

Sabino Alexander Armenise Gil

Síntesis de catalizadores  
estructurados de Ni y Ru  
soportados sobre monolitos  
cerámicos recubiertos de alúmina  
o nanofibras de carbono y su  
aplicación en la producción de H<sub>2</sub>  
mediante la descomposición de

Departamento  
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio  
Ambiente

Director/es  
Monzón Bescós, Antonio  
García Bordejé, Enrique

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

SÍNTESIS DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS  
DE NI Y RU SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS  
CERÁMICOS RECUBIERTOS DE ALÚMINA O  
NANOFIBRAS DE CARBONO Y SU APLICACIÓN EN  
LA PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> MEDIANTE LA  
DESCOMPOSICIÓN DE NH<sub>3</sub>

Autor

Sabino Alexander Armenise Gil

Director/es

Monzón Bescós, Antonio  
García Bordejé, Enrique

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2012





**Universidad**  
Zaragoza



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA Y  
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

**Síntesis de catalizadores estructurados de  
Ni y Ru soportados sobre monolitos  
cerámicos recubiertos de alúmina o  
nanofibras de carbono y su aplicación en la  
producción de H<sub>2</sub> mediante la  
descomposición de NH<sub>3</sub>.**

TESIS DOCTORAL

Presentado por:

**Sabino A. Armenise Gil**

Dirigida por:

Dr. Antonio Monzón Bescós

Dr. Enrique García Bordejé

Septiembre 2012



Los doctores D. Antonio Monzón Bescós, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y D. Enrique García Bordejé, y Científico Titular, del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “Síntesis de catalizadores estructurados de Ni y Ru soportados sobre monolitos cerámicos recubiertos de alúmina o nanofibras de carbono y su aplicación en la producción de H<sub>2</sub> mediante la descomposición de NH<sub>3</sub>”, corresponde al trabajo realizado por el Licenciado D. Sabino A. Armenise. Gil, entre los citados centros de investigación, y autorizan su presentación para optar al grado de Doctor.

Para que así conste, expedimos el presente certificado en Zaragoza, a 03 de Septiembre de 2012.

Fdo.: D. Antonio Monzón Bescós    Fdo.: Dr. D. Enrique García Bordejé.

La doctora Dña. María Jesús Lázaro Elorri, directora del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente Memoria titulada “Síntesis de catalizadores estructurados de Ni y Ru soportados sobre monolitos cerámicos recubiertos de alúmina o nanofibras de carbono y su aplicación en la producción de H<sub>2</sub> mediante la descomposición de NH<sub>3</sub>”, ha sido realizada en conjunto entre el Instituto de Carboquímica y la Universidad de Zaragoza por D. Sabino. A. Armenise. Gil, bajo la dirección de los doctores D. Enrique García Bordejé y D. Antonio Monzón Bescós, para optar al grado de Doctor.

Zaragoza, a 03 de Septiembre de 2012.

Fdo.: Dr. Dña. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri.





## **Dedicatoria**

A ti y por ti por siempre Padre, a quien le debo el regalo de la vida y de todo lo que soy.

A mis padres, a los cuales no tengo ni tendré palabras jamás para expresarle lo tanto que les amo, y lo agradecido que siempre estaré por haber nacido de vuestro amor. Por sus incansables fuerzas, por sus interminables horas de trabajo para que nunca me faltara nada, por enseñarme que nada es imposible y que grandes retos ameritan grandes sacrificios. Los amo.

A mis hermanos Annahil, Anellisa y Javier y los nuevos integrantes de la familia (Tomas y Asier), quiénes nunca han dejado de apoyarme y darme fuerzas en todo momento, los quiero mucho.

A la mujer más especial de mi vida, a ti Laureen que eras mi novia cuando salí de Venezuela y hoy en día eres mi esposa, mi familia y mi todo. Gracias por ser mi fuerza, mi corazón y mi sentido del humor, te amo cariño.

A esa nueva familia que tengo, Milagros, Jhony, Pieri y Jhoan, gracias por acompañarme durante este viaje y por los muchos tanto que estoy seguro que emprenderemos juntos...

Dedicado al tesoro más hermoso que el hombre pueda llegar a tener, La Familia.

## **Agradecimientos**

Quizás estas sean las líneas más difíciles de escribir, no porque no sepa que escribir, sino porque luego de cuatro años son muchas las personas con las que he compartido buenos momentos, tanto a nivel académico como personal y mencionarlas a todas ellas conllevaría escribir un millar de páginas más. Sin embargo, hay unas tantas que con su permiso me gustaría resaltar:

Al Dr. Antonio Monzón, quien sin saber quién yo era, me brindó el apoyo desde España para hacer posible la realización de un sueño. Por su incansable paciencia e inagotables conocimientos, apoyo y amistad.

Al Dr. Enrique García, quien me abrió las puertas de su laboratorio y quien durante casi cuatro años, me ha acompañado, apoyado y ayudado con el desarrollo de este trabajo, e incluso aconsejado en los momentos duros. Muchísimas gracias Dr.

A mi segunda casa el “Instituto de Carboquímica” y en general a todo el personal que lo integra, por permitirme realizar este trabajo doctoral en dichas instalaciones.

A todo mis compañeros de laboratorio, que en un principio éramos muy pocos, pero que con el tiempo fueron integrándose en el equipo de trabajo, en especial a la Dra. Laura Roldan, Carlos Plana, Alba Bailo y David Villellas, Yanila Marco, etc., con quien tuve la oportunidad de compartir buenos momentos y discutir innumerables resultados.

A todos mis amigos de Carboquímica, con los cuales compartimos centenares de cosas y sobre todo un agradecimiento especial a José Miguel, Juan, Verónica, Aracelis y María por su apoyo incondicional.

A Daniel, Carlos, Sylvia, Willian, José, Luis Felipe, Oswaldo, Iris, y a todos mis amigos de “*Efecto Estérico*”, y muy especial a Cesar Sánchez por darme su apoyo en todo momento...

A mis amigos del INA, a todos ellos gracias por los momentos que nunca olvidare y en especial a Marian Garrido que por su apoyo y fuerza merece más que la llame hermana que amiga. A Fernando Cazaña por su apoyo, ayuda y amistad. A Jorge Latorre por su constancia y dedicación al proyecto.

En general a todas aquellas personas que han formado parte de este proyecto, y que por siempre formaran parte de mí...

Finalmente quisiera dar un agradecimiento especial a la Universidad de Zaragoza, al Banco Santander por la beca Doctoral otorgada y a los proyectos MONACAT, FREECATS y DGA-LACAIXA por la financiación de parte de los estudios de doctorado.



# INDICE

<b>1.</b>	<b><i>CAPÍTULO I</i></b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
1.1.1	Aspecto Medioambiental	2
1.1.2	El Calentamiento Global “Gases de efecto Invernadero”	3
1.1.3	Aspectos Económicos.	4
1.1.4	Nuevas propuestas energéticas	5
1.1.5	Celdas de combustible	6
1.1.6	Hidrógeno “Combustible del Futuro”.	8
1.1.7	Amoníaco como “Carrier” de Hidrógeno.	12
<b>1.2</b>	<b>Descomposición Catalítica de Amoníaco</b>	<b>15</b>
1.2.1	Fase activa	15
1.2.2	Soporte	18
1.2.3	Cinética y Mecanismo de reacción	21
<b>1.3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>26</b>
<b>1.4</b>	<b>Referencias</b>	<b>28</b>
<b>2.</b>	<b><i>CAPÍTULO II</i></b>	<b>33</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiales y Reactivos</b>	<b>34</b>
2.1.1	Sólidos	34
2.1.2	Gases	34
2.1.3	Líquidos	35
<b>2.2</b>	<b>Síntesis de los catalizadores estructurados recubiertos de alúmina</b>	<b>35</b>
2.2.1	Preparación del Soporte Estructurado	35
2.2.2	Preparación del sol-gel de alúmina y recubrimiento de los monolitos cerámicos	35
2.2.3	Síntesis de catalizadores estructurados de Níquel o Rutenio, en soportes cerámicos recubiertos de alúmina (Ni/Al/M o Ru/Al/M).	36
2.2.3.1	Deposición de Níquel o Rutenio en soportes estructurados mediante adsorción electrostática	36

2.2.3.2	Deposición de Níquel	37
2.2.3.3	Deposición de Rutenio	37
2.2.4	Síntesis de los catalizadores de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (polvo)	39
2.2.5	Síntesis de los catalizadores estructurados recubiertos de nanofibras de carbono.	39
2.2.5.1	Nanofibras de Carbono No-Dopadas (CNF)	39
2.2.5.1.1	Sistema Termogravimétrico (Termobalanza)	40
2.2.5.1.2	Modo de operación.	41
2.2.5.1.3	Sistema Convencional (Reactor Tubular)	42
2.2.5.1.4	Funcionalización de las nanofibras de carbono (CNF) depositadas en los soportes estructurados.	44
2.2.6	Nanofibras de Carbono Dopadas con Nitrógeno (N-CNF).	45
2.2.7	Deposición de rutenio sobre nanofibras de carbono (CNF, CNF <sub>ox</sub> y N-CNF)	46
2.2.7.1	Impregnación Incipiente	46
2.2.7.2	Impregnación por adsorción electrostática	47
<b>2.3</b>	<b>Caracterización de los catalizadores</b>	<b>48</b>
2.3.1	Análisis textural. Adsorción de nitrógeno	48
2.3.2	Técnicas de reacción a temperatura programada	50
2.3.2.1	Análisis termogravimétrico en atmosfera oxidante. (TGA-aire)	50
2.3.2.2	Desorción a temperatura programada. (TPD)	50
2.3.2.3	Reducción a temperatura programada. (TPR)	51
2.3.3	Técnicas de caracterización espectroscópicas (Raman y XPS).	51
2.3.3.1	Espectroscopia Raman	51
2.3.3.2	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	52
2.3.4	Difracción de rayos X. (XRD)	53
2.3.5	Técnicas de microscopía de electrones.	54
2.3.5.1	Microscopía electrónica de barrido. (SEM)	54
2.3.5.2	Microscopía electrónica de Transmisión (HRTEM/STEM-EELS)	55
2.3.6	Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. (ICP-OES)	56

<b>2.4</b>	<b>Test Catalíticos</b>	<b>56</b>
<b>2.5</b>	<b>Referencias</b>	<b>59</b>
<b>3.</b>	<b><i>CAPÍTULO III</i></b>	<b>60</b>
<b>3.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>61</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntesis de los catalizadores</b>	<b>65</b>
<b>3.3</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>66</b>
<b>3.4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>67</b>
3.4.1	Caracterización de los catalizadores basados en Níquel soportados en monolitos cerámicos.	67
3.4.1.1	Análisis Textural. Adsorción de nitrógeno. (BET)	67
3.4.1.2	Microscopia Electrónica de Barrido. (SEM-EDX)	69
3.4.1.3	Análisis Químico. (ICP-OES) y Difracción de Rayos-X. (DRX)	70
3.4.1.4	Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)	72
3.4.1.5	Reducción a Temperatura Programada. (TPR-H <sub>2</sub> )	74
3.4.1.6	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. (XPS)	76
3.4.2	Influencia de las condiciones experimentales y de la configuración del catalizador en la descomposición de NH <sub>3</sub> .	78
3.4.3	Efecto de Inhibidor de los productos de reacción.	79
3.4.4	Efecto de la configuración geométrica del catalizador en la actividad catalítica.	81
3.4.5	Influencia de la velocidad espacial en la actividad catalítica.	86
3.4.6	Efecto de la temperatura de reducción y estabilidad del catalizador.	89
3.4.6.1	Reducción a Temperatura Programada. (TPR-H <sub>2</sub> )	91
3.4.6.2	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. (XPS)	92
3.4.7	Estabilidad del catalizador estructurado de níquel.	93
3.4.8	Caracterización de los catalizadores basados en Rutenio soportados sobre monolitos cerámicos.	96
3.4.8.1	Análisis Textural. Adsorción de nitrógeno. (BET)	96
3.4.8.2	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. (XPS)	97

3.4.8.3	Microscopia Electrónica de Transmisión. (STEM)	101
3.4.8.4	Reducción a Temperatura Programada. (TPR-H <sub>2</sub> )	103
3.4.9	Efecto del precursor metálico en la actividad catalítica.	104
3.4.10	Posicionamiento en la literatura.	108
<b>3.5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>111</b>
<b>3.6</b>	<b>Referencias</b>	<b>113</b>
<b>4.</b>	<b>Capítulo IV</b>	<b>120</b>
<b>4.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>121</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntesis de los soportes nanocarbonosos estructurados</b>	<b>125</b>
<b>4.3</b>	<b>Funcionalización de las nanofibras de carbono</b>	<b>126</b>
<b>4.4</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>126</b>
<b>4.5</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>127</b>
4.5.1	Determinación de las condiciones optimas de crecimiento.	127
4.5.1.1	Efecto de la relación C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> .	128
4.5.1.2	Efecto de la temperatura de reacción.	130
4.5.1.3	Análisis preliminar de la superficie del soporte nanocarbonoso.	131
4.5.2	Caracterización Físicoquímica de los monolitos recubiertos de nanofibras de carbono luego de los tratamientos de funcionalización.	133
4.5.2.1	Análisis Textural. Adsorción de nitrógeno. (BET)	133
4.5.2.2	Microscopia Electrónica de Barrido. (SEM-EDX)	135
4.5.2.3	Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)	137
4.5.2.4	Caracterización de la Química de superficie.	138
4.5.2.4.1	Desorción a Temperatura Programada. (TPD)	138
4.5.2.4.2	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. (XPS)	144
4.5.3	Espectroscopia Raman. (Raman)	147
4.5.4	Análisis Termogravimétrico en aire. (TPO)	151
4.5.5	Impacto de los diferentes tratamientos de oxidación en la adherencia del material carbonoso al soporte estructurado.	152



