

Estructuración de un catalizador Pd/C₃N₄ para la producción de hidrógeno por descomposición de ácido fórmico

M.A. Centeno¹, V. Ramírez¹, M.I. Domínguez¹, L.M. Martínez¹, S. Ivanova¹, A. Monzón², F. Cazaña²

¹Departamento de Química Inorgánica - Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, España

²Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

centeno@icmse.csic.es

Palabras clave: catalizadores estructurados, micromonolitos de AISI 316 L, Pd/C₃N₄, descomposición ácido fórmico, producción de H₂.

Introducción

La producción de hidrógeno ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas debido a la necesidad de obtener energías limpias y renovables que ayuden a frenar el cambio climático y sus efectos. Entre las diferentes posibilidades, el uso de compuestos orgánicos capaces de almacenar y liberar hidrógeno a través de reacciones químicas es una alternativa muy prometedora. En este sentido el ácido fórmico (HCOOH) ha acaparado un amplio interés debido a su alta capacidad volumétrica de hidrógeno (53 g H₂/L) y que permite obtener H₂ mediante un proceso rápido a baja temperatura, lo que lo convierte en un combustible ideal tanto para aplicaciones estáticas como para móviles. Si se busca una producción de hidrógeno en continuo, la reacción de deshidrogenación debería realizarse en fase gas y bajo un suministro de HCOOH a altas velocidades espaciales para lo cual, el uso de reactores de microcanales es aconsejable.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la estructuración de un catalizador de Pd/C₃N₄ en micromonolitos de acero AISI 316L y su respuesta catalítica en la producción de H₂ mediante la descomposición de ácido fórmico. El trabajo implica i) un estudio previo del pretratamiento térmico del acero para conseguir una capa de óxidos rugosa, homogénea y estable que favorezca el anclaje del material catalítico, ii) el estudio de las condiciones óptimas de depósito por washcoating del catalizador sobre el sustrato, iii) la caracterización estructural que confirme el depósito exitoso del catalizador en la superficie metálica y iv) la medida de actividad catalítica del catalizador en polvo y estructurado.

Experimental

El soporte g-C₃N₄ (35,38% C, 61,97%N, 1,36% H) se obtuvo por descomposición térmica de melamina comercial a 650°C durante 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. El catalizador (0,2% p/p Pd/C₃N₄) fue sintetizado por impregnación a partir de acetato de paladio en acetona, y reducción a 300°C durante 4h en un flujo de 50 ml/min N₂/H₂ (1:1).

Los micromonolitos metálicos se prepararon a partir de láminas de 50 micras de espesor de acero 316L (Goodfellow). Se enrollaron alternando una lámina lisa y otra corrugada (30 y 40 cm de longitud respectivamente, y 3 cm de anchura) hasta generar el micromonolito cilíndrico de 3 cm de altura, 1,6 cm de diámetro y con 183 celdas por cm². Los micromonolitos fueron sometidos a un tratamiento de oxidación a 850°C durante 3h para generar una capa de óxidos estable, rugosa y bien adherida que favorezca el posterior anclaje del catalizador en su superficie. El catalizador en polvo preparado fue depositado por washcoating sobre el micromonolito metálico generado, usando una suspensión estabilizada del catalizador al 10% p/p con amoníaco. Se prepararon así micromonolitos con distintas cargas de catalizador.

Los catalizadores se caracterizaron por Análisis elemental, IR, SEM, TEM, UV-Vis, Raman, XPS y análisis textural BET. La actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico se realizó en fase gas. Un flujo de 0,0285 mL/min de una disolución acuosa 4,4 M en HCOOH fue constantemente evaporada y arrastrada con un flujo de 70 mL/min de N₂. Se ensayaron los catalizadores en polvo (100 mg, diluido en cuarzo, reactor de acero 9 mm de diámetro) y los catalizadores estructurados (reactor de acero 1,6 cm de diámetro). Los reactivos y productos gaseosos fueron analizados en un detector de CO, CO₂, H₂ y CH₄ de la marca ABB.

Resultados y discusión

Se prepararon varios micromonolitos con diferentes cargas del catalizador (entre 80 y 210 mg) con espesores de capa catalítica teórica entre 1,2 y 3,2 µm. Se depositó con éxito el catalizador Pd/C₃N₄ sobre el sustrato metálico, con una adherencia superior al 90% (Figura 1).

Tanto el catalizador en polvo de partida, el catalizador obtenido secando la suspensión (slurry) y el catalizador estructurado muestran una alta actividad (>75%) y selectividad hacia la deshidrogenación de ácido fórmico (~100%) a temperaturas entre 275-325°C. A igual cantidad de catalizador, se consiguen mayores conversiones con el catalizador en polvo (~90% frente a 75%), pero probablemente las diferentes dimensiones del reactor y, por tanto, las diferencias en velocidades espaciales y tiempo de contacto son las responsables de este efecto.

Sin embargo, como cabría esperar, el catalizador estructurado presenta menores problemas difusionales tanto de masa como de calor.



Figura 1. Aspecto del micromonolito sin (A) y con (B) catalizador.

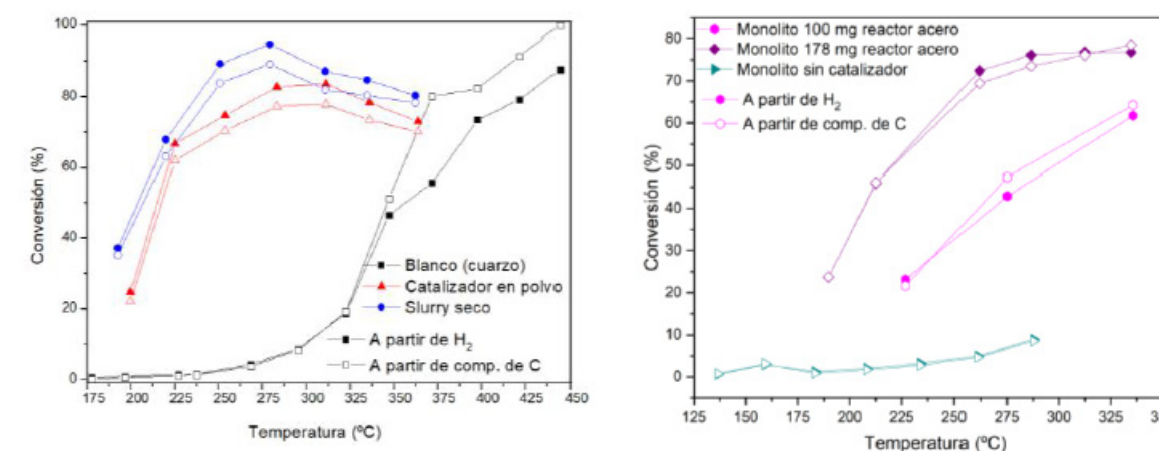


Figura 2. A). Conversión de HCOOH en función de la temperatura de; A) catalizador en polvo original, slurry seco y blanco (cuarzo); B) Catalizadores estructurados y del monolito sin catalizador.

Conclusiones

Es posible generar catalizadores estructurados Pd/C₃N₄ sobre micromonolitos metálicos tipo AISI 316 L, capaces de descomponer de forma selectiva disoluciones acuosas de ácido fórmico, para producir corrientes de H₂ de forma continua y estable.

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.