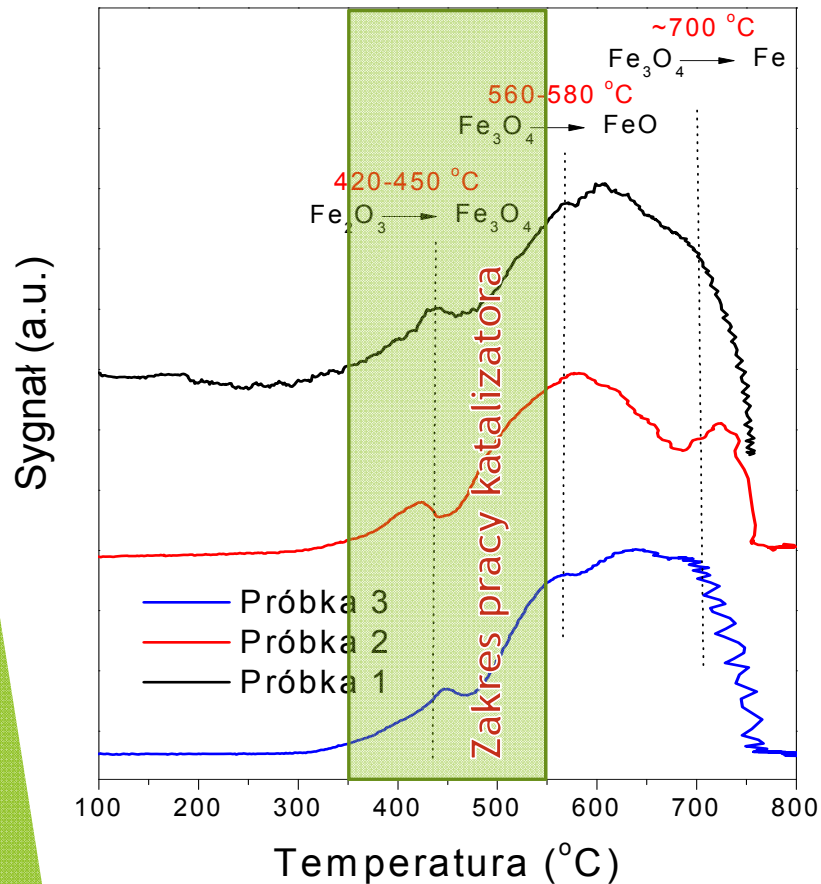
Analiza dyfraktogramów preparatów proszkowych otrzymanych przez osuszenie zawiesin nanohematytu pozwala stwierdzić, że:

- ▶ Hematyt jest jedyną fazą krystaliczną otrzymaną w wyniku syntezy.
- ▶ Intensywność zarejestrowanych refleksów jest proporcjonalna do wielkości nanocząstek.
- ▶ Dyfraktogramy preparatów składających się z małych cząstek charakteryzują się refleksami o znacznej szerokości połówkowej.
- ▶ Preparaty o dominującej wielkości nanocząstek mniejszej od 20 nm nie wykazują dalekozasięgowego uporządkowania