<b>4.6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>156</b>
<b>4.7</b>	<b>Referencias</b>	<b>158</b>
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO V</b>	<b>161</b>
<b>5.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>162</b>
<b>5.2</b>	<b>Síntesis de los soportes catalíticos</b>	<b>166</b>
<b>5.3</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>167</b>
<b>5.4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>168</b>
5.4.1	Influencia de las parámetros de síntesis en el contenido de carbono y nitrógeno.	168
5.4.1.1	Efecto de la temperatura y concentración de amoníaco en el contenido de Carbón y Nitrógeno, determinado por análisis elemental. (A.E)	168
5.4.1.2	Efecto de la incorporación de nitrógeno en la morfología y estructura primaria del material carbonoso mediante técnicas microscópicas. (SEM/TEM)	172
5.4.1.3	Caracterización de la superficie química de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), mediante técnicas espectroscópicas y termogravimétricas. (Raman, XPS, TPO)	176
<b>5.5</b>	<b>Cinética de crecimiento de N-CNF</b>	<b>190</b>
5.5.1	Caracterización del catalizador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190
5.5.2	Efecto de la presión parcial de amoníaco	195
5.5.3	Efecto de la presión parcial de metano.	197
5.5.4	Efecto de la temperatura de reacción.	199
5.5.5	Efecto del tiempo total de reacción.	205
<b>5.6</b>	<b>Modelado cinético de la formación N-CNF</b>	<b>207</b>
5.6.1	Modelo cinético de crecimiento de N-CNF.	209
5.6.1.1	Carburización-nucleación	210
5.6.1.2	Difusión-Precipitación	212
5.6.2	Aplicación del modelo cinético	214
<b>5.7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>221</b>
<b>5.8</b>	<b>Referencias</b>	<b>223</b>

<b>6.</b>	<b><i>CAPÍTULO VI</i></b>	<b>227</b>
6.1	<b>Introducción</b>	<b>228</b>
6.2	<b>Síntesis de los catalizadores</b>	<b>230</b>
6.3	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>232</b>
6.4	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>232</b>
6.4.1	Propiedades texturales y análisis mediante microscopia electrónica de transmisión de los catalizadores soportados en nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF). (BET, STEM).	232
6.4.2	Influencia de los grupos superficiales nitrogenados en el tamaño de partícula obtenido.	237
6.4.3	Test catalítico	239
6.4.4	Determinación del tamaño de partícula en el catalizador estructurado de rutenio soportado en nanofibras dopadas con nitrógeno (Ru/N-CNF50A873/M). (TEM)	247
6.5	<b>Conclusiones</b>	<b>253</b>
6.6	<b>Referencias</b>	<b>255</b>
<b>7.</b>	<b><i>CAPÍTULO VII</i></b>	<b>258</b>
7.1	<b>Introducción</b>	<b>259</b>
7.2	<b>Experimental</b>	<b>266</b>
7.3	<b>Modelo Cinético</b>	<b>267</b>
7.4	<b>Estimación de parámetros y discriminación de modelos.</b>	<b>280</b>
7.5	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>282</b>
7.5.1	Modelo cinético Potencial	282
7.5.2	Modelo cinético "Caso 2"	288
7.5.3	Modelo cinético "Caso 1"	300
7.5.4	Modelo cinético "General"	309
7.6	<b>Discriminación de los modelos cinéticos desarrollados.</b>	<b>319</b>
7.7	<b>Conclusiones</b>	<b>321</b>
7.8	<b>Referencias</b>	<b>323</b>



## Resumen

La disminución de las reservas mundiales de petróleo, además de su tendencia de precios al alza y el deterioro del medio ambiente, a causa de un desarrollo basado en un modelo económico-energético dependiente de combustibles fósiles, hace que nuevas alternativas energéticas se estén investigando. Entre las más destacadas y en especial para su uso en sistemas de locomoción, son las basadas en  $H_2$ . Aunque en la actualidad diversas formas de producción, y transporte están siendo investigadas, el hidrógeno producido mediante la descomposición catalítica de amoníaco, presenta interesantes características debido a su alto contenido en peso y estar libre de  $CO_x$ , entre otras.

La presente tesis doctoral pretende avanzar en cuanto al estado del arte sobre el estudio de la reacción de descomposición catalítica de amoníaco, para su posible uso como método de producir hidrógeno. En tal sentido, la reacción ha sido estudiada sobre catalizadores monolíticos de  $Ni/Al_2O_3$  y  $Ru/Al_2O_3$ , comparando las actividades de estos sistemas estructurados (monolitos), con las obtenidas para los mismos, dispuestos en forma de lecho fijo.

Adicionalmente, la actividad catalítica en dicha reacción, ha sido también investigada sobre catalizadores de  $Ru$  soportadas sobre nanofibras de carbono, sintetizadas a partir de deposición química de vapor (CVD) empleando  $C_2H_6/NH_3$ , en donde, un estudio de la temperatura, y composición de los gases de reacción, ha sido llevado a cabo con la finalidad de modelar la superficie química de las N-CNF, a fin de estimar el impacto de los diferentes grupos funcionales en el anclaje de la fase activa, reducibilidad de las especies metálicas y la actividad catalítica de las mismas. Un análisis cinético del

crecimiento de N-CNF, mediante un modelo fenomenológico de crecimiento de CNT (nanotubos de carbono), ha sido realizado mediante experimentos isotérmicos en termobalanza.

Se ha investigado el efecto de algunos de los diferentes tratamientos de funcionalización reportados en la bibliografía, sobre las propiedades de adhesión entre el material carbonos y el soporte (CNF-soporte), como posible alternativa para la generación de grupos superficiales.

Finalmente, se ha realizado un estudio cinético de la reacción de descomposición de amoníaco, mediante la evolución de diferentes modelos basados en un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando diferentes hipótesis relacionadas con las distintas especies adsorbidas en el catalizador.

Los resultados experimentales muestran que el uso de catalizadores estructurados conlleva una mejora en cuanto a la temperatura necesaria para alcanzar conversión completa (99.99%), en comparación con el catalizador en forma de lecho fijo. Mostrando un comportamiento comparable y en algunos casos mejor que los catalizadores encontrados en la literatura.

El crecimiento de nanofibras de carbono sobre soportes estructurados, recubiertos previamente de níquel, resultó una técnica atractiva para el anclaje de nanofibras de carbono y evitar las elevadas pérdidas de cargas generadas en los reactores del lecho fijo a causa del pequeño tamaño de las mismas. El análisis de la adherencia entre el material carbonoso y el soporte estructurado, realizado mediante ultrasonido, reveló que los procesos de funcionalización clásicos en fase líquida empleando ácido nítrico, conllevan a un daño

considerable en las propiedades de adhesión entre el carbón y el soporte cerámico.

El crecimiento de nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF) realizado en un reactor convencional tubular empleando  $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_6$  mostró similares tendencia en cuanto a la concentración de grupos funcionales nitrogenados que los obtenidos mediante el estudio cinético en termobalanza. Mediante análisis de XPS, análisis elemental e EELS, se pudo determinar la presencia de un posible gradiente de concentración de nitrógeno (especies nitrogenadas), que incrementaba de afuera hacia adentro de la nanofibra, posiblemente relacionado a un mecanismo de crecimiento mediante la difusión del nitrógeno a través de la partícula. El modelado cinético de los datos experimentales mediante la aplicación de un modelo fenomenológico previamente desarrollado para CNT, mostró una elevada adecuación con las curvas de crecimiento obtenidas, así como de los parámetros obtenidos para CNT.

La fusión de las ventajas del uso de soportes macroestructurados recubiertos de nanofibras de carbono como soporte catalítico, así como la posibilidad de modelar las propiedades finales del catalizador, mediante el control de los grupos funcionales nitrogenados, mostró interesantes propiedades catalíticas en la reacción de descomposición de amoníaco. Se pudo determinar que los grupos piridínicos están fuertemente vinculados con la adsorción del precursor catalítico, mientras que el incremento de los grupos cuaternarios contribuyen a la reducibilidad de las especies metálicas, posiblemente gracias a una mayor transferencia electrónica entre el metal-soporte, incrementando la actividad catalítica.

Finalmente el estudio cinético de la reacción de descomposición de amoníaco llevado a cabo sobre Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando diferentes modelos cinéticos, permitió determinar que la reacción está inhibida por el hidrógeno, mediante la re-hidrogenación de las especies NH<sub>x</sub> principalmente, debido a que la concentración de especies H\* es despreciable en condiciones de alta temperatura. Sin embargo, en condiciones de baja temperatura y alta conversión, el grado de recubrimiento de ésta ( $\theta_{H^*}$ ), no puede ser desestimado. Se pudo determinar que los amplios intervalos de variación de los órdenes de reacción (para el amoníaco e hidrógeno, alfa y beta), mostrados por otros investigadores, está relacionado con el grado de recubrimiento de la especie N\*, principalmente, la cual depende de las condiciones de operación. El análisis cinético mediante la aplicación de un modelo LH, pudo explicar adecuadamente que las variaciones de las energías de activación aparente observadas por otros investigadores, está relacionada con la variación del grado de recubrimiento y no a causa de un posible cambio de mecanismo de reacción como ha sido propuesto por otros investigadores. La velocidad de reacción determinada por los modelos cinéticos analizados, mostraron adaptarse tanto a la expresión propuesta por Temkin-Pyzhev como a la de Tamaru, de acuerdo a las condiciones de operación. La determinación del mejor modelo cinético ha sido realizada mediante un análisis fisicoquímico de los parámetros de ajuste obtenidos por los modelos, así como de criterios de selección de modelos, determinado que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo denominado "Caso General", el cual contempla que la superficie está cubierta principalmente por N\*, pero que la concentración de especies intermediarias, no siempre puede ser desestimada.





## 1. CAPÍTULO I

---

En éste capítulo se introducen los aspectos fundamentales relacionados con la problemática medioambiental originada por el uso de los combustibles fósiles. Indicando las diversas alternativas energéticas disponibles, resaltando la importancia del hidrógeno como vector energético y el uso de amoníaco como “carrier” de hidrógeno. El segundo apartado de este capítulo, se expondrán los diferentes avances reportados en la literatura en relación a la descomposición catalítica de amoníaco, atendiendo a los aspectos relacionados con el catalizador: fase activa, soporte, promotor y cinética de reacción. Finalmente, este capítulo concluye resaltando los objetivos más importantes propuestos para el desarrollo de la presente tesis doctoral.

## 1.1 Introducción

### 1.1.1 Aspecto Medioambiental

Desde la revolución industrial durante la segunda mitad del siglo XVIII y principios del XIX, la humanidad sufre el mayor conjunto de transformaciones socioeconómicas, tecnológicas y culturales de la historia del mundo. Uno de los mayores avances tecnológicos entre 1890 y 1930, y el que fue el principal artífice del progreso y prosperidad económica del mundo fue la “*Máquina de Vapor*” impulsado por hulla, que poco después deja paso a los motores impulsados por hidrocarburos o derivados del petróleo. El estallido de las nuevas tecnologías de transporte y procesos de producción en masa asociados al uso de combustibles fósiles, da paso a los primeros registros de contaminación. En Londres, un evento de tipo local conocido como “*La gran Niebla de 1952*”, fue un periodo de polución ambiental que es considerado uno de los peores impactos ambientales conocidos hasta entonces, siendo causado por el crecimiento incontrolado de la quema de combustibles fósiles en la industria y en los transportes [1].

La utilización de distintas formas y fuentes de energía como por ejemplo carbón, petróleo, gas natural, entre otras; demandadas en cantidades crecientes y responsables del desarrollo tecnológico e industrial vivido durante el último siglo, han sido también el detonante de la crisis energética mundial a la cual nos acercamos vertiginosamente. Aunado a los problemas económicos originados por el incremento en los precios del combustible; los problemas medioambientales relacionados con el cambio climático [2], y en especial a la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), han procurado captar la

atención de la mayoría de los países desarrollados y en vía de desarrollo. Tal ha sido la preocupación de éstos, que en la actualidad existen diferentes acuerdos multilaterales con la finalidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, como los son el protocolo de Kyoto [3] o la directiva europea 2009/28-CE, más conocida como 20/20/20 [4] , entre otras.

#### 1.1.2 El Calentamiento Global “Gases de efecto Invernadero”

El calentamiento global, está asociado a un cambio climático que puede tener causa antropogénica o no. El principal efecto que causa el calentamiento global es el efecto invernadero, fenómeno que se refiere a la absorción por ciertos gases atmosféricos principalmente H<sub>2</sub>O, seguido por CO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> de parte de la energía que el suelo emite, como consecuencia de haber sido calentado por la radiación solar. El efecto invernadero natural que estabiliza el clima de la tierra no es cuestión que se incluya en el debate sobre el calentamiento global. Sin embargo, la emisión de gases de efecto invernadero de manera incontrolada durante el siglo XX, han demostrado ser las principales causantes del aumento de la temperatura media del planeta.

La figura 1.1 y 1.2 muestran de manera esquematizada la evolución de los principales gases de efecto invernadero y la distribución geográfica del calentamiento de la superficie de la tierra, respectivamente.

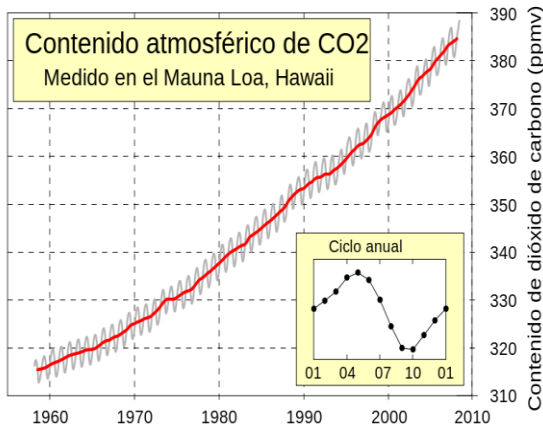


Figura 1.1: Evolución de CO<sub>2</sub> durante las últimas décadas. Fuente: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).

