

Purificació catalítica d'hidrogen en microcanals

Hydrogen catalytic purification in microchannels

Núria J. Divins i Jordi Llorca

Universitat Politècnica de Catalunya. Institut de Tècniques Energètiques i Centre de Recerca en Nanoenginyeria

Resum: En aquest treball mostrem el funcionament d'un microdispositiu catalític dissenyat al nostre grup de recerca per purificar de manera catalítica i selectiva monòxid de carboni en presència d'hidrogen. Hem aconseguit desenvolupar un mètode per recobrir amb èxit els seus canals, d'entre 2 i 4 μm de diàmetre, amb una capa homogènia d'òxid de titani de només uns 100 nm de gruix. Sobre aquesta fina capa s'han ancorat unes nanopartícules d'or innovadores embolcallades amb lligands rics en silici que presenten una gran estabilitat i activitat per oxidar selectivament el monòxid de carboni (CO-PrOx) en un rang de temperatures comprès entre els 363 i els 473 K.

El microreactor representa una intensificació del procés d'oxidació selectiva de CO i, gràcies a la reducció d'escala obtinguda en aquesta microestructura (en comparació amb reactors de parets catalítiques convencionals), s'han obtingut activitats específiques (quantitat de CO convertit per unitat de volum de reactor) cent vegades majors treballant a la mateixa temperatura i amb les mateixes mescles d'alimentació.

Així, doncs, el microreactor desenvolupat resulta molt atractiu per realitzar la reacció de CO-PrOx a microescala i per ser combinat amb una etapa de reformació prèvia. L'acoblament d'ambdós processos per alimentar piles de combustible de baixa temperatura ofereix noves possibilitats dins del món de la tecnologia del vector hidrogen i, en concret, per a aplicacions de petita escala i portàtils.

Paraules clau: Hidrogen, piles de combustible, catalitzadors, purificació catalítica de CO, nanopartícules d'or.

Abstract: This paper describes the operation of a catalytic microdevice designed by our research group to catalytically and selectively purify carbon monoxide in the presence of hydrogen. We have developed a method of successfully coating channels of only 2–4 μm in diameter with a homogenous 100 nm-thick titanium oxide layer. Novel gold nanoparticles protected with a Si-rich shell have been anchored onto this thin layer. The gold nanoparticles show great stability and activity in preferentially oxidizing carbon monoxide (CO-PrOx) in a temperature range of 363 to 473 K.

The microreactor intensifies the CO selective oxidation process. Due to the scale reduction achieved in this structure (compared to conventional catalytic wall reactors), specific activities (amount of converted CO per reactor volume) that are 100 times larger were obtained, operating at the same temperature level and with the same feed mixtures.

Consequently, this microreactor is very interesting for performance of the CO-PrOx reaction at microscale and for combination with a preliminary reforming stage. The connection of both processes to feed low-temperature fuel cells offers new possibilities in hydrogen technology and, particularly, in small-scale and portable applications.

Keywords: Hydrogen, fuel cells, catalysts, CO catalytic purification, gold nanoparticles.

Introducció

L'esgotament dels combustibles fòssils, les emissions de gasos nocius dels motors de combustió, la creixent demanda energètica mundial i la distribució no homogènia dels recursos naturals fan que l'hidrogen i les piles de combustible estiguin sent àmpliament estudiades com a noves eines per gestionar l'energia.¹

En aquest context, l'hidrogen està considerat com un vector energètic del futur, principalment perquè pot ser emmagatzemat, transportat sense pèrdua energètica i convertit en energia elèctrica. L'energia química continguda a l'hidrogen pot ser transformada de manera molt eficient en electricitat mitjançant les piles de combustible. En aquests dispositius, l'hidrogen es combina electroquímicament amb oxigen per donar electricitat, aigua i calor residual (per tant, sense emetre contaminants a l'atmosfera). Això fa de les piles de combustible una de les fonts de generació d'energia més prometedores. Actualment, hi ha diferents tipus de piles de combustible treballant essencialment en dos rangs de temperatura diferents: les de baixa temperatura, que treballen a $T < 523$ K, i les d'alta temperatura, que treballen a $T > 923$ K. A més, el seu rang d'aplicació s'estén des de grans plantes estacionà-

