

## Valorización de residuos de biomasa lignocelulósica para la preparación de catalizadores para la producción de hidrógeno

P. Riquelme-García, J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Cazorla-Amorós

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado99, Alicante, E-03080, España.

paula.riquelme@ua.es

Palabras clave: valorización de biomasa, producción de hidrógeno, catalizadores heterogéneos, ácido fórmico.

### Introducción

La valorización de residuos de biomasa para la preparación de productos de alto valor añadido está alineada con los principios de la economía circular. Muchos de los procesos de valorización de biomasa se centran en la obtención de productos líquidos y gaseosos, pero la preparación de productos sólidos está recibiendo mucha atención en los últimos años. Este trabajo está centrado en la preparación de catalizadores, basados en nanopartículas metálicas y soportes carbonosos obtenidos a partir de residuos de biomasa lignocelulósica, para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición del ácido fórmico (HCOOH). Este se considera actualmente una opción muy prometedora frente a los métodos de almacenamiento de hidrógeno convencionales, tanto por sus propiedades como por su elevado contenido en hidrógeno. La descomposición del ácido fórmico puede tener lugar mediante dos vías de reacción: a) la reacción de deshidrogenación ( $\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ); b) la reacción de deshidratación ( $\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) [1]. Por tanto, es necesario diseñar catalizadores que sean selectivos hacia la reacción de deshidrogenación, evitando así la producción de CO y maximizando la eficiencia del catalizador hacia la producción de  $\text{H}_2$ . En este trabajo, se ha estudiado el comportamiento catalítico de catalizadores basados en nanopartículas de Pd modificadas con Ag y Co soportadas en carbones activados preparados a partir de residuos de cáscara de almendra. El efecto de las propiedades del soporte se ha estudiado también incorporando grupos funcionales nitrogenados. Se ha visto que la composición de las fases metálicas y del soporte juega un papel muy importante en el comportamiento catalítico de los materiales estudiados.

### Experimental

Los soportes carbonosos preparados a partir de residuos de cáscara de almendra se prepararon mediante carbonización hidrotermal asistida por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . El tratamiento hidrotermal se llevó a cabo a 200 °C durante 6 h y, tras él, las muestras se activaron térmicamente a 450 °C durante 2 h. Seguidamente, los carbones activados (AS) se lavaron con agua destilada y se secaron. Además, los carbones activados se modificaron mediante funcionalización con grupos nitrogenados (N-AS). En este trabajo se prepararon catalizadores de Pd, PdAg, PdCo y PdAgCo con un contenido nominal de 1% en peso de Pd soportados en AS y N-AS mediante un método convencional de impregnación en exceso de humedad. Para ello, los precursores metálicos ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) se mezclaron con los soportes carbonosos dispersos en acetona agitando durante 2 h y, posteriormente, se realizó una reducción de las fases metálicas añadiendo  $\text{NaBH}_4$ . A continuación, los catalizadores se filtraron y se secaron. Las propiedades de los catalizadores se estudiaron mediante técnicas fisicoquímicas y su comportamiento catalítico en la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico en fase líquida a 75 °C, se evaluó registrando el volumen de gas generado a tiempos fijos de reacción.

### Resultados y discusión

Los catalizadores preparados presentan un contenido metálico cercano al contenido nominal. Las micrografías TEM (Figura 1a) ponen de manifiesto que las nanopartículas metálicas poseen un tamaño medio pequeño (2.8-5.0 nm) y una buena dispersión sobre el soporte. Se ha observado que la incorporación de nitrógeno en los catalizadores favorece la formación de nanopartículas más pequeñas para todas las composiciones metálicas estudiadas. Los resultados de las medidas de gas generado a los 30 min de reacción (Figura 1b) muestran la mejor actividad de los catalizadores soportados en N-AS, resaltando así la influencia del soporte en la actividad catalítica. Además, se ha observado que la incorporación de metales como la Ag y el Co mejora significativamente la actividad catalítica frente al catalizador monometálico de Pd, obteniéndose el mejor comportamiento para el catalizador trimetálico de PdAgCo.

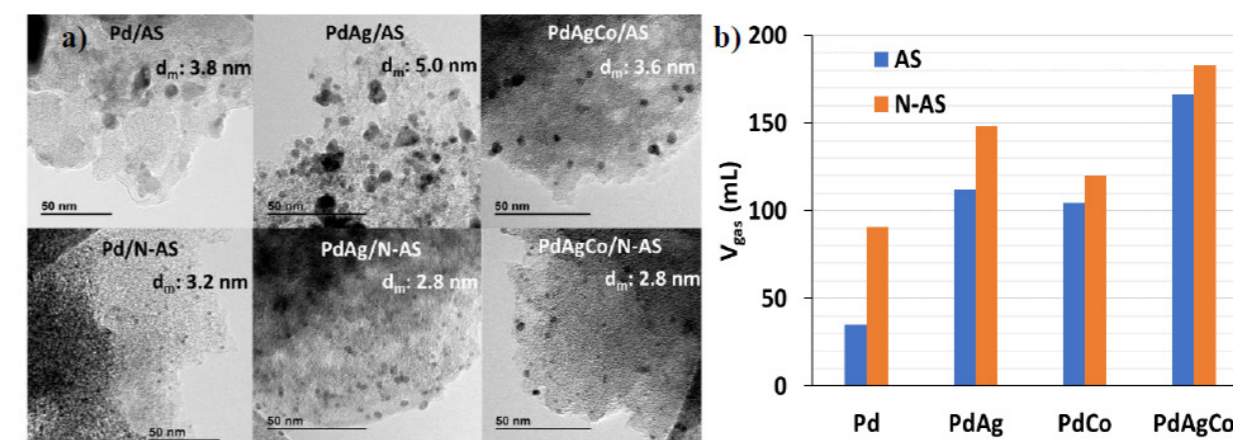


Figura 1. a) Micrografías TEM y tamaño de partícula medio de los catalizadores b) Volúmenes de gas ( $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) a los 30 min de reacción.

### Conclusiones

En este trabajo se han preparado catalizadores basados en nanopartículas de Pd y modificados con Ag y Co soportados en materiales carbonosos preparados a partir de residuos de biomasa, los cuales se han empleado en la deshidrogenación de HCOOH en fase líquida. Los resultados de la actividad catalítica registrados a 75 °C ponen de manifiesto que tanto la composición de las fases metálicas como la presencia de grupos funcionales de nitrógeno juegan un papel muy importante en el comportamiento catalítico de los materiales estudiados. El catalizador trimetálico PdAgCo soportado sobre el carbón N-AS es el que presenta el comportamiento más prometedor entre todos los catalizadores estudiados.

### Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto TED2021-131324B-C22, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR. Los autores agradecen también al proyecto PID2021-123079OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "FEDER A way of making Europe". MNG agradece el contrato Ramón y Cajal (RYC2021-034199-I) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea «NextGenerationEU»/PRTR».

### Referencias

[1] J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Salinas-Torres, A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Efficient production of hydrogen from a valuable CO<sub>2</sub>-derived molecule: Formic acid dehydrogenation boosted by biomass waste-derived catalysts, *Fuel*, 2022, 320.