

Carbones nitrogenados como soportes de catalizadores para la producción de ácido fórmico vía hidrogenación de CO₂

M. Puente Dorado, M. Ribota Peláez, E. Ruiz López, M. I. Domínguez, L. M. Martínez, S. Ivanova*, M.A. Centeno

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, España

sivanova@us.es

Palabras clave: carbones nitrogenados, CO₂, hidrogenación, ácido fórmico.

Introducción

Los problemas asociados al efecto invernadero han orientado los modelos energéticos hacia fuentes de energía libres de emisiones de CO₂. El H₂ se presenta como alternativa de combustible verde, pero tiene limitaciones de transporte y almacenamiento. Es por ello que el uso de portadores orgánicos líquidos de hidrógeno (LOHCs), como el ácido fórmico (AF), supone una vía prometedora. El AF presenta alta capacidad volumétrica de hidrógeno (53 g H₂/L) y baja toxicidad e inflamabilidad en condiciones ambientales. Es más, esta molécula puede obtenerse directamente hidrogenando el CO₂ con H₂ verde, de forma que las moléculas de AF se regenerarían en un proceso libre de carbono. Este estudio se dedicó a la preparación, caracterización y ensayo de catalizadores basados en rutenio soportados en carbón comercial Norit modificado con nitrógeno y en C₃N₄, para la reacción de hidrogenación de CO₂ a ácido fórmico. Se evaluó la influencia de la carga final de nitrógeno, la dispersión metálica y propiedades texturales en la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂ en fase líquida.

Experimental

Se prepararon dos mezclas físicas de carbón Norit (Sigma-Aldrich) y urea (EMD al 99% de pureza) CNorit-1:05 y CNorit-1:1, usando relaciones en masa Norit:Urea 1:0.5 y 1:1 respectivamente. Las mezclas se sometieron a pirólisis con 100 mL/min de N₂ a 750°C 1 h [17]. Para la modificación del carbón con amoníaco, se prepararon mezclas de carbón y disoluciones de amoníaco (Panreac AppliChem al 32% de pureza) en distintas proporciones agua:amoníaco (100:50, 75:75 y 50:100; CNorit-50NH₃, CNorit-75NH₃, CNorit-100NH₃, respectivamente) que se trataron hidrotermalmente a 160°C durante 12h, lavándose posteriormente el sólido hasta pH neutro. El soporte g-C₃N₄ se sintetizó por descomposición térmica de melamina (Aldrich Chemistry, 99%) a 650°C durante 4 h [15]. Sobre cada soporte se depositó un 1% p/p teórico de rutenio por impregnación en rotavapor (Ru/soporte), usando como precursor Ru(NO)(NO₃)₃ (Johnson Matthey, 14,32%), reduciéndose a 300°C durante 2 h en una mezcla v/v 1:1 N₂:H₂.

La reacción de producción de AF por hidrogenación de CO₂ se llevó a cabo en un reactor a presión PARR 4575, usando 20 mL de una disolución 1M de KHCO₃ (Alfa Aesar) y 150 mg de catalizador. Se trabajó a 400 rpm, una presión de 30 bar de una mezcla de H₂ (70%) y CO₂ (30%) y una temperatura de reacción de 150°C que se mantuvo 3 h. Tras la reacción, la disolución fue filtrada y analizada por HPLC (Agilent 1260 Infinity II, columna Agilent Hi-Plex H, detector RI G7162A, fase móvil H₂SO₄ 0,005M).

Resultado y discusión

El contenido en rutenio es en todos los casos próximo al 1% teórico. Todos los soportes presentan contenidos similares en nitrógeno e impurezas de potasio en el caso de los soportes preparados por pirólisis. En cuanto a las propiedades texturales, el C₃N₄ presenta baja superficie específica, en comparación con el carbón Norit (837 m²/g). Tanto el tratamiento pirolítico como el hidrotermal aumentan la superficie del Norit, siendo este aumento más significativo en las muestras hidrotermales (Tabla 1).

Tabla 1. Composición y propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	% Ru ^a (p/p)	% K ^a (p/p)	% N ^b (p/p)	S _{BET} ^c (m ² /g)
Ru/CNorit-50NH ₃	0,82	0,01	2,59	1102
Ru/CNorit-75NH ₃	1,07	0,06	2,48	--
Ru/CNorit-100NH ₃	1,18	0,03	2,59	1093
Ru/CNorit-1:05	0,83	8,06	2,55	982
Ru/CNorit-1:1	1,14	11,0	2,44	995
Ru/C ₃ N ₄	1,10	0,06	62,5	48

^aDatos obtenidos por ICP-OES ^bDatos obtenidos por análisis elemental ^cDatos del soporte

En los soportes modificados con amoníaco el rutenio está mejor disperso, mientras que la presencia de impurezas en los de pirólisis favorece la aglomeración del rutenio. Para Ru/C₃N₄, la baja superficie específica provoca un mayor tamaño de partícula y, por tanto, una peor dispersión. Con todos los catalizadores se detecta únicamente AF en fase líquida, lo que indica la alta selectividad del Ru, pero el rendimiento a AF parece ser directamente proporcional a la superficie específica y dispersión del metal (serie Ru/CNorit-NH₃> serie Ru/CNorit-urea> Ru/C₃N₄) (Figura 1).

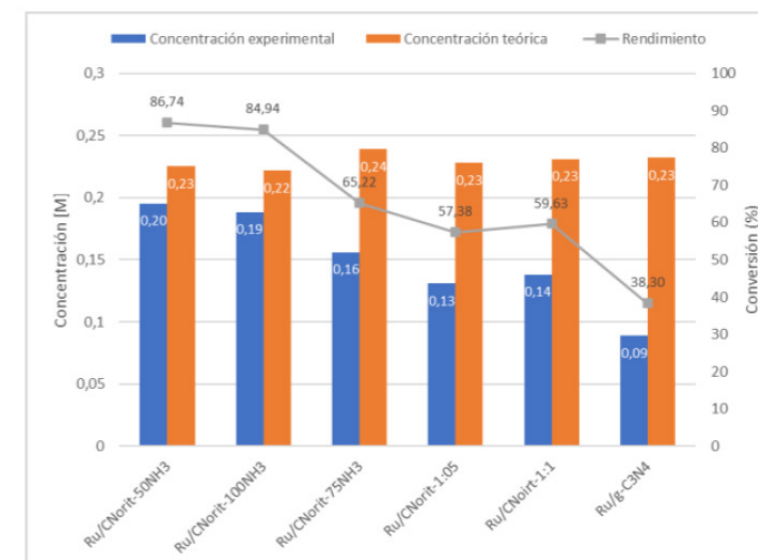


Figura 1. Resultados actividad catalítica.

Conclusiones

Los métodos de síntesis estudiados permiten modificar el carbón con nitrógeno, obteniéndose materiales con diferentes propiedades texturales y estructurales, y eso tiene implicaciones catalíticas en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono para la formación de ácido fórmico. El método hidrotermal conduce a catalizadores con rutenio más activos y selectivos a AF. Estos sólidos presentan altas superficies específicas, de forma que, en principio, las propiedades texturales y el tamaño de partícula de rutenio juegan un papel más importante que la concentración de nitrógeno.

Agradecimientos

Se agradece el soporte económico del Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/), proyecto PID2020-113809RB-C32 cofinanciado por fondos FEDER de la Unión Europea.