Correspondència: Núria J. Divins
Universitat Politècnica de Catalunya
Institut de Tècniques Energètiques i Centre de Recerca en Nanoenginyeria
Av. Diagonal, 647. 08028 Barcelona
Tel.: +34 934 010 701
A/e: nuria.jimenez.divins@upc.edu

ries (en el rang del MW) fins al sector de l'automòbil (potència de kW) i altres aparells portàtils, així com per a dispositius electrònics que requereixen menys d'1 W de potència. Les piles de combustible d'alta temperatura, a causa de les altes temperatures de treball, presenten dificultats de manteniment i d'operació, cosa que les fa poc adequades per a aplicacions mòbils i de petita escala.² Per tant, la major part de la recerca en aquestes aplicacions s'està dirigint cap a les piles de combustible de baixa temperatura i, en particular, cap a les que tenen una membrana polimèrica com a electròlit (PEMFC). Un requeriment fonamental per alimentar les PEMFC és subministrar-los hidrogen lliure d'algunes impureses, com el monòxid de carboni i el sofre; només unes ppm de CO enverinen les piles, ja que aquest es coordina fortament a les nanopartícules de platí de l'ànode de la pila.³

D'on s'obté l'hidrogen? (Producció i condicionament del H₂)

L'hidrogen és l'element més abundant a l'Univers, però pràcticament no es troba en forma lliure a la Terra i s'ha de produir a partir d'altres compostos que en continguin. Actualment, es produeix bàsicament a partir de combustibles fòssils, biomassa i aigua. Industrialment, els mètodes més utilitzats són la reformació amb vapor, l'oxidació parcial i la reformació autotèrmica d'hidrocarburs,^{2,4} de manera que prop del 90 % de l'hidrogen es produeix a partir de la reformació amb vapor de gas natural i de fraccions lleugeres del petroli. La gasificació de carbó i l'electròlisi de l'aigua són altres mètodes de producció industrial. Les principals rutes de producció de l'hidrogen, però, presenten el problema que produeixen també altres subproductes, com són ara el metà, el monòxid i el diòxid de carboni, etc., juntament amb l'hidrogen. Per tant, si es vol subministrar aquest hidrogen a les PEMFC, és indispensable eliminar el CO fins a nivells inferiors a 10-20 ppm. L'oxidació selectiva de CO (CO-PrOX, de l'anglès *CO preferential oxidation*) amb catalitzadors és un dels mètodes més efectius per eliminar CO en presència d'hidrogen. En aquesta reacció, s'oxida preferentment el CO per tal de perdre la menor quantitat possible del H₂ produït. Per això, cal dur a terme la reacció de CO-PrOX a temperatures baixes, ja que, a mesura que s'augmenta la temperatura, la reacció d'oxidació del H₂ a H₂O es torna termodinàmicament més favorable que la d'oxidació del CO a CO₂. En conseqüència, la CO-PrOX resulta atractiva per acoblar-la directament

després d'una etapa de reformació i, així, obtenir corrents d'hidrogen condicionats i adequats per alimentar l'entrada de les PEMFC dissenyades per a aplicacions portàtils i de petita escala.

Alguns dels catalitzadors més utilitzats en la reacció de CO-PrOX són els basats en or, a causa de la coneguda activitat oxidant del Au quan s'estabilitza en forma de nanopartícules i se suporta sobre determinats òxids inorgànics. La seva gran activitat s'obté fins i tot a baixes temperatures, la qual cosa contribueix a la selectivitat necessària cap a la reacció desitjada d'oxidació del CO.⁵

Intensificació de processos

Si bé s'ha realitzat força recerca en la producció i consegüent purificació d'hidrogen utilitzant reactors catalítics convencionals, aquests no són adequats per a aplicacions portàtils. Per aquest motiu, cada vegada s'estan realitzant més esforços en l'estudi de catalitzadors suportats en reactors de parets catalítiques, com ara els monòlits (com els que portem als cotxes) i els microreactors. Aquestes estructures ofereixen avantatges davant dels reactors convencionals, com són ara les grans transferències de massa i calor (a causa d'una relació superfície-volum gran), el fet que es necessita menys catalitzador (només cal recobrir les parets amb una capa fina), la poca o nul·la caiguda de pressió, el fet que els reactors no s'obturen, que presenten una gran estabilitat estructural i tèrmica i que s'obté un control precís de les condicions del procés amb rendiments més alts. A més, els microreactors ofereixen avantatges addicionals a causa de la reducció d'escala aconseguida, com ara unes condicions operacionals més segures (perquè s'eviten grans quantitats de reactius i productes), l'obtenció de processos més eficients energèticament i la possibilitat de produir l'hidrogen per a dispositius portàtils a mesura que hi ha demanda amb una ràpida resposta del sistema. Aquests avantatges dels microreactors permeten intensificar el procés d'obtenció d'hidrogen.