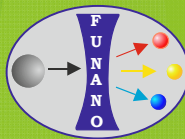




Analiza TPR

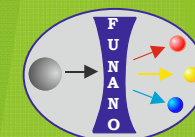
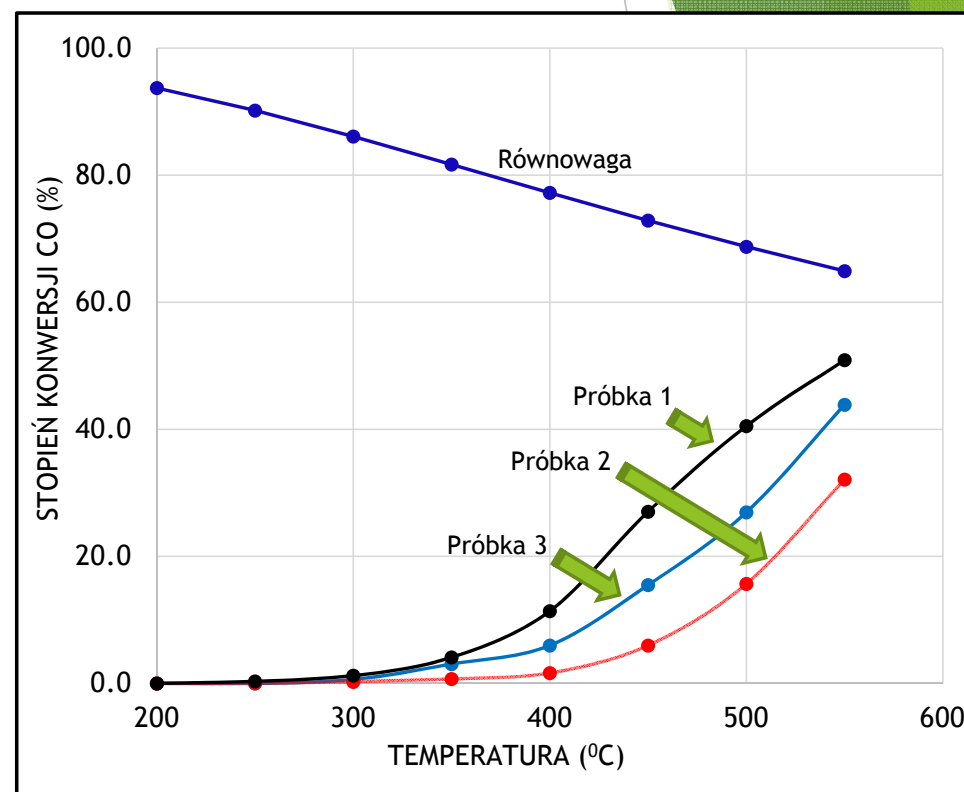
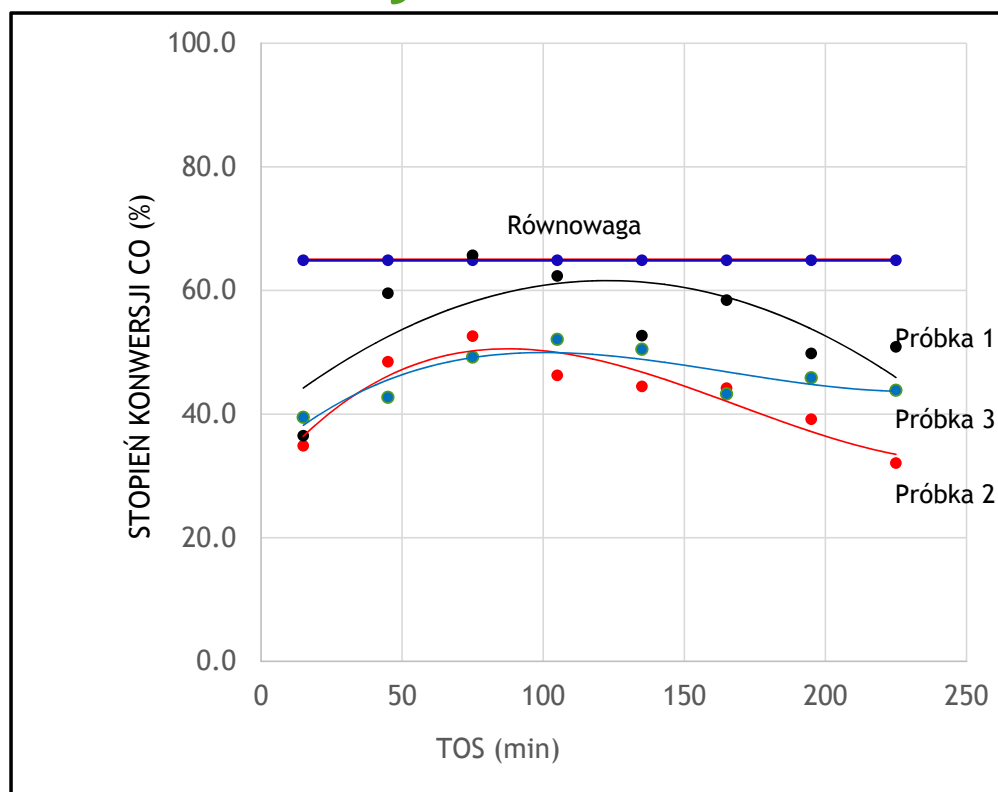


- ▶ Badania TPR pozwalają stwierdzić, że strumieniu wodoru próbka hematytu ulega redukcji w trzech etapach.
- ▶ W temperaturach 420-450°C hematyt (Fe_2O_3) ulega redukcji do magnetytu (Fe_3O_4).
- ▶ W zakresie temperatur 560-580°C następuje dalsza redukcja Fe_3O_4 do tlenku żelaza (II).
- ▶ Maksimum znajdujące się przy ok. 700°C przypisane zostało redukcji tlenku żelaza (II) do metalicznego żelaza.