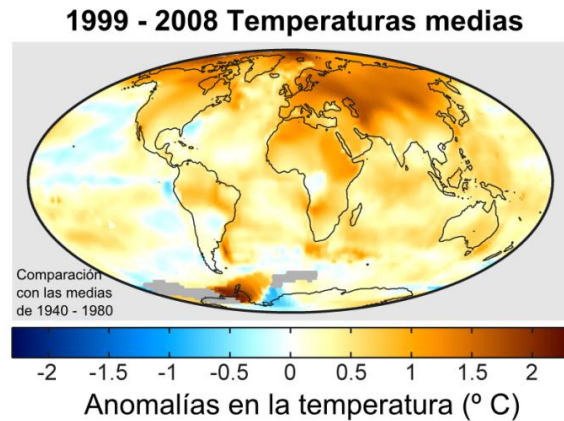


Figura 1.2: Distribución geográfica de calentamiento de la superficie durante el siglo XXI. Fuente:wikipedia.org

### 1.1.3 Aspectos Económicos.

En una economía de mercado el precio de los productos energéticos, tales como el petróleo, el gas o la electricidad se comportan según un principio de oferta y demanda que puede ocasionar cambios repentinos en el precio de la energía cuando cambian alguna de sus variables. No obstante, en algunos casos una *crisis energética* obedece a una imposibilidad del mercado de ajustar los precios en respuesta a una disminución de la materia disponible. En la actualidad, precisamente la disminución cada vez más palpables de las reservas mundiales de petróleo, ha llevado replantearse la reforma del modelo actual económico-energético basado en el uso de combustible fósiles.

Prácticamente, a partir de la crisis petrolera de los años `70, la mayoría de los países desarrollados ha intentado frenar su dependencia de los combustibles fósiles, desarrollando alternativas energéticas capaces de suplir o disminuir el consumo de hidrocarburos. Adicionalmente debido a los claros indicios del incremento del precio de los combustibles y su limitado stock, las comunidades científicas han centrado la atención en el desarrollo de nuevas fuentes de

energía alternativas. Entre las distintas fuentes de energía estudiadas como alternativa a los combustibles fósiles, el hidrógeno es el combustible más conveniente para mejorar la eficiencia energética y la conservación del medio ambiente.

Actualmente, la mayor preocupación, tanto en materia energética como medioambiental, está enfocada en encontrar opciones viables capaces de sustituir el vigente sistema de locomoción basado en derivados del petróleo. En efecto, el transporte, y más concretamente el urbano, es el sector que más energía consume. Por este motivo, encontrar un accionamiento que pueda sustituir eficazmente a los convencionales motores de combustión interna, es una de las líneas de investigación con más demanda a nivel mundial.

#### 1.1.4 Nuevas propuestas energéticas

El consumo de energía es uno de los grandes medidores del progreso y bienestar de una sociedad. No obstante, el denominado término de "crisis energética" aparece cuando las fuentes de energía de las que se abastece la sociedad se agotan. Un modelo económico como el actual, cuyo funcionamiento depende de un continuo crecimiento, exige también una demanda igualmente creciente de energía. En la actualidad existen nuevas propuestas energéticas basadas en energía no contaminante o energía verde como:

- ✓ Energía Eólica [5].
- ✓ Energía Solar [6].
- ✓ Energía Hidroeléctrica.
- ✓ Energía Mareomotriz [7].

## ✓ Energía Geotérmica [7].

Hoy en día, todos estos tipos de energía han demostrado ser económicamente viables, seguras y respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, uno de los retos más importantes y aún pendiente de resolver en cuanto a materia energética, es el desarrollo de un sistema para la obtención de energía para el sector de transporte. Recientemente el término “biocombustibles”, (*Combustible obtenido a partir de materia vegetal o de residuos orgánicos*), o específicamente bioetanol [8] o biogás, obtenido mediante fermentación orgánica o biodiesel [9], mediante reacciones de transesterificación, ha mostrado ser una manera viable de producir combustibles. Sin embargo, estas también presentan los mismos problemas producidos por el uso de los tradicionales combustibles fósiles, y es que la como todo proceso de combustión de material carbonoso origina la emisión de dióxido de carbono.

## 1.1.5 Celdas de combustible

Hoy por hoy, las celdas de combustibles alimentadas por hidrógeno constituyen unas de las alternativas más prometedoras para remplazar los tradicionales motores de combustión interna. El principio básico de ésta tecnología, es el de convertir la energía de reacción en energía eléctrica, donde oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua, energía eléctrica y calor [10]. El hidrógeno ( $H_2$ ) penetra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia, en presencia del catalizador, en iones positivos  $H^+$  y electrones. El oxígeno ( $O_2$ ) procedente del aire penetra por el electrodo opuesto (cátodo) y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones  $O_2^-$ . Los iones positivos del hidrógeno se escapan a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a

los electrones libres en el ánodo. Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo los iones hidrógeno, el oxígeno y los electrones se vuelven a combinar para formar moléculas de agua.

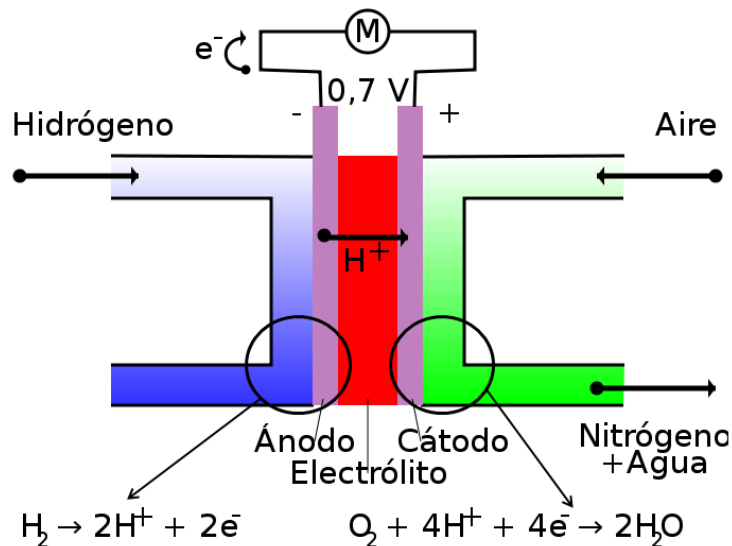


Figura 1.3: Esquematación del funcionamiento de una celda de combustible alimentada por hidrógeno.

Entre las principales ventajas del uso de esta tecnología, destacan el que puede ser considerada como una tecnología “limpia” siempre y cuando el hidrógeno sea obtenido de una fuente no contaminante, presenta una alta eficiencia en la generación de electricidad, con rendimientos en torno al 40%, así como ser sistemas silenciosos, entre otras. Sin embargo, los equipos que disponen de esta tecnología son costosos en todas sus aplicaciones, debido a su reciente entrada al mercado. Adicionalmente, este tipo de tecnología es altamente susceptible al envenenamiento del catalizador (generalmente metal noble, platino) por la presencia de  $\text{CO}_2$  en la corriente de alimentación. Actualmente existen diferentes tipos de celdas de combustible, aunque su operación es básicamente igual en todas (reacción entre el hidrógeno y el oxígeno), variaciones, en la temperatura de operación, combustible, tipo de

electrolito, etc.; hacen que existan una amplia variedad de sistemas. En la tabla 1.1 se reportan algunos de los tipos de celdas de combustible que en la actualidad se investigan.

Tabla 1.1: Características de operación de algunos tipos de celdas de combustibles.

Tipo de Celda	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia eléctrica (%)	Referencia
Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Membrana Polimérica	70-200	50-70	[11-14]
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)	Membrana Polimérica	90-120	20-30	[15-17]
Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)	Cerámica	700	55-65	[18-19]
Solid Oxide Fuel Cell	Electrolito de Óxido cerámico	800-1000	60-65	[20-22]

#### 1.1.6 Hidrógeno “Combustible del Futuro”.

Una “*economía basada en el hidrógeno*”, es un término que desde hace un par de décadas ha venido tomando cada vez mayor importancia. Éste, puede ser definido como un esfuerzo por cambiar el sistema energético actual, por otro que combine la “limpieza” del hidrógeno y la eficiencia de las celdas de combustible, como mecanismo para transformar la energía en electricidad y calor.

El hidrógeno aunque es el elemento más abundante del universo [23], no se encuentra en forma molecular en nuestro planeta. Por tanto, éste debe ser obtenido mediante por procesos industriales tales como:

- Reformado de hidrocarburos.
- Oxidación parcial.
- Gasificación de biomasa.



- Electrolisis del agua, entre otras.

Por ende, no puede considerarse como una fuente de energía primaria. Afortunadamente tanto las fuentes como los procedimientos para producirlos son muy variados, actualmente la producción anual de hidrógeno es aproximadamente 0.1 Gton [24], de las cuales el 98% proviene del reformado de combustibles fósiles.

El hidrógeno como portador de energía o “carrier”, exhibe tanto aspectos positivos como negativos. Las principales ventajas del uso de hidrógeno como combustibles destacan:

- Reservas prácticamente ilimitadas.
- Combustión completa.
- No dependencia de la variabilidad de los precios del petróleo y su agotamiento.
- La ausencia de emisiones de CO<sub>2</sub>, como posible uso en celdas de combustible para el sector de locomoción.

Quizás este último aspecto uno de los más importante, teniendo en cuenta que el 18% del combustible mundial producido es destinado para el sector del transporte. No obstante, también existen aspectos negativos como los relacionados al almacenamiento y transporte, los cuales son altamente costosos y difíciles, debido a que presenta baja densidad volumétrica comparado con otros combustibles (densidad de la gasolina 0.7 Kg/L; densidad del H<sub>2</sub> 0.03, 0.06 y 0.07 Kg/L a 350 atm, 700 atm y a 20 K, respectivamente). Adicionalmente, presentan limitaciones en cuanto a seguridad se refiere, debido a su inflamabilidad y toxicidad en espacios reducidos. Por tanto se hace

eminente la necesidad de encontrar nuevos medios de almacenamiento más eficientes, capaces de poder subsanar algunos de los aspectos antes mencionados.

En la actualidad grandes esfuerzos se han centrado en la búsqueda de sistemas físicos o químicos capaces de poder almacenar hidrógeno de forma eficiente, segura y a un bajo costo. La mayoría de estos esfuerzos principalmente están dirigidos hacia el sector del transporte. Por tanto, el cumplimiento de este objetivo por sí solo es un reto importante, que se acentúa por el hecho de que hasta la mitad de la capacidad de almacenamiento en peso a menudo se pierde en la integración del sistema [25].

La técnica más sencilla de almacenamiento de hidrógeno, es comprimido en fase gaseosa, o mediante procesos de licuefacción. Sin embargo, ambas incurren en el gasto de grandes cantidades energías, entre un 10-15% para el caso de almacenamiento en forma de gas y alrededor de un 30% en el caso de ser almacenado en forma líquida [26]

La búsqueda y el desarrollo de nuevos materiales altamente capaces para almacenar hidrógeno, ha conllevado la síntesis y caracterización de reactivos y/o compuestos particulares como hidruros metálicos como  $\text{NaAlH}_4$  [27-28],  $\text{AlH}_3$  [29]. Algunos de estos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y presión suficiente para que la aleación se hidrure por completo. Posteriormente, se calienta y se da la descomposición del hidruro liberando el gas. Sin embargo, estos dispositivos suelen ser frágiles y

en algunos casos se pueda producir la decrepitación del material, además de ser materiales muy pesados [30].

Otro tipo de materiales capaces de almacenar hidrógeno son los complejos metal orgánicos por sus siglas en inglés MOFs “*Metal Organic Frameworks*” [31]. No obstante, requieren de temperatura de operación cerca del punto del hidrógeno líquido (-196 °C). Los sistemas basados en borihidruros son prácticamente su capacidad de almacenar hidrógeno es irreversible, aparte de contar con una cinética extremadamente lenta [32]. La tabla 1.2 muestra un resumen de los métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 1. 2: Resumen de algunos medios y dispositivos de almacenamiento de hidrógeno [30].

Método de almacenamiento	$\rho_m$ (H% masa)	$\rho_V$ (Kg H /m <sup>3</sup> )	T (°C)	P (bar)	Fenómenos y Observaciones
Gas alta presión	2 - 10	10 - 40	25	130 a 800	Gas comprimido en cilindro.
Hidrógeno líquido tanques criogénicos	Depende del tamaño	70,8	-252	1	H <sub>2</sub> , pérdida de hidrógeno aprox. 2% diario
Hidrógeno adsorbido	≈2	20	-80	100	Fisisorción H <sub>2</sub> , materiales de elevada área superficial
Hidruros Metálicos	≈2	150	25	1	Hidrógeno atómico intercalado en el metal anfitrión.

### 1.1.7 Amoníaco como “Carrier” de Hidrógeno.

Entre los principales competidores del hidrógeno como “*carrier*” de energía, se encuentran el gas natural, o el metanol, los cuales ofrecen clara ventajas en términos de capacidad energética, infraestructura y distribución. Sin embargo, debido a su naturaleza carbonosa intrínseca, su uso puede ocasionar la emisión de CO<sub>2</sub>, por lo que sería necesario un sistema de captura, lo cual elevaría el costo final de la aplicación.

Aparte del hidrógeno, el amoníaco en la actualidad se provee como único “*carrier*” de energía, libre de emisión de CO<sub>x</sub>, como posible solución para el sector del transporte. El amoníaco (NH<sub>3</sub>), presenta un elevado contenido en peso de hidrógeno. Un mol de amoníaco contiene 1,5 moles de hidrógeno, lo que equivale a 17.8% en peso o 108 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> almacenado como líquido a 20 °C y 8,6 bares. Ésta densidad, es 4 veces mayor que la de los métodos de almacenamiento más avanzadas de hidruros metálicos que llegan a cerca de 25 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [33]. El amoníaco, quizás es uno de los productos industriales con mayor trayectoria a nivel mundial. Fue sintetizado por primera vez a principio del siglo XX por Fritz Haber y Carl Bosch, quienes recibieron el premio nobel en 1917 y 1931 respectivamente por sus trabajos y desarrollos en las tecnologías en altas temperaturas y presiones. Aunque pueda parecer nuevo el uso de éste como “*carrier*” de energía, la verdad es que durante la década de 1930, diversos equipos de científicos italianos y noruegos, demostraron que vehículos de combustión interna podrían operar satisfactoriamente empleando amoníaco como combustible [34]. No obstante, estas investigaciones fueron basadas en la escases de combustible y no en motivos medioambientales. Posteriormente durante la segunda guerra mundial, Bélgica empleó una mezcla combustibles

rica en amoníaco para operar autobuses de transporte público [35]. Un poco más tarde, durante los años ´60, el amoníaco fue elegido como combustible militar por los Estados Unidos, debido a que podía ser sintetizado en el campo de batalla, el cual fue empleado como combustible de cohetes.