En aquest treball utilitzem un catalitzador de Au suportat sobre microcanals per purificar hidrogen mitjançant l'oxidació selectiva de CO. El catalitzador estudiat està format per nanopartícules de Au protegides amb lligands i ancorades sobre òxid de titani.

Micromonòlits de silici: encara més petit

Pensant en aplicacions portàtils de la tecnologia de l'hidrogen i aprofitant els avantatges de la intensificació de processos, al nostre grup estem dirigint part de la recerca a estudiar catalitzadors suportats en microreactors.^{6,7,8} A més, recentment, hem fet un pas més enllà en la miniaturització dels suports catalítics i hem utilitzat uns nous monòlits de silici que contenen milions de canals de només uns micròmetres de diàmetre (d'entre 2 i 4 μm) i que tenen una mida inferior a 1 centímetre d'euro.

Els micromonòlits de silici es preparen a partir d'una oblea de silici oxidada a la qual es fa un atac electroquímic assistit amb llum. El procés de microfabricació s'inicia amb la litografia d'una de les superfícies, mitjançant la qual es marca l'inici de creixement dels canals. A continuació, amb una solució d'hidròxid de tetrametilamoni (TMAH), s'ataquen els punts marcats i comença el creixement dels canals. Després, s'introdueix l'oblea dins d'una solució aquosa al 5 % en àcid fluorhídric, s'aplica una diferència de potencial de 2 V entre les dues cares de l'oblea i s'irradia la part posterior amb llum de 880 nm. Al mateix temps, es fa circular un corrent elèctric variable que controla el creixement dels canals. Abans de perforar totalment l'oblea i d'obrir els canals completament, s'atura aquest procés i es realitza l'obertura dels canals eliminant el Si sobrant amb una solució de TMAH al 25 % a 358 K. El resultat d'aquest procés són uns micromonòlits de 0,2 mm de gruix que contenen $4 \cdot 10^6$ canals/ cm^2 de 3,3 μm de diàmetre, perfectament paral·lels i regulars, amb una distància de centre a centre de 4 μm . A la figura 1 es mostra una imatge de microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) de l'estructura resultant.

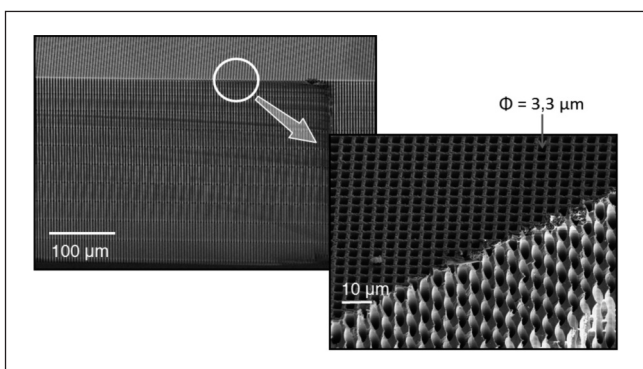


FIGURA 1. Fotografies de microscòpia electrònica d'escombratge. Visió general de l'estructura i ampliació de la imatge amb detall de la matriu regular de canals.

Aquests micromonòlits de Si representen una nova reducció d'escala respecte dels microreactors convencionals i, per tant, els avantatges que aporta la intensificació de processos es veuen encara més incrementats: l'àrea específica (m^2 d'àrea exposada/ m^3 de reactor) és de $3,5 \cdot 10^5$, cent vegades més gran respecte dels monòlits convencionals; la massa de catalitzador específica ($\text{g}_{\text{cat}}/\text{m}^2$) es redueix dos ordres de magnitud, i l'activitat específica ($\text{g}_{\text{H}_2}/\text{m}^3_{\text{reactor}}$) es pot veure augmentada fins a cinc-centes vegades.

Recobriments dels microcanals.