Badania Katalityczne Skład mieszaniny reakcyjnej: 3% CO, 3% H₂, 96% He





**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



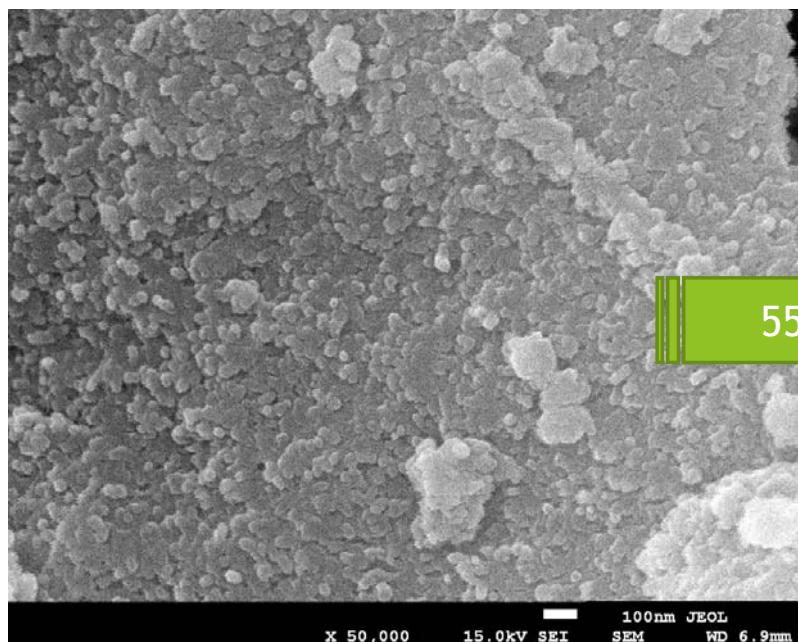
IKiFP
im. J. Habera
PAN



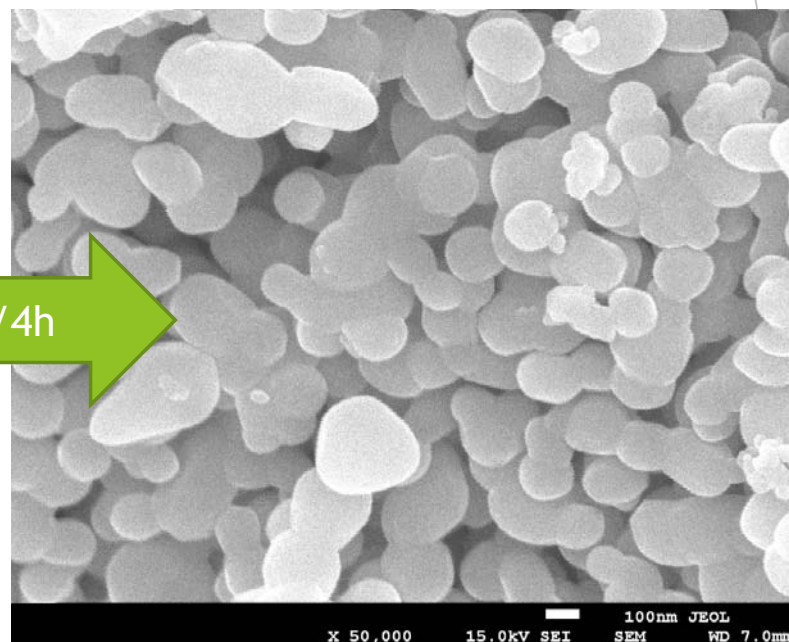
UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Analiza SEM



Przed procesem $d_{\text{krystalitu}} = 30 \text{ nm}$



Przed procesem $d_{\text{krystalitu}} = 200 \text{ nm}$

Użycie nanokrystalicznego katalizatora w warunkach redukujących prowadzi do jego częściowej dezaktywacji związanej ze spadkiem dyspersji cząstek

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"





**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



IKiFP
im. J. Habera
PAN



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Wnioski:

- ▶ Opracowana metoda syntezy umożliwiła otrzymanie katalizatorów o określonej i dobrze zdefiniowanej wielkości ziaren, co zostało potwierdzone metodami DLS i SEM.
- ▶ Analiza fazowa otrzymanych preparatów pozwala stwierdzić, że składają się one z czystego hematytu.
- ▶ Wykonane badania temperaturowo programowanej redukcji wodoru wskazały, że w warunkach procesu nanokryształy hematytu ulegają stopniowej redukcji do magnetytu, który w wyższych temperaturach może zostać zredukowany do tlenku żelaza (II), a następnie do metalicznego żelaza.
- ▶ Otrzymane katalizatory są aktywne w reakcji WGS w zakresie temperatur od 350 do 550°C
- ▶ Najwyższą aktywnością cechował się katalizator składający się z najmniejszych cząstek hematytu. W najwyższej z badanych temperatur konwersja tlenku węgla na preparacje sięgnęła 60%, co jest wartością zbliżoną do wartości termodynamicznej.
- ▶ W przypadku wszystkich badanych katalizatorów obserwowano stopniowy spadek konwersji spowodowany agregacją krystalitów hematytu.
- ▶ W następnych etapach badań katalizatory oparte na nanocząstkach hematytu będą dotowane chromem, którego dodatek wpływa stabilizująco na strukturę tlenku żelaza

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