Strickland y cols. [36] mostraron que el amoníaco en comparación con el hidrógeno o metanol, presenta grandes ventajas que lo convierten como el candidato más cercano a la gasolina, desde el punto de vista de combustible de transporte. Estudios recientes [37-38], analizan el potencial uso del amoníaco como combustible, llegando a la conclusión que a pesar de su toxicidad, sigue siendo uno de los combustibles más atractivos debido a las siguientes características:

- ✓ No produce gases de efecto invernadero.
- ✓ Puede ser craqueado térmicamente en hidrógeno y nitrógeno.
- ✓ Sistemas de infraestructura en cuanto a la producción, almacenamiento y distribución ya existente.
- ✓ Más seguro que los diferentes combustibles e hidrógeno debido a:
  - Su densidad es más ligera que la del aire.
  - Las fugas pueden ser detectadas por la nariz en concentraciones tan bajas como 5 ppm
  - Es considerado generalmente no inflamables y no presenten peligro de explosión.

No obstante, debido a las restricciones de su uso relacionado a su toxicidad, las predicciones de su uso directo como combustible no son las más favorables en este nicho de negocio.

Sin embargo, existen campos en los cuales el amoníaco y específicamente la descomposición de éste, podría ser mucho más importante en un futuro cercano, es la limpieza o remoción de los combustibles derivados del carbón o la biomasa [39-40]. En la gasificación de carbón o biomasa, en un ciclo de gasificación interna combinada (IGCC, internal gasification combined cycle), el contenido de nitrógeno (0.5-2 % N), es mayoritariamente convertido en amoníaco durante el proceso de gasificación. Por tanto la descomposición catalítica de amoníaco, podría considerarse una reacción beneficiosa, en el sentido que podría incrementar la eficiencia global del proceso, al poder aumentar el contenido de hidrógeno.

Adicionalmente, la descomposición de amoníaco es interesante, desde el punto de vista que el hidrógeno obtenido (alta pureza) pueda ser empleado para alimentar las células de combustible (PEM), ya sea en el lugar de la estación de abastecimiento de combustible o incluso directamente a bordo de un automóvil.

La descomposición catalítica de amoníaco, tiene la ventaja de sobreponer los problemas típicos encontrados en los procesos reformado de hidrocarburos, los cuales siempre conduce a la formación de impurezas de tipo  $CO_x$ , que son perjudiciales para los catalizadores para pilas de combustible.

Por ende, esta aplicación pone las más altas exigencias en el catalizador, ya que temperaturas altas no son favorables para la generación de hidrógeno a bordo en los coches, e incluso para las unidades fijas. Por tanto, si el amoníaco ha de ser utilizado como un compuesto de almacenamiento de hidrógeno, implica que la temperatura de reacción de descomposición es el paso clave a superar.

## 1.2 Descomposición Catalítica de Amoníaco

La reacción de descomposición catalítica de amoníaco, ha sido tradicionalmente estudiada, con la finalidad de obtener información acerca la reacción de síntesis, en especial sobre el mecanismo de reacción [41-48]. Sin embargo, a medida que se ha vuelto cada vez más palpable la necesidad de cambiar el modelo energético actual por otro más eficiente, el amoníaco ha retomado un gradual interés en el sentido de su capacidad para transportar hidrógeno [34, 49-51].

### 1.2.1 Fase activa

En la actualidad, catalizadores de níquel soportado sobre alúmina, han presentado interesantes propiedades catalíticas en conjunto con bajo coste de producción. Sin embargo, una amplia gama de metales de transición y aleaciones han sido estudiados en la reacción de descomposición de amoníaco. En la literatura se puede encontrar que a principios o mediados de siglo, la mayoría de los trabajos reportados se basan en hierro [49, 52-57]. No obstante otros metales como níquel [48, 58-60], rutenio [61-67], iridio [68], han mostrado tener interesante propiedades. Goodman y cols. [68], reportaron que el orden de reactividad disminuía en el siguiente orden según el metal, puede clasificarse de acuerdo a la siguiente orden  $Ru > Ir > Ni$ , para iguales cantidades nominales de metal y empleando amoníaco puro. Posteriormente Yin y cols.[69] estudió la actividad de diferentes metales soportados en nanotubos de carbono, encontrando que la conversión mostrada por rutenio era mucho mayor que la presentada por los otros metales, mostrando una tendencia similar a la reportada anteriormente por Goodman.

En general, la actividad catalítica de una superficie es determinada por la estructura electrónica de los átomos más superficiales. Por tanto, la variación en el número de átomos vecinos o de las distancias interatómicas, puede ocasionar cambios en la estructura electrónica y por ende en la reactividad [70]. Adicionalmente, la geometría del sitio activo también puede afectar la capacidad de éste para acomodar moléculas o fragmentos de estas, en sitios energéticamente favorables [71]. En cuanto se refiere a la reacción de descomposición de amoníaco, es ampliamente aceptado que ésta es sensible a la estructura, es decir, que está fuertemente condicionada por el tamaño de partícula. Casi como un criterio unificado, la mayoría de los autores han reportado que la actividad sobre partículas de níquel y más aun en rutenio, está determinada por la presencia de un arreglo específico de átomos, denominado  $B_5$ .

Los sitios tipo  $B_5$ , constan de tres átomos en una capa expuesta del cristal y dos átomos más en la capa inmediatamente encima [71-72]. Aunque no exista un claro consenso, relacionado con el tamaño “preciso” óptimo de partícula, debido a las diferentes variables experimentales en las cuales han sido realizados los análisis, la mayoría de los autores concuerdan que ya sea mediante cálculos teóricos (DFT) [73], así como experimentales, que el incremento del tamaño de partícula conlleva a un aumento de la actividad, debido a la mayor proporción de estos sitios ( $B_5$ ), cuya concentración disminuye por encima de un rango óptimo. Como se muestra en la figura 1.4



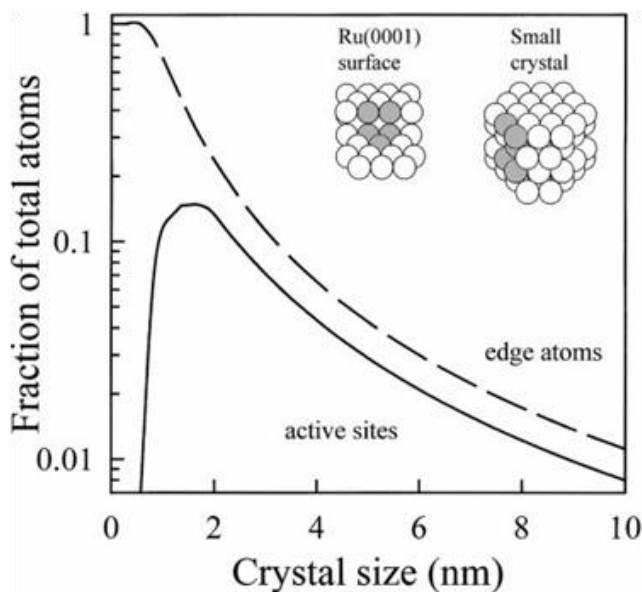


Figura 1.4: Fracción de átomos en los bordes y sitios activos en relación al número de átomos totales de acuerdo al tamaño de partícula [62].

Zheng y cols. [74], observaron que la actividad de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decrecía de acuerdo disminuía su tamaño por debajo de 2 nm, obteniendo un máximo en actividad para partículas con diámetro promedio de 2.2 nm. Tendencia similar fue determinada por García-García y cols. [72], estos concluyeron que la elevada actividad catalítica obtenida estaba relacionada con la elevada concentración de sitios B<sub>5</sub>, los cuales eran más abundante para partículas con tamaños comprendidos entre 3-5 nm. Recientemente, Karim y cols. [75] mostraron que la concentración de sitios B<sub>5</sub>, no solo depende del tamaño, sino de la forma de las partículas. Para partículas con forma “semiesférica” el máximo de actividad estaba relacionado con tamaños de entre 1.8-3 nm, mientras que en partículas con formas “planas” el máximo de actividad estaba relacionado con tamaños aproximados de 7 nm.

Otros estudios, relacionados principalmente con el efecto de la adición de promotores; la mayoría de los autores concuerda que la adición de metales alcalinos (Na, K, Cs) o alcalinotérreos (Ba), e incluso algunas tierras raras (Ce o La) han sido empleados como promotores de catalizadores de rutenio o

hierro o níquel [65-66, 76]. El incremento del desempeño catalítico mostrado por estos sistemas promovidos, ha sido atribuido por algunos autores a la capacidad de donación de electrones por parte del promotor a la fase activa. García-García y cols. [77], sugirieron que las diferencias observadas en los experimentos llevados a cabo mediante TAP (Temporal Analysis of Products), sobre catalizadores de rutenio e iridio promovidos con sodio, estaban relacionados con la inhibición del efecto “*spill-over*” a causa de la formación de una estructura de tipo anillo por parte del promotor alrededor de la partícula activa.

### 1.2.2 Soporte

Otras características importantes relacionadas con la actividad catalítica, son las impartidas por el soporte. Debido a que la catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, el uso de un sustrato catalítico es indispensable con la finalidad de incrementar la dispersión y el área superficial de la fase activa. Generalmente un buen soporte debe ser estable bajo condiciones de reacción, tener elevada superficie específica, entre otras. Sin embargo, en algunas oportunidades, la actividad catalítica puede estar afectada por el soporte. Recientemente, este fenómeno ha sido observado en la reacción de descomposición de amoníaco. De la literatura, se puede recoger algunos trabajos que muestran que mismas fases activas, depositadas en diferentes soportes presentan notables divergencias en cuanto a actividad se refiere. Yin y cols. [69], demostraron que la actividad de catalizadores basados en rutenio, era dependiente del soporte, encontrando que entre todos los soportes empleados (CNT, MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, carbón activado, entre otros), los catalizadores soportados en nanotubos de carbono (CNT), presentaron las

mejores propiedades catalíticas. Los autores asociaron el mejor desempeño, con una mejor dispersión del rutenio y una elevada pureza de los nanotubos. Sin embargo, consideran que la conductividad del soporte juega un papel importante, ya que un soporte con elevada capacidad conductora puede ser beneficioso para la transferencia de electrones del soporte o promotor a la fase activa, lo cual pudiera facilitar la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno. Adicionalmente, Yin mediante experimentos de desorción de  $\text{CO}_2$ , encontró que el incremento de la basicidad del soporte, favorece a la reacción de descomposición de amoníaco [78].

Duan y cols. [79], sintetizaron catalizadores de rutenio soportados en nanofibras y nanotubos de carbono, encontrando que los catalizadores preparados en CNF, presentaron mejores propiedades que aquellos que fueron depositados en CNT. Los autores, atribuyen el incremento de la actividad mostrado a causa de las mejores propiedades electrónicas del soporte, sin embargo, los resultados reportados por los mismos, apuntan más a un efecto de tamaño de partícula, que a efectos asociados con el soporte, puesto que no hay datos que sustente los mismos.

Como se mencionó anteriormente, el paso limitante propuesto por muchos autores en la reacción de descomposición de amoníaco, es la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno, la cual era promovida por la adición de promotores “elementos” electropositivos, los cuales actúan disminuyendo la barrera energética para la desorción de los átomos de nitrógeno.

Casi desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono [80], hemos sido testigos de las innumerables aplicaciones posibles en las que pueden ser empleados [81], demostrando interesantes propiedades electrónicas y

mecánicas, las cuales están básicamente regidas por la quiralidad, diámetro y tipo de estructura (nanotubos de pared simple o múltiple, entre otras). La posibilidad de modelar la superficie y las propiedades electrónicas de estos materiales, mediante la introducción de heteroátomos en pequeñas concentraciones.

La incorporación de nitrógeno dentro de las láminas de grafeno, cambia a nivel local la composición química lo que origina pequeños cambios estructurales y electrónicos, en comparación con el material sin dopar. En la tabla 1.3, se muestran las dimensiones atómicas del carbono, nitrógeno y oxígeno, como se puede observar tanto las propiedades del nitrógeno como el oxígeno, no varían en gran medida por lo que hace factible la incorporación de de estos en la lámina de grafeno. Sin embargo, la distancia del enlace C-N es más corto que en el caso de C-C o C-O, por lo cual la introducción de nitrógeno ( $N/C > 0.17$ , [82]) distorsiona la red ordenada del grafeno, causando una curvatura de los planos basales.

Tabla 1.3: Propiedades físicas del Carbono, Nitrógeno y Oxígeno [83].

Elemento	Radio Atómico (Å)	Electronegatividad <sup>a</sup>	Longitud del enlace C-X (Å) <sup>b</sup>	Tipo de enlace
C	0.70	2.55	1.38	C-C (benceno)
N	0.65	3.04	1.34	C-N (piridina)
O	0.60	3.44	1.36	C-O (fenol)

<sup>a</sup>Electronegatividad de Pauling, <sup>b</sup> longitud del enlace en el compuesto aromático.

Desde un punto de vista electrónico, la introducción de nitrógeno en la red grafitica, cambia el entorno electrónico de los átomos vecinos, debido a que el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia, a diferencia que el del carbono que tiene cuatro. Entre los principales grupos y/o sustituciones nitrogenadas

caracterizados se encuentran: piridínicas, pirrólicas, cuaternarios y nitrógeno oxidado o molecular atrapado en la red, principalmente identificadas mediante XPS o EELS [84-85], las propiedades electrónicas y básicas vienen confinadas principalmente por los grupos cuaternarios y piridínicos, respectivamente.