Dipòsit del catalitzador

L'ús d'aquestes estructures tan petites presenta el problema de recobrir els canals amb el catalitzador. A causa de la mida micromètrica dels canals, els mètodes tradicionals no serveixen en aquests micromonòlits. Per recobrir-los, vam desenvolupar un mètode que consisteix, en primer lloc, a fer créixer una capa nanomètrica de SiO_2 sobre el Si de les parets dels canals. A continuació, aplicant un gradient de pressió als microcanals, es fa passar un alcòxid de titani que es bescanvia amb els grups $-\text{OH}$ de la superfície del SiO_2 . Després de calcinar-ho, s'obté una capa també nanomètrica de TiO_2 sobre la de SiO_2 . Finalment, tornant a aplicar un gradient de pressió, es fan passar les nanopartícules d'or i, després d'una calcinació suau, aquestes queden ancorades sobre la capa de TiO_2 . Amb aquest mètode, s'aconsegueix un recobriments homogeni i ben adherit de catalitzador als canals, tal com s'aprecia a les imatges SEM de la figura 2.

Les nanopartícules de Au usades en aquest treball tenen un diàmetre d'entre 2 i 3 nm i estan embolcallades amb lligands acabats en grups trimetilsilil.⁹ La síntesi de nanopartícules prote-

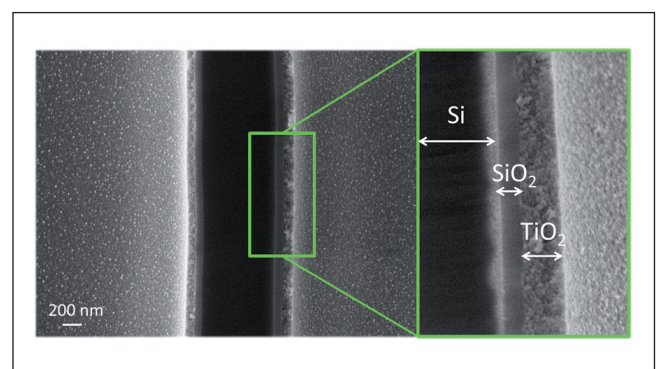


FIGURA 2. Imatge de microscòpia electrònica d'escombratge del recobriments de dos canals del micromonòlit de silici (esquerra). Detall de les capes dipositades (dreta).

gides permet definir la mida de les partícules abans de dipositar-les, controlar la distància que hi ha entre elles i evitar que s'aglomerin, i prevenir, d'aquesta manera, el seu creixement quan se sotmeten a tractaments tèrmics. En el nostre cas, durant la calcinació que es realitza per ancorar la nanopartícula al suport de TiO_2 i crear la interfase entre ells, les nanopartícules d'or resten parcialment recobertes de SiO_2 , de manera que pràcticament no sinteritzen i segueixen sent actives en reacció en mantenir la seva mida nanomètrica¹⁰ (figura 3).

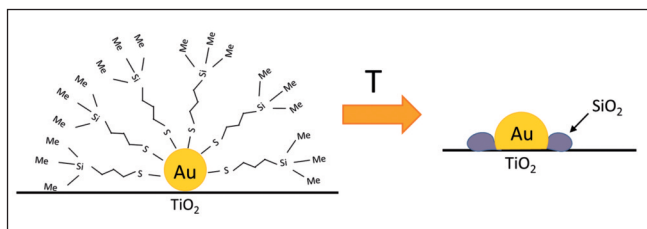


FIGURA 3. Representació de les nanopartícules de Au embolcades amb lligands tiol acabats en grups trimetilsililà (esquerra). Representació de la nanopartícula després de calcinar, envoltada parcialment de SiO_2 format a partir del Si dels lligands.

Les proves catalítiques

Vam dissenyar a mida i construir un microreactor per allotjar els micromonòlits de Si i fer les proves catalítiques (figura 4). El microreactor permet subministrar els reactius, evacuar els productes i mantenir els micromonòlits de Si a la temperatura de reacció.¹¹

El microreactor es va provar en reacció a 363, 398, 433 i 473 K. A totes les temperatures examinades, el catalitzador es va mostrar estable, cosa que demostra la idoneïtat del mètode de preparació de les nanopartícules. La concentració de la mescla

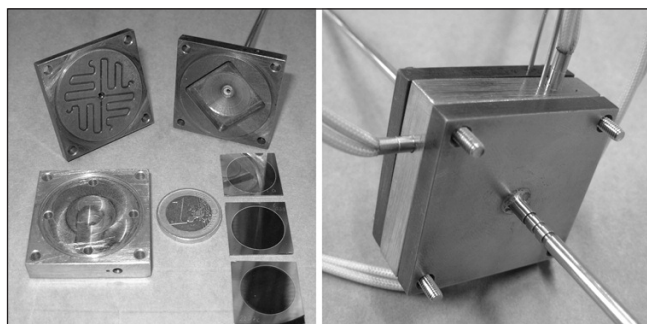


FIGURA 4. Fotografies del microreactor dissenyat. Vista interior del dispositiu juntament amb tres micromonòlits de silici (esquerra). Vista externa del microreactor amb els elements calefactors (dreta).

d'alimentació es va variar per estudiar l'efecte de diferents proporcions de H_2 , CO i O_2 i simular les proporcions reals de H_2 i CO que s'obtenen dels processos de reformació. Les concentracions molars assajades van ser les següents: $\text{H}_2:\text{CO}:\text{O}_2 = 0:1:1$; $1:1:1$, $10:1:1$ i $20:1:1$ (l'últim valor correspon a les proporcions dels corrents de reformació). El temps de residència, definit com el temps de contacte dels reactius dins del volum de reactor, es va mantenir fix a només 90 ms per a totes les experiències. Els productes de reacció van ser analitzats amb un microcromatògraf de gasos en continu. Per tal de comprovar el correcte funcionament del microreactor, es va realitzar una prova d'oxidació de CO únicament (mescla sense H_2) escombrant temperatures des de 298 K. Vam aconseguir oxidarlo completament a 673 K. Això ens va assegurar el correcte funcionament del micromonòlit, l'absència de *by-passes* i de canals sense catalitzador. Un exercici interessant és la comparació del rendiment del micromonòlit de Si funcionalitzat amb el d'un monòlit convencional recobert amb el mateix catalitzador. La comparació directa és inviable a causa de la gran diferència de dimensions dels canals ($3,3 \mu\text{m}$, davant dels $0,9 \text{ mm}$ de diàmetre dels canals dels monòlits convencionals), cosa que fa que les dues estructures no puguin treballar en les mateixes condicions operacionals. Tot i així, podem comparar les activitats específiques que consisteixen a normalitzar la quantitat de CO convertit en la unitat de temps pel volum del reactor. A la figura 5 es mostra el gràfic d'activitat específica de cada reactor en funció de la mescla d'alimentació emprada.

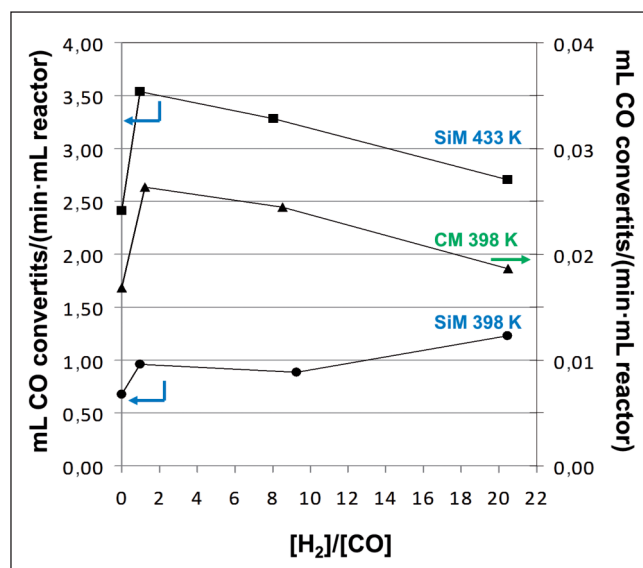


FIGURA 5. Comparació de l'activitat d'un monòlit catalític convencional (CM) i la del micromonòlit de silici (SiM) en funció de la proporció d'hidrogen i monòxid de carboni a la mescla d'alimentació.

En el rang de condicions assajades, a temperatures més elevades, s'obtenen activitats majors amb les dues estructures. També s'observa que, en introduir hidrogen a la mescla, augmenta l'activitat. Segurament això és degut al fet que es forma aigua (en oxidar-se el H₂) als centres actius i que aquesta té un efecte beneficiós per a la reacció. Finalment, cal destacar que, operant amb les mateixes condicions de temperatura, el micromonòlit de Si exhibeix una activitat específica dos ordres de magnitud superior a la del monòlit convencional, tot i que el nivell de conversió al micromonòlit és fins i tot inferior. L'augment de la temperatura i de la concentració d'hidrogen en la mescla de reactius fa disminuir la selectivitat cap a l'oxidació de CO.

Conclusions

En aquest treball hem aconseguit desenvolupar un mètode efectiu per recobrir microcanals de Si amb una capa de catalitzador de Au/TiO₂, perfectament adherida i homogènia. A més, aquest mètode ha resultat versàtil i ens ha permès fer recobriments amb altres suports (CeO₂, ZrO₂), utilitzant-ne els precursors adequats.

Els microreactors dissenyats amb el micromonòlit de silici funcionalitzat ens han servit per realitzar l'oxidació selectiva de CO en presència d'hidrogen. Hem obtingut activitats específiques cent cops majors a l'obtinguda amb monòlits convencionals treballant amb el mateix catalitzador, a la mateixa temperatura i mescla de reacció.

Per tant, podem concloure que el microreactor és adequat per realitzar l'oxidació selectiva de CO en presència de grans quantitats d'hidrogen a microescala, la qual cosa ofereix no-

ves possibilitats per als microreformadors i les piles de combustible en aplicacions portàtils.

Agraïments

Núria J. Divins agraeix a la Universitat Politècnica de Catalunya la beca concedida per realitzar la tesi doctoral.

Referències

1. Llorca, J. *Contributions to Science* 2011, 7, 57-64.
2. Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. *Catal. Today* 2002, 77, 65-78.
3. Korotkikh, O.; Farrauto, R. *Catal. Today* 2000, 62, 249-254.
4. Llorca, J. *El hidrógeno y nuestro futuro energético*. Edicions UPC: Barcelona, 2010.
5. Haruta, M.; Daté, M. *Appl. Catal. A* 2001, 222, 427-437.
6. López, E.; Irigoyen, A.; Trifonov, T.; Rodríguez, Á.; Llorca, J. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, 35, 3472-3479.
7. Casanovas, A.; Domínguez, M.; Ledesma, C.; López, E.; Llorca, J. *Catal. Today* 2009, 143, 32-37.
8. Domínguez, M.; Cristiano, G.; López, E.; Llorca, J. *Chem. Eng. J.* 2011, 176, 280-285.
9. González de Rivera, F.; Rodríguez, L.-I.; Rossell, O.; Seco, M.; Divins, N. J.; Casanova, I.; Llorca, J. *J. Organomet. Chem.* 2011, 696, 2287-2293.
10. Moreno, C.; Divins, N. J.; Gázquez, J.; Varela, M.; Angurell, I.; Llorca, J. *Nanoscale* 2012, 4, 2278-2280.
11. Divins, N. J.; López, E.; Roig, M.; Trifonov, T.; Rodríguez, A.; González de Rivera, F.; Rodríguez, L.-I.; Seco, M.; Rossell, O.; Llorca, J. *Chem. Eng. J.* 2011, 167, 597-602.



N. J. Divins



J. Llorca

Núria J. Divins (Esplugues de Llobregat, 1984) es va llicenciar en física per la Universitat de Barcelona l'any 2008. L'any 2010 va iniciar els estudis de doctorat a l'Institut de Tècniques Energètiques de la Universitat Politècnica de Catalunya, sota la direcció del doctor Jordi Llorca. La seva tesi doctoral està centrada en l'estudi de catalitzadors suportats basats en metalls nobles per produir hidrogen a partir de processos de reformació d'etanol i bioetanol i de catalitzadors basats en or per purificar catalíticament hidrogen.

Jordi Llorca (Barcelona, 1966) és director de l'Institut de Tècniques Energètiques de la Universitat Politècnica de Catalunya, on dirigeix una línia de recerca relacionada amb la catàlisi i la tecnologia de l'hidrogen. Doctor en química per la Universitat de Barcelona (UB), ha estat investigador a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), al Centre National de la Recherche Scientifique (França) i a la Universitat de Nou Mèxic (Estats Units). També ha estat professor a la UB i professor convidat a la Universitat d'Udine (Itàlia), a la Universitat d'Auckland (Nova Zelanda), a la Universitat d'Aberdeen (Regne Unit) i a la Universitat Nacional del Sud (Argentina). Ha estat guardonat amb la Distinció de la Generalitat de Catalunya per a la Promoció de la Recerca (2003), amb el Premi Humbert Torres (2003), amb el Programa d'Intensificació a la Recerca del Ministeri de Ciència i Innovació (2008) i amb el Premi ICREA Acadèmia (2010). És autor de més de cent cinquanta articles científics publicats en revistes incloses al Science Citation Index (SCI), de cinc llibres, de cinc patents i de dos capítols d'enciclopèdia.