Recientemente, el uso de nanofibras o nanotubos dopados con nitrógeno, ha despertado un considerable interés debido a las características únicas, relacionadas con las propiedades conductoras y basicidad de estos sistemas, para su uso como composite en dispositivos electrónicos, electro-catalizadores para la reducción de oxígeno en celdas de combustible alcalinas, así como soporte catalítico, entre otras aplicaciones [67, 86-87].

### 1.2.3 Cinética y Mecanismo de reacción

La síntesis de amoníaco es quizás una de las reacciones más estudiadas durante el curso del último siglo debido a la importancia no sólo en el ámbito agrícola, sino en el campo de la guerra [88]. Recientemente, justo la reacción inversa, es decir, la reacción descomposición de amoníaco para dar hidrógeno, ha captado el interés debido a las notorias propiedades de almacenamiento de energía. A lo largo de los años, una variedad de mecanismos de reacción han sido propuestos con la finalidad de explicar los diferentes resultados reportados en la literatura en cuanto se refiere a la reacción de descomposición de amoníaco.

En la mayoría de la literatura reportada, dos posibles etapas han sido propuestas como los pasos lentos de la reacción. La rotura del enlace  $\text{NH}_2\text{-H}$  para dar la formación de especies adsorbidas  $\text{NH}_2$  e  $\text{H}$ , y/o la desorción asociativa de dos átomos de nitrógeno para dar nitrógeno molecular, son considerados como la etapa o etapas limitantes de la reacción.

La descomposición catalítica de amoníaco sobre metales de transición, ha sido extensivamente estudiada y revisada de acuerdo a los mecanismos de síntesis de amoníaco [89]. Por ejemplo, ha sido observado que la reacción de descomposición de amoníaco sobre W, puede ser descrita razonablemente bien mediante las ecuaciones 1.1 y 1.2.

$$(-r_{NH_3}) = k' \cdot p_{NH_3}^m \quad (1.1)$$

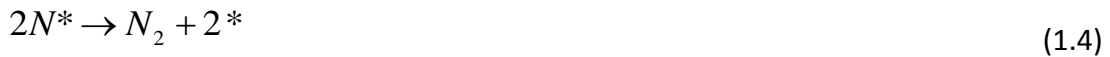
$$(-r_{NH_3}) = \frac{k \cdot p_{NH_3}}{(1 + K \cdot p_{NH_3})} \quad (1.2)$$

Donde  $k$ ,  $k'$ ,  $K$  y  $m$  son constantes ( $0 \leq m \leq 1$ ). Ambas expresiones cinéticas han sido observada también en catalizadores de molibdeno [90], hierro y platino a altas temperaturas [91].

Sin embargo, en muchos otros casos la reacción de descomposición ha sido ajustada mediante la ecuación de Temkin-Pyzhev [92], la cual en consideraba la quimisorción del nitrógeno a partir del amoníaco, con la división simultanea de los átomos de hidrógeno y desorción de los átomos de nitrógeno en forma de  $N_2$ .

$$(-r_{NH_3}) = k \cdot \left( \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right) = k \cdot \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^\alpha \quad (1.3)$$

Esta expresión es interesante debido a que la velocidad de la reacción de descomposición, está retardada por el hidrógeno, el cual es el producto de reacción. De acuerdo a Temkin, esta expresión puede ser obtenida considerando que el paso lento de la reacción es la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno (ecuación 1.4), siendo éste el intermediario más abundante de la reacción y que la ecuación (1.5) es una sumatoria de etapas cuasi equilibradas:



El modelo de Temkin, ha sido aceptado para describir un gran número de resultados cinéticos, basados en catalizadores ferrosos. Sin embargo, también ha mostrado considerables discrepancias entre la teoría y las observaciones realizadas por otros investigadores [93], debido a los valores del parámetro alfa ( $\alpha$ ) que ha sido reportados, varían considerablemente entre diferentes investigadores. Otras alternativas han sido propuestas por otros autores con la finalidad de explicar estas diferencias. Horiuti y cols. [93], introdujeron su propio concepto de número estequiométrico, asumieron que el paso lento de la reacción de síntesis estaba determinado por la deshidrogenación de los radicales NH, conllevado que la reacción era inhibida por los átomos nitrógeno, lo cual estaba en desacuerdo con la mayoría de la data publicada, en la cual concluían que el nitrógeno ( $N_2$ ) no participa en la reacción. Posteriormente, Ozaki y cols. [43], asumieron que la desorción del nitrógeno era la etapa limitante, pero que la superficie estaba recubierta por grupos NH.

Tamaru [94], muestra que el mecanismo observado en Tungsteno (W) ecuación (1.1), puede ocurrir a altas temperatura y bajas presiones parciales de hidrógeno, mientras que el mecanismo reportado por Temkin ecuación (1.3), prevalece cuando la presión parcial de hidrógeno es elevada y la reacción es llevada a cabo a baja temperatura. Tamaru expone que ambos mecanismo son un caso limitante uno del otro, de tal manera que la reacción de descomposición de amoníaco en metales generalmente procederá entre uno de estos dos mecanismos. Por tanto, si el nitrógeno quimisorbido es rápidamente hidrogenado para formar amoníaco antes de ser desorbido a

nitrógeno molecular, la reacción procede vía Temkin-Pyzhev. Si por el contrario, la desorción del nitrógeno ocurre rápidamente, antes de llevarse a cabo la re-hidrogenación, el mecanismo procede vía tungsteno.

Kunsmann [57, 95], estudio la reacción sobre catalizadores de hierro, y observó que la reacción era inhibida por el hidrógeno, y que dicho efecto variaba con la temperatura, obteniendo energías de activación de 84 kJ/mol a altas temperaturas, mientras a bajas temperaturas la energía de activación podía alcanzar valores de 210 kJ/mol. Sin embargo, Tsai y cols. [96] en Ru(001), reportaron valores ligeramente inferiores a los de Kunsmann, exponiendo que la reacción por debajo de 650 K estaba controlado por la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno ( $E_a=180$  kJ/mol), mientras que a temperatura superiores a los 750 K, la rotura del enlace N-H era la etapa determinante ( $E_a=21$  kJ/mol).

Recientemente, Chellapa y cols. [97], estudiaron la cinética de la reacción de descomposición de sobre catalizadores de Ni-Pt, en condiciones similares a la necesarias para la alimentación de una celda de combustible con hidrógeno, mediante descomposición de amoníaco. Los autores determinaron que trabajando a altas concentraciones de amoníaco (50-780 Torr) y altas temperatura (793-963 K), la expresión de velocidad podía ajustarse adecuadamente mediante una expresión de primer orden con respecto a amoníaco, contrastando con los resultados obtenidos a bajas presión de amoníaco por Tsai [96]. Sin embargo, estos resultados difieren a los reportados unos años antes por Bradford y cols.[98], el cual determinó (ajuste potencial), que el hidrógeno retardaba la reacción de descomposición y que este efecto disminuía al aumentar la temperatura de reacción. No obstante, observó que el



efecto de la temperatura sobre el orden de reacción del amoníaco era prácticamente invariable, lo cual difería de los resultados reportados por Egawa [99].

### 1.3 Objetivos

Como se ha podido observar a través de la introducción de este trabajo, en la actualidad numerosos esfuerzos han sido destinados a la búsqueda de un modelo energético más eficiente, capaz de frenar el calentamiento global y la dependencia de los combustibles fósiles. La mayoría de los esfuerzos parecen indicar que el hidrógeno hoy por hoy es el mejor candidato para suplantar los hidrocarburos.

En la actualidad las investigaciones en este campo son muy amplias, y abarcan aspectos como producción, almacenamiento, transporte y conversión química a eléctrica, entre otros. En tal sentido este trabajo doctoral está enfocado en el desarrollo de sistemas catalíticos estructurados, basados en monolitos cerámicos, como soporte de catalizadores, cuya fase activa empleada será nique o rutenio. En el presente trabajo, este tipo de reactores se ha aplicado para la obtención de hidrógeno mediante la descomposición catalítica de amoníaco. Para ello se sintetizarán dos tipos de reactores monolíticos estructurados.

El primer tipo está basado en catalizadores de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , depositados sobre monolitos cerámicos de cordierita. En este caso se determinará efecto de la configuración geométrica del reactor en la actividad catalítica, el efecto inhibitor de los productos de reacción, así como la influencia de la velocidad espacial, estabilidad, entre otras.

El segundo tipo de reactor a ensayar, son monolitos cerámicos recubiertos de nanofibras de carbono (CNF) como soporte catalítico, usando rutenio como fase activa. En tal sentido, se determinaran las condiciones óptimas de síntesis

del material nanocarbonoso variando la temperatura de crecimiento, así como la composición del gas en la alimentación.

Se evaluará el impacto que tiene en la adherencia del material nanocarbonoso al soporte, diferentes procesos de funcionalización en fase líquida, en los cuales se emplean  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidante.

Se sintetizarán y determinarán las propiedades activas de los catalizadores estructurados recubiertos de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), en la reacción de descomposición de amoníaco empleando rutenio como fase activa.

Finalmente, se realizara un estudio cinético de la reacción de descomposición de amoníaco en un reactor integral, mediante la aplicación de diversos modelos basados en un mecanismo de Langmuir-Hinshenwood, empleando un catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La determinación del mejor ajuste cinético, será realizada mediante la aplicación de criterios estadísticos rigurosos.

## 1.4 Referencias

- [1] Berend IT. An Economic History of Twentieth-Century Europe Cambridge University Press. 2006: 312.
- [2] Irene M S. CO<sub>2</sub> and climatic change: An overview of the science. Energy Conversion and Management.34(9-11):729-35.
- [3] <http://www.un.org/wcm/content/site/climatechange/lang/es/pages/gateway/the-negotiations/the-un-climate-change-convention-and-the-kyoto-protocol>.
- [4] EUROPEA EPEYECDLU. DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. Diario Oficial de la Unión Europea. 2009.
- [5] Sesto E, Casale C. Exploitation of wind as an energy source to meet the world's electricity demand. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics. 1998;74-76(0):375-87.
- [6] C.C F. The uses of solar energy. Solar Energy.1(2-3):68-74.
- [7] New sources of energy and economic development: solar energy, wind energy, tidal energy, geothermic energy and thermal energy of the seas : United Nations, Dept. of Economic and Social Affairs, New York, 1957 150 p. Solar Energy. 1957;1(4):39-40.
- [8] Dodić SN, Popov SD, Dodić JM, Ranković JA, Zavargo ZZ. Potential contribution of bioethanol fuel to the transport sector of Vojvodina. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009;13(8):2197-200.
- [9] Mustafa B. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. Energy Conversion and Management. 2011;52(2):1479-92.
- [10] W H. Dynamic performance of a reformer for molten carbonate fuel cell power-generation systems. Fuel Processing Technology. 1997;53(1-2):99-113.
- [11] Shi W, Yi B, Hou M, Shao Z. The effect of H<sub>2</sub>S and CO mixtures on PEMFC performance. International Journal of Hydrogen Energy. 2007;32(17):4412-7.
- [12] Legros B, Thivel PX, Bultel Y, Nogueira RP. First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise. Electrochemistry Communications. (0).
- [13] Perng S-W, Wu H-W. Heat transfer in a PEMFC flow channel. Applied Thermal Engineering. 2009;29(17-18):3579-94.
- [14] Brunetti A, Barbieri G, Drioli E. A PEMFC and H<sub>2</sub> membrane purification integrated plant. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2008;47(7):1081-9.
- [15] Zhao TS, Xu C. FUEL CELLS – DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS | Direct Methanol Fuel Cell: Overview Performance and Operational Conditions. In: Editor-in-Chief: Jürgen G, ed. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Amsterdam: Elsevier 2009, p. 381-9.
- [16] Zhao TS, Xu C, Chen R, Yang WW. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. Progress in Energy and Combustion Science. 2009;35(3):275-92.
- [17] Basri S, Kamarudin SK. Process system engineering in direct methanol fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy. 2011;36(10):6219-36.
- [18] Ding H, Xue X, Liu X, Meng G. High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> perovskite cathode. Journal of Alloys and Compounds. 2010;494(1-2):233-5.
- [19] W.Grover C. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. Journal of Power Sources. 2003;118(1-2):150-6.
- [20] Yi Y, Rao AD, Brouwer J, Samuelsen GS. Analysis and optimization of a solid oxide fuel cell and intercooled gas turbine (SOFC–ICGT) hybrid cycle. Journal of Power Sources. 2004;132(1-2):77-85.
- [21] Winkler W, Lorenz H. Design studies of mobile applications with SOFC–heat engine modules. Journal of Power Sources. 2002;106(1-2):338-43.
- [22] Huijsmans JPP, van Berkel FPF, Christie GM. Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century. Journal of Power Sources. 1998;71(1-2):107-10.

- [23] Emerson JP, Eddy JA, Dulk GA. Hydrogen abundance in Jupiter's atmosphere. *Icarus*. 1969;11(3):413-6.
- [24] Marbán G, Valdés-Solís T. Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(12):1625-37.
- [25] D.Mosher XTaSA. High Density Hydrogen Storage System Demonstration Using NaAlH<sub>4</sub> Based Complex Hydrides. FY 2006 Annual Progress Report. 2006;DoE Hydrogen Program:281-4.
- [26] Lipman T, Shah N. Ammonia as an Alternative Energy Storage Medium for Hydrogen Fuel Cells. *Transportation Sustainability Research Center*. 2007;1(1).
- [27] Sun D, Srinivasan SS, Chen G, Jensen CM. Rehydrogenation and cycling studies of dehydrogenated NaAlH<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004;373(1-2):265-9.
- [28] Vegge T. Equilibrium structure and Ti-catalyzed H<sub>2</sub> desorption in NaAlH<sub>4</sub> nanoparticles from density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006;8(42):4853-61.
- [29] G. Sandrock JR, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson and J. Wegrzyn. Accelerated thermal decomposition of AlH<sub>3</sub> for hydrogen-fueled vehicles. *APPLIED PHYSICS A: MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*. 2005;80(4):687-90.
- [30] M.E. Martins HAP, E. Spinadel, C.F. Zinola y A. Visintin. Energy conversion and storage based on hydrogen. State of art and strategized proposals in Mercosur. *Rev Tec Ing Univ Zulia*. 2008;31(2):99-114.
- [31] Furukawa H, Miller MA, Yaghi OM. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry*. 2007;17(30):3197-204.
- [32] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S, et al. Dehydriding and rehydriding reactions of. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;404-406(0):427-30.
- [33] Schlapbach L, Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. 2001;414(6861):353-8.
- [34] Bomelburg HJ. Use of ammonia in energy-related applications. *Plant/Operations Progress*. 1982;1(3):175-80.
- [35] E. Kroch. Ammonia — a fuel for motor buses. *Journal of the Institute of Petroleum*, . 1945; 31 213–23.
- [36] G. Strickland. Ammonia as a hydrogen energy storage medium. . In proc: 5th annual thermal storage meeting, . 1980:Paper 8010555-2.
- [37] Christensen CH, Johannessen T, Sørensen RZ, Nørskov JK. Towards an ammonia-mediated hydrogen economy? *Catalysis Today*. 2006;111(1-2):140-4.
- [38] G. Thomas GP. Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy. Internet source [http:// wwwhydrogenenergygov/pdfs/nh3\\_paperpdf](http://wwwhydrogenenergygov/pdfs/nh3_paperpdf). 2006.
- [39] Ozawa Y, Tochihara Y. Catalytic decomposition of ammonia in simulated coal-derived gas. *Chemical Engineering Science*. 2007;62(18–20):5364-7.
- [40] Rönkkönen H, Klemkaité K, Khinsky A, Baltušnikas A, Simell P, Reinikainen M, et al. Thermal plasma-sprayed nickel catalysts in the clean-up of biomass gasification gas. *Fuel*. 2011;90(3):1076-89.
- [41] Haber F, Van Oordt G. Über Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (Vorläufige Mitteilung.). *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1905;43(1):111-5.
- [42] Perman EP. The direct synthesis of ammonia. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1905;76(508):167-74.
- [43] Ozaki A, Taylor H, Boudart M. KINETICS AND MECHANISM OF THE AMMONIA SYNTHESIS. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*. 1960;258(1292):47-62.
- [44] Tamaru K, Tanaka K-i, Fukasaku S, Ishida S. Decomposition of ammonia on a nickel catalyst. *Transactions of the Faraday Society*. 1965;61:765-72.

- [45] Takezawa N, Mezaki R. Langmuir-temkin-pyzhev rate models for ammonia decomposition reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1970;48(4):428-31.
- [46] Löffler DG, Schmidt LD. Kinetics of NH<sub>3</sub> decomposition on polycrystalline Pt. *Journal of Catalysis*. 1976;41(3):440-54.
- [47] Ertl G, Huber M. Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron. *Journal of Catalysis*. 1980;61(2):537-9.
- [48] McCabe RW. Kinetics of ammonia decomposition on nickel. *Journal of Catalysis*. 1983;79(2):445-50.
- [49] Brunauer S, Emmett PH. Chemisorptions of Gases on Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62(7):1732-46.
- [50] L G, Jr. An ammonia energy vector for the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982;7(4):355-9.
- [51] Metkemeijer R, Achard P. Ammonia As A Feedstock for A Hydrogen Fuel-Cell - Reformer and Fuel-Cell Behavior. *Journal of Power Sources*. 1994;49(1-3):271-82.
- [52] Weiss M, Ertl G, Nitschké F. Adsorption and decomposition of ammonia on Fe(110). *Applications of Surface Science*. 1979;2(4):614-35.
- [53] Donald J, Xu C, Hashimoto H, Byambajav E, Ohtsuka Y. Novel carbon-based Ni/Fe catalysts derived from peat for hot gas ammonia decomposition in an inert helium atmosphere. *Applied Catalysis A: General*. 2010;375(1):124-33.
- [54] Duan X, Qian G, Zhou X, Sui Z, Chen D, Yuan W. Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;101(3-4):189-96.
- [55] Duan X, Ji J, Qian G, Fan C, Zhu Y, Zhou X, et al. Ammonia decomposition on Fe(110), Co(110) and Ni(110) surfaces: A density functional theory study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012;357(0):81-6.
- [56] Santos J, Dumesic JA. Ammonia Synthesis as a Catalytic Probe of Fe/TiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Decomposition of Fe(CO)<sub>5</sub>. In: B. Imelik CNGCHPPMPGGAM, Vedrine JC, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier 1982, p. 43-51.
- [57] Kunsman CH. THE THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIA ON IRON CATALYSTS. II. *Journal of the American Chemical Society*. 1929;51(3):688-95.
- [58] S. K. Roy NR, K. Mukherjee, S. P. Sen. Kinetic and Mechanism of Ammonia Decomposition Over Alumina Supported Nickel Catalyst. *The fertilizer Corporation of India Limited*. 1975;41, A(5):485-95.
- [59] Ertl G, Rüstig J. Decomposition of NH<sub>3</sub> on nickel: Absence of a magneto-catalytic effect. *Surface Science Letters*. 1982;119(1):L314-L8.
- [60] Yao L, Shi T, Li Y, Zhao J, Ji W, Au CT. Core-shell structured nickel and ruthenium nanoparticles: Very active and stable catalysts for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen via ammonia decomposition. *Catalysis Today*. 2011;164(1):112-8.
- [61] Hashimoto K, Toukai N. Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-form zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;161(1-2):171-8.
- [62] Jacobsen CJH, Dahl S, Hansen PL, Törnqvist E, Jensen L, Topsøe H, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;163(1-2):19-26.
- [63] Hansen TW, Hansen PL, Dahl S, Jacobsen CJH. Support Effect and Active Sites on Promoted Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis. *Catalysis Letters*. 2002;84(1):7-12.
- [64] Raróg-Pilecka W, Szmigiel D, Komornicki A, Zieliński J, Kowalczyk Z. Catalytic properties of small ruthenium particles deposited on carbon: Ammonia decomposition studies. *Carbon*. 2003;41(3):589-91.
- [65] Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Kowalczyk Z, Jodzis S, Zielinski J. Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium. *Journal of Catalysis*. 2003;218(2):465-9.

- [66] Klerke Ar, Klitgaard S, Fehrmann R. Catalytic Ammonia Decomposition Over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates. *Catalysis Letters*. 2009;130(3):541-6.
- [67] García-García FR, Álvarez-Rodríguez J, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction. *Carbon*. 2010;48(1):267-76.
- [68] Choudhary TV, Sivadinarayana C, Goodman DW. Catalytic ammonia decomposition: CO<sub>x</sub>-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catalysis Letters*. 2001;72(3):197-201.
- [69] Yin SF, Xu BQ, Zhou XP, Au CT. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis A-General*. 2004;277(1-2):1-9.
- [70] Hammer B, Nørskov JK. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In: Bruce C. Gates HK, ed. *Advances in Catalysis*: Academic Press 2000, p. 71-129.
- [71] Dahl S, Logadottir A, Egeberg RC, Larsen JH, Chorkendorff I, Törnqvist E, et al. Role of steps in N<sub>2</sub> activation on Ru(0001). *Physical Review Letters*. 1999;83(9):1814-7.
- [72] García-García F, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Role of B<sub>5</sub>-Type Sites in Ru Catalysts used for the NH<sub>3</sub> Decomposition Reaction. *Topics in Catalysis*. 2009;52(6):758-64.
- [73] Hellman A, Baerends EJ, Biczysko M, Bligaard T, Christensen CH, Clary DC, et al. Predicting Catalysis: Understanding Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(36):17719-35.
- [74] Zheng W, Zhang J, Xu H, Li W. NH<sub>3</sub> Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect. *Catalysis Letters*. 2007;119(3):311-8.
- [75] Karim AM, Prasad V, Mpourmpakis G, Lonergan WW, Frenkel AI, Chen JG, et al. Correlating Particle Size and Shape of Supported Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with NH<sub>3</sub> Decomposition Activity. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(34):12230-9.
- [76] Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, Muhler M. The Ammonia-Synthesis Catalyst of the Next Generation: Barium-Promoted Oxide-Supported Ruthenium. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40(6):1061-3.
- [77] Garcia-Garcia FR, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I, Goguet A, Shekhtman SO, Hardacre C. TAP studies of ammonia decomposition over Ru and Ir catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(28):12892-9.
- [78] Zhang J, Xu H, Jin X, Ge Q, Li W. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 2005;290(1–2):87-96.
- [79] Duan X, Zhou J, Qian G, Li P, Zhou X, Chen D. Carbon Nanofiber-Supported Ru Catalysts for Hydrogen Evolution by Ammonia Decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. 2010;31(8):979-86.
- [80] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354(6348):56-8.
- [81] Popov VN. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004;43(3):61-102.
- [82] Hellgren N, Johansson MP, Broitman E, Hultman L, Sundgren J-E. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN<sub>x</sub> thin films by reactive magnetron sputtering. *Physical Review B*. 1999;59(7):5162-9.
- [83] Lide DR. *HandBook fo Chemistry and Physics*. 2004;85 th Edition.
- [84] Trasobares S, Stephan O, Colliex C, Hsu WK, Kroto HW, Walton DRM. Compartmentalized CN<sub>x</sub> nanotubes: Chemistry, morphology, and growth. *The Journal of Chemical Physics*. 2002;116(20):8966-72.

- [85] Terrones M, Redlich P, Grobert N, Trasobares S, Hsu W-K, Terrones H, et al. Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Nanofibers. *Advanced Materials*. 1999;11(8):655-8.
- [86] Czerw R, Terrones M, Charlier JC, Blase X, Foley B, Kamalakaran R, et al. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2001;1(9):457-60.
- [87] Huang M-C, Teng H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH<sub>3</sub>. *Carbon*. 2003;41(5):951-7.
- [88] Erisman JW, Sutton MA, Galloway J, Klimont Z, Winiwarter W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geosci*. 2008;1(10):636-9.
- [89] Boudart M. Kinetics and Mechanism of Ammonia Synthesis. *Catalysis Reviews*. 1981;23(1-2):1-15.
- [90] Shindo H, Egawa C, Onishi T, Tamaru K. Reaction mechanism of ammonia decomposition on tungsten. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1980;76:280-90.
- [91] Löffler DG, Schmidt LD. Kinetics of NH<sub>3</sub> decomposition on iron at high temperatures. *Journal of Catalysis*. 1976;44(2):244-58.
- [92] Temkin M, Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica Urss*. 1940;12(3):327-56.
- [93] Takezawa N, Toyoshima I. The Change of the Rate-Determining Step of the Ammonia Decomposition over an Ammonia Synthetic Iron Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry*. 1966;70(2):594-5.
- [94] Tamaru K. A "new" general mechanism of ammonia synthesis and decomposition on transition metals. *Accounts of Chemical Research*. 1988;21(2):88-94.
- [95] Kunsman CH. The Decomposition of Ammonia on Iron Catalysts. *Science*. 1927;65(1691):527-8.
- [96] Tsai W, Weinberg WH. Steady-state decomposition of ammonia on the ruthenium(001) surface. *The Journal of Physical Chemistry*. 1987;91(20):5302-7.
- [97] Chellappa AS, Fischer CM, Thomson WJ. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*. 2002;227(1-2):231-40.
- [98] Bradford MCJ, Fanning PE, Vannice MA. Kinetics of NH<sub>3</sub> Decomposition over Well Dispersed Ru. *Journal of Catalysis*. 1997;172(2):479-84.
- [99] Egawa C, Nishida T, Naito S, Tamaru K. Ammonia decomposition on (1 1 10) and (0 0 1) surfaces of ruthenium. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984;80(6):1595-604.



## **2. CAPÍTULO II**

---

En este capítulo se enumeran y describen, los equipos y procedimientos experimentales empleados para la síntesis de los diferentes soportes y catalizadores preparados en la presente tesis, así como también las condiciones en las cuales fueron llevados a cabo las pruebas catalíticas y las técnicas de caracterización empleadas.

## 2.1 Materiales y Reactivos

A continuación se detallan los reactivos empleados en esta tesis doctoral con los cuales fueron sintetizados los diferentes catalizadores:

### 2.1.1 Sólidos

- Pseudoboheimita ( $\text{AlOOH}$ , Pural), Sasol.
- Monolitos de Cordierita 400 cps ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ ), Corning
- Urea PRS, Panreac.
- Nitrato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Panreac.
- Nitrato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 95% min. Alfa Aesar.
- Cloruro de Rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 99.9% Alfa Aesar.
- Rutenio Nitrosil Nitrato ( $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{NO})$ ), 99% Alfa Aesar.
- Rutenio Acetilacetato ( $\text{Ru}(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6)$ ), 99% Strem Chemicals.

### 2.1.2 Gases

- Amoníaco 100% Anhidro.
- Amoníaco al 50% en Argón.
- Amoníaco al 5% en Argón
- Argón 5.0 99.9999%.
- Hidrógeno 5.0, 99.9999%.
- Etano 99.99%
- Metano 99.99%
- Aire Sintético
- Nitrógeno 5.0, 99.9999%.

### 2.1.3 Líquidos

- Acido Clorhídrico (HCl), 37% Panreac.
- Acido Nítrico 65% PRS, Panreac.
- Agua destilada.
- Amoníaco 25%, Panreac.
- Etanol Absoluto (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), Panreac.
- Peróxido de Hidrógeno (30%p/v), Panreac.
- Tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), Panreac.

## 2.2 Síntesis de los catalizadores estructurados recubiertos de alúmina

### 2.2.1 Preparación del Soporte Estructurado

Todos los catalizadores referenciados en la presente tesis y denominados con el término “*estructurados*”, harán referencia a aquellos preparados sobre monolitos de cordierita, bien sea recubiertos de alúmina o de nanofibras de carbono. Los monolitos de cordierita de 400 cpsi, fueron cortados manualmente en tamaños de 65 mm de largo x 10 mm de diámetro, y fueron sometidos a un proceso de desbastado para eliminar las rugosidades.

### 2.2.2 Preparación del sol-gel de alúmina y recubrimiento de los monolitos cerámicos

La preparación del sol-gel de alúmina se llevó a cabo a partir de pseudoboheimita (Pural, AlOOH), urea y ácido nítrico 0.3 M, en proporciones (2:1:5) [1]. La mezcla del pural y de la urea en el ácido nítrico, se realizó de forma gradual y controlada a la vez que se incrementa la velocidad de agitación

de 200 a 900 rpm/min, para finalmente mantener la solución 24 horas en agitación.

Una vez preparado el sol-gel de alúmina, los monolitos se sumergieron en ella varias veces (método conocido también como “dipcoating”), hasta asegurar la ausencia de burbujas de aire dentro de los canales. Seguidamente, se eliminó el exceso de líquido en los canales utilizando aire a presión. En este momento, se dejó secar los monolitos durante 24 h, mientras rotaban lentamente a lo largo de su propio eje a una velocidad de 1 rpm/min. Finalmente, se calcinaron en un flujo de 100 mL/min de aire, a una temperatura de 873 K durante 2 horas, con una rampa de 1 K/min. El porcentaje de alúmina incorporado al soporte ha sido determinado por diferencia de pesos antes y después de deposición.

2.2.3 Síntesis de catalizadores estructurados de Níquel o Rutenio, en soportes cerámicos recubiertos de alúmina (Ni/Al/M o Ru/Al/M).

#### **2.2.3.1 Deposición de Níquel o Rutenio en soportes estructurados mediante adsorción electrostática**

La deposición de níquel o rutenio en los soportes estructurados, ha sido realizada por el método de adsorción electrostática. Este es un método de deposición regido exclusivamente por la atracción “electrostática” entre los sitios cargados de una superficie, con las moléculas y/o iones en solución con carga opuesta.

Este tipo de adsorción sólido-líquido está fuertemente condicionado por el pH de la solución y el punto isoeléctrico del soporte (punto de carga cero, PZC). De modo que si el pH está por debajo del punto isoeléctrico ( $\text{pH} < \text{PZC}$ ) del soporte, los grupos hidroxilos que pueblan la superficie del material se

protonarán, cargando positivamente la superficie del sólido y favoreciendo la adsorción de especies aniónicas. En el caso contrario ( $\text{pH} > \text{PZC}$ ), los grupos hidroxilos se desprotonarán, cargando el soporte negativamente, favoreciendo la adsorción preferentemente de especies catiónicas.

### **2.2.3.2 Deposición de Níquel**

Se preparó una disolución amoniacal de níquel 0.1 M, con un pH entre 7.5-8.0 con las siguientes proporciones: 7.41 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 20 g  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  (95%) y 1 mL  $\text{NH}_3$  en un volumen total de 250 mL agua destilada [1]. Los monolitos (4 a la vez), fueron sumergidos en la disolución (90 mL), durante 24 horas con agitación elevada, de tal manera que se estableciera un flujo constante a través de todos los canales. El dispositivo utilizado para conseguir dicho flujo se puede observar en la figura 2.1. Completado el tiempo de deposición, los monolitos fueron aclarados durante 30 minutos en agua destilada en el mismo sistema, con la finalidad de eliminar el níquel que no estuviera adsorbido a la alúmina. Posteriormente, fueron secados durante 24 horas girando sobre su eje (1 rpm/min). Finalmente, se calcinaron en  $\text{N}_2$  a 873 K durante 2 h, con rampa de 1 K/min. La calcinación se realizó en gas inerte ( $\text{N}_2$  100 mL/min) para minimizar la formación de óxidos de níquel.

### **2.2.3.3 Deposición de Rutenio**

De igual forma que en el caso de la deposición de níquel, el método empleado ha sido el de adsorción electrostática. En este caso se emplearon tres tipos de sales precursoras de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{NO})$  y  $\text{RuC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ ). El porcentaje de rutenio calculado a depositar ha sido igual para los tres casos (5% peso Ru/Alúmina).

Para la síntesis del catalizador preparado a partir del precursor clorado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), la cantidad necesaria de rutenio fue disuelta en 10 mL de HCl 0.1 M. En el caso del catalizador preparado a partir de rutenio nitrosil nitrato ( $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{NO})$ ), el precursor fue disuelto en agua destilada. Para el catalizador sintetizado a partir de acetilacetonato de rutenio ( $\text{RuC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ ), el precursor fue disuelto en 10 mL de tolueno (insoluble en agua). En todos los casos, la disoluciones se mantuvieron 24 horas en contacto con el monolito en un sistema de agitación rotatorio, con la finalidad de que la solución pudiera circular entre los canales del monolito, tras finalizar éste periodo, el exceso de solución fue removido con aire a presión, aclarados con agua destilada y dejados secar otras 24 horas en el sistema rotatorio antes mencionado. Finalmente todos los monolitos fueron calcinados en iguales condiciones que los catalizadores preparados con níquel.

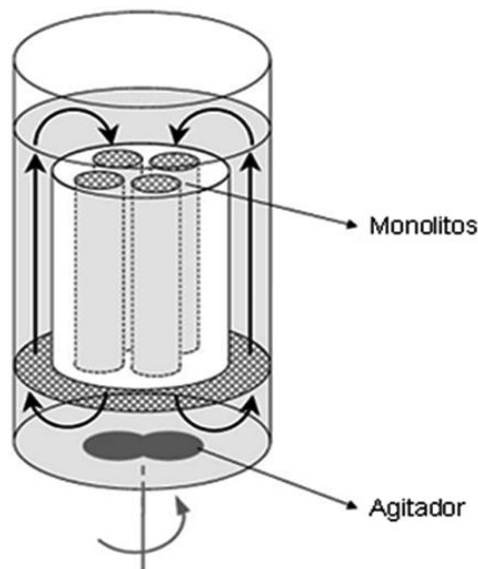


Figura 2.1: Representación esquematizada del dispositivo empleado para la deposición de níquel.

#### 2.2.4 Síntesis de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (polvo)

A diferencia al catalizador estructurado de níquel soportado en monolitos recubiertos con alúmina (sección 2.2.2), este catalizador fue preparado empleando como soporte la alúmina en polvo, que ha sido obtenida mediante el método descrito en la sección 2.2.3.2, y la cual fue calcinada de igual forma que en el caso de ser depositada en los monolitos cerámicos descrita anteriormente. La deposición de níquel ha sido realizada mediante el método de impregnación electrostática antes mencionado.

Tanto el contenido de níquel como el de rutenio depositado en los monolitos, ha sido calculado mediante análisis de ICP-OES y reportado en función del contenido de alúmina incorporado en el mismo.

#### 2.2.5 Síntesis de los catalizadores estructurados recubiertos de nanofibras de carbono.

##### 2.2.5.1 Nanofibras de Carbono No-Dopadas (CNF)

La síntesis de los soportes estructurados (monolitos cerámicos) recubiertos de nanofibras de carbono sin dopar (CNF), ha sido llevada a cabo mediante el método de Deposición Química de Vapor o CVD, (por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition), sobre los monolitos recubiertos de alúmina y níquel (Ni/Al/M), sintetizados de acuerdo a como se expuso anteriormente. La reacción global de la síntesis de nanofibras de carbono puede ser expresada como (ec.2.1).



El estudio de las condiciones óptimas de síntesis de las nanofibras de carbono no dopadas, a mostrar en el **capítulo IV** del presente trabajo, ha sido realizado en un sistema termogravimétrico, cuya descripción y metodología se describen a continuación:

#### 2.2.5.1.1 Sistema Termogravimétrico (Termobalanza)

El sistema termogravimétrico, es el sistema experimental empleado para la realización de los ensayos de descomposición catalítica de etano en los soportes estructurados de níquel recubiertos de alúmina. Este equipo permite determinar la variación de peso (pérdida o ganancia de masa), en función del tiempo o la temperatura. El equipo termogravimétrico consta de las siguientes partes fundamentales: (i) cuerpo de la termobalanza, (ii) horno, (iii) sistema de medida y control de temperatura y (iv) alimentación (sistema de medida y control automático de flujos) de gases de entrada (ver figura 2.2). De ser necesario puede ser conectada a la salida de los gases un cromatografía de gases o espectrómetro de masas, con la finalidad de analizar los gases a la salida. El equipo está diseñado para soportar un peso máximo de muestra de 5 g y con capacidad de soportar una diferencia en peso máximo entre ambos brazos de 500 mg y tiene una sensibilidad de 0.1  $\mu\text{g}$ .

El sistema de adquisición, registro de datos y control de apertura y cierre de válvulas, se realiza automáticamente mediante un software computarizado realizado por el servicio informático de la Universidad de Zaragoza, el cual permite la lectura simultánea de la temperatura y peso, con una velocidad de registro entre 1-100 datos por minuto.



#### 2.2.5.1.2 Modo de operación.

Un trozo de monolito de aproximadamente 10 mm de largo x 10 mm de diámetro, el cual fue cortado a partir de un catalizador estructurado de níquel (Ni/Al/M), previamente preparado, es pesado, sujetado a una cestilla hueca y dispuesto en el sistema de reacción que se detalla en la figura 2.2. Seguidamente, se cierra el sistema y se realiza una etapa de reducción a 823 K por 1 hora, con un caudal total de 200 mL/min de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 50:50. Posteriormente se realiza una etapa de inertización en nitrógeno, en la cual se alcanza la temperatura de crecimiento, y finalmente se introducen los gases de reacción (etano/hidrógeno) a la termobalanza, la variación de peso es registrada hasta finalizar el experimento. En todos los experimentos se mantuvo un caudal total de 600 mL/min, empleando nitrógeno como gas de cabeza (refrigeración de los componentes electrónicos en la cabeza de la termobalanza). En la tabla 2.1 se describen las condiciones de los experimentos realizados, así como las variables estudiadas.

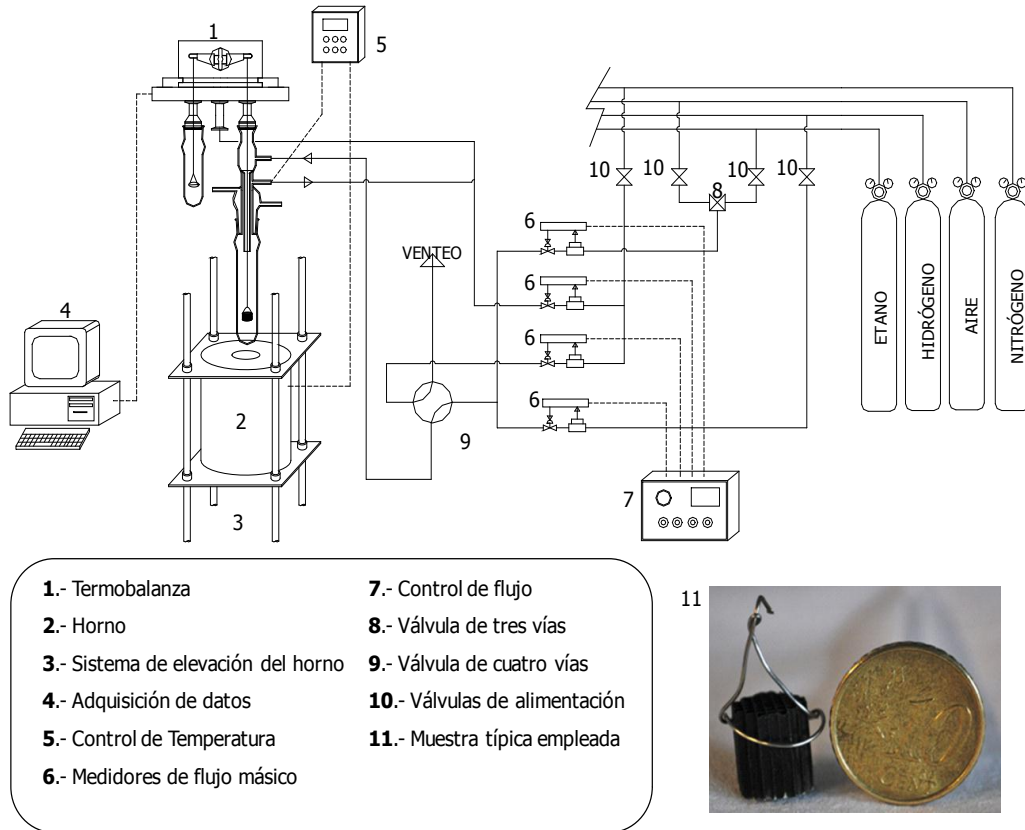


Figura 2.2: Representación esquematizada de la termobalanza empleada para el crecimiento de nanofibras de carbono. Adicionalmente se muestra una fotografía real de las medidas de los monolitos empleados en estos ensayos.

Tabla 2.1: Variables y condiciones experimentales empleadas en la síntesis de nanofibras de carbono crecidas en soportes cerámicos.

Exp. Nº	Temp. Reacción (K)	$Q_{H_2}$ (mL/min)	$Q_{C_2H_6}$ (mL/min)	$Q_{N_2}$ (cabeza) (mL/min)	$Q_{total}$ (mL/min)
1	873	0	100	500	600
2	873	100	100	400	600
3	873	100	200	300	600
4	823	100	100	400	600
5	923	100	100	400	600

### 2.2.5.1.3 Sistema Convencional (Reactor Tubular)

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de crecimiento, los catalizadores monolíticos fueron sintetizados de acuerdo a la siguiente metodología:

Los catalizadores estructurados de níquel (Ni/Al/M) de 65 mm de largo, fueron colocados en un reactor tubular de cuarzo de 12 mm de diámetro interno, en el interior de un horno horizontal, en la zona de temperatura constante. Para evitar by-pass de los gases de reacción, el monolito cerámico fue ajustado a las paredes del reactor mediante cinta cerámica resistente a la temperatura. La temperatura fue medida mediante un termopar tipo “K” acoplado a un controlador automático de temperatura (Eurotherm 3216). El caudal de los gases alimentados, se reguló mediante controladores de flujo másico digitales *Bronkhorst*, la figura 2.3 muestra un esquema del sistema utilizado.

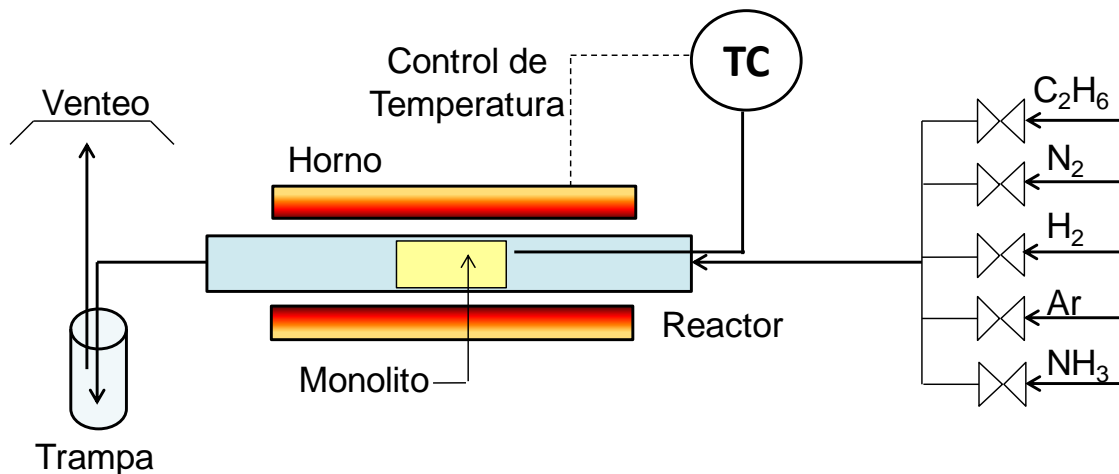


Figura 2.3: Esquema del sistema empleado para el crecimiento de CNF y N-CNF en los soportes estructurados.

El procedimiento de síntesis consistió en un primer calentamiento hasta 823 K con una rampa de calentamiento de 10 K/min, y un caudal de 100 mL/min de  $N_2$ . Posteriormente, se llevó una etapa de reducción del catalizador durante 1 hora en 100 mL/min de  $H_2/N_2$  (50:50). Seguidamente, se realizó otro calentamiento hasta la temperatura de crecimiento de las nanofibras de carbono (873 K) a 10 K/min, en este momento se introdujeron los gases de reacción  $C_2H_6/H_2$ , con un caudal de 100 mL/min y con una relación 50:50, manteniéndose por 3 horas. Acabado el tiempo de reacción, se prosigió a

apagar el horno, cerrar los gases (etano e hidrógeno) y realizar un proceso de enfriamiento con 50 mL/min de argón hasta temperatura ambiente.

#### 2.2.5.1.4 Funcionalización de las nanofibras de carbono (CNF) depositadas en los soportes estructurados.

La funcionalización u oxidación de las nanofibras de carbono, es un procedimiento mediante el cual agentes químicos oxidantes atacan los planos basales o defectos del grafito, generando diferentes grupos superficiales que varían en concentración y tipo de acuerdo a la agresividad del tratamiento. Ha sido reportado que tras oxidación, estos grupos superficiales oxigenados (ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, fenol, quinonas, etc. [2-6]), incrementan las propiedades de mojabilidad del material carbonoso, además de jugar un papel importante como posibles sitios de anclaje de partículas metálicas. En tal sentido, a continuación se describen el procedimiento empleado para llevar a cabo la funcionalización de los soportes estructurados recubiertos de nanofibras de carbono.

En todos los casos de funcionalización, se ha empleado como material de partida un soporte estructurado de nique (Ni/Al/M), recubierto de nanofibras de carbono, obtenidas mediante el método Deposición Química de Vapor, empleando

Las condiciones de funcionalización empleadas han sido las siguientes:

- Ácido nítrico (65%) a temperatura de ebullición. AC-XT
- Ácido nítrico (1M) a temperatura ambiente. AD-X
- Ácido nítrico (1M) a temperatura de ebullición. AD-XT
- Peróxido de Hidrógeno (30% p/v). HP-X.

Donde  $X$  y  $T$  denotan el tiempo de tratamiento en horas (1, 3 y 5) y si el tratamiento fue llevado a cabo a la temperatura de ebullición, respectivamente. Por ejemplo la muestra AC-5T, quiere decir que fue sometida a tratamiento con ácido nítrico concentrado por 5 horas a temperatura de ebullición del agente oxidante (383 K).

Los procesos de funcionalización llevados a cabo con temperatura, han sido realizados mediante un sistema típico de reflujo. Transcurrido el tiempo de oxidación (1, 3 y 5 horas), los soportes estructurados nanocarbonosos fueron lavados con agua destilada, hasta que ésta tuviera pH 7. Una vez lavados, los soportes fueron secados en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Para las funcionalizaciones de los soportes realizadas a temperatura ambiente, fue empleado el montaje con el cual se depositó níquel en los monolitos cerámicos (figura 2.1).

#### 2.2.6 Nanofibras de Carbono Dopadas con Nitrógeno (N-CNF).

El crecimiento de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF) soportadas en monolitos cerámicos, ha sido realizado de manera similar al llevado a cabo para los monolitos recubiertos de nanofibras sin dopar (CNF). La etapa de crecimiento del material nanocarbonoso ha sido empleado etano y amoníaco puro, como gases fuentes de carbono y nitrógeno, respectivamente.

Las relaciones (volumétricas) de etano y amoníaco alimentadas al reactor ha sido variada entre 0-90 %  $\text{NH}_3$ , completando el balance con  $\text{C}_2\text{H}_6$ , con un caudal total de reacción de 100 mL/min. La temperatura de síntesis ha sido variada entre 823 y 1023 K. Las etapas de calentamiento, reducción y enfriamiento, han sido realizadas de igual manera a la mostrada en la sección

2.2.5.1.3. El diagrama del sistema experimental empleado, es igual al mostrado en la figura 2.3 para el caso de las nanofibras sin dopar (CNF). El porcentaje de carbón (nanofibras) crecidos en el material estructurado, ha sido determinado por diferencia de peso, antes y después de la etapa de crecimiento.

Adicionalmente, un estudio cinético del proceso de crecimiento de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), sobre un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (polvo) ha sido llevado a cabo. Dicho estudio, fue realizado mediante termobalanza, determinado el efecto de la temperatura, y la composición de los gases de alimentados (metano y amoníaco), en los parámetros cinéticos de la reacción.

El modo de operación en este caso, ha sido el mismo al reportado para la determinación de las condiciones optimas de crecimiento para nanofibras de carbono no dopadas (CNF). La cantidad de catalizador empleada para cada experimento ha sido de 200 mg aproximadamente.

## 2.2.7 Deposición de rutenio sobre nanofibras de carbono (CNF, CNF<sub>OX</sub> y N-CNF)

La deposición de rutenio en las nanofibras de carbono sintetizadas previamente, ha sido llevada a cabo en dos métodos de síntesis.

### 2.2.7.1 Impregnación Incipiente

Este es un método de preparación de catalizadores heterogéneos, el cual se basa en impregnar el soporte con un volumen de solución de la sal metálica, igual al volumen de poro del soporte catalítico, evitándose así la presencia de exceso de disolución en el mismo.

En esta deposición, el material o soporte catalítico ha sido triturado a un tamaño de partícula de 200  $\mu\text{m}$ . El precursor catalítico de rutenio ( $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{NO})$ ), la cantidad de sal pesada ha sido la necesaria para alcanzar la composición deseada de rutenio en el catalizador y disuelta en una mezcla etano/agua (4/1). Posteriormente, el catalizador se dejó secar a 298 K, en un sistema de rotación vertical (1 rpm/min). Finalmente se calcinó a 473 K por 2 horas y con una rampa de calentamiento de 1 K/min en un flujo de 100 mL/min de nitrógeno.

### **2.2.7.2 Impregnación por adsorción electrostática**

La deposición de rutenio sobre los soportes estructurados recubiertos de nanofibras de carbono, fue realizada por el método de adsorción electrostática, para la cual se empleó el precursor de rutenio nitrosil nitrato. El monolito se introduce de un tubo de ensayo (12 mm diámetro x 150 mm de alto), en el cual se pone en contacto con la disolución a impregnar por un tiempo de 24 horas. En este caso se preparó una solución de 10 mL de etanol/agua (4/1), que contenía una concentración de rutenio de 5% en peso (en relación a la masa total de alúmina). La velocidad de giro empelada en el sistema rotatorio ha sido de 10 rpm/min. Culminado el tiempo de impregnación, los monolitos son aclarados en agua destilada y finalmente secados a 298 K por 24 horas y calcinados en 473 K por 2 horas a 1 K/min, en un flujo de 100 mL/min de nitrógeno. Fue preciso tomar alícuota de las soluciones iniciales y finales en las que se llevó a cabo la impregnación, para determinar por diferencia el contenido de rutenio adsorbido en el soporte mediante análisis ICP-OES.

## 2.3 Caracterización de los catalizadores

La actividad de un catalizador y las propiedades de su superficie, dependen en mayor medida de su composición y estructura a nivel atómico. Por tanto es importante conocer y entender la estructura, forma, tamaño, así como defectos, entre otras características. En el presente trabajo, diferentes técnicas de caracterización han sido usadas, algunas capaces de aportar información acerca de la superficie, así como otras del interior “bulk” del sólido catalítico. Debido a que principalmente las reacciones catalíticas son llevadas a cabo en la superficie, es posible correlacionar la actividad del catalizador con la información estructural superficial obtenida a partir de los estudios de caracterización realizados.

En la actualidad muchas opciones se encuentran disponibles, capaces de poder obtener información acerca de las propiedades fisicoquímicas de un sólido. A continuación se mencionan y exponen de forma resumida las bases teóricas de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

### 2.3.1 Análisis textural. Adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno es un método usado comúnmente para la determinación de áreas superficiales de sólidos microporosos (< 2nm) o mesoporosos (2-50 nm). La técnica de adsorción de gases, se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido, con la finalidad de obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de estas isotermas empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y



desorción, permiten obtener información sobre la superficie específica, el diámetro de poro y el volumen de poro del sólido en cuestión.

Las medidas de adsorción y desorción de nitrógeno han sido llevadas a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C o 77 K), en un equipo Micromeritics ASAP 2020, siguiendo el método ASTM-4365. Previamente, las muestras (0.20-0.25 mg) fueron sometidas a un proceso de desgasificación a 473 K, durante 3 horas.

Las superficies específicas de los sólidos ha sido calculada mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) [7]. Este modelo se basa en las siguientes hipótesis:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

Estas suposiciones conducen a la siguiente ecuación matemática que describe el modelo BET:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P} \quad (2.2)$$

donde V es la cantidad de gas adsorbido a una presión P, P<sub>0</sub> es la presión de saturación, V<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa del adsorbato y C es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción. La distribución de tamaño de poro puede calcularse mediante el método B.J.H, el cual relaciona

la cantidad de adsorbato adquirido con el tamaño de poro llenado en un mismo paso. Mientras que el área y volumen microporoso pueden calcularse mediante el método de *t-plot* o curva *t*.

### 2.3.2 Técnicas de reacción a temperatura programada

El análisis mediante reacción a temperatura programada comprende un grupo variado de técnicas de caracterización, las cuales se basan en el seguimiento de la reacción (evolución del peso del sólido) entre el sólido de interés y una corriente gaseosa específica (oxidante, reductor, inerte, etc.).

#### **2.3.2.1 Análisis termogravimétrico en atmosfera oxidante. (TGA-aire)**

El análisis termogravimétrico en atmosfera oxidante de una muestra carbonosa, aporte información relacionada a la reactividad y resistencia a la oxidación, lo cual está relacionado con la grafitización de la estructura carbonosa.

Los análisis termogravimétrico realizados en este trabajo fueron realizados en atmosfera de aire (TGA-aire), los cuales fueron llevados a cabo en una termobalanza atmosférica Setaram Setsys Evolution. La cantidad de muestra utilizada ha sido entre 15-20 mg y la velocidad de calentamiento de 10 K/min, alcanzando una temperatura máxima de 1273 K.

#### **2.3.2.2 Desorción a temperatura programada. (TPD)**

El análisis mediante desorción a temperatura programada (TPD), ha sido realizado con la finalidad de determinar los tipos y concentración de grupos superficiales oxigenados presentes en la superficie del material carbonoso. La cuantificación de CO<sub>2</sub> y CO en la corriente de salida de los gases, aporta

información sobre los grupos funcionales oxigenados desorbidos del sólido a una temperatura específica [5-6].

El análisis de TPD fue llevado a cabo en un reactor vertical de cuarzo (6 mm de diámetro interno) dispuesto dentro un horno tubular provisto de control de temperatura. La cantidad de muestra empleada ha sido 200 mg, el rango de temperatura analizado ha sido entre 298 a 1273 K a una velocidad de 10 K/min, empleándose 50 mL/min de argón como gas de arrastre. La reacción fue monitoreada mediante un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum, modelo GSD301 02 OMNISTAR, previamente calibrado para las masas  $m/z$  28 y 44.

### **2.3.2.3 Reducción a temperatura programada. (TPR)**

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente o pulsos de  $H_2$  sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. El equipo usado fue un Micromeritics PulseChemisorb 2700 con detector de TCD. Las condiciones de análisis empleadas fueron 50 mL/min, 10%  $H_2/Ar$ , rampa de calentamiento de 10 K/min, 0.2-0.25 g de muestra. Se realizó un pretratamiento en  $N_2$  2 horas, a una temperatura de 523 K.

### **2.3.3 Técnicas de caracterización espectroscópicas (Raman y XPS).**

#### **2.3.3.1 Espectroscopia Raman**

Es una técnica de caracterización no destructiva, la cual es ampliamente usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y en especial muy útil para la caracterización de muestras carbonosas, debido a la información obtenida

sobre la cristalinidad del material. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimenten un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. El desplazamiento en energía da información sobre los modos del fonón en el sistema.

El espectro Raman de una muestra gráfica bien cristalizada, muestra una banda de absorción entre  $150\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda G, la cual caracteriza a los materiales gráficos con elevado orden cristalino. Adicionalmente, en muestras carbonosas poco grafitizadas, a parte de la banda G, una banda a  $1350\text{ cm}^{-1}$  denominada D es visible, la cual incrementa en intensidad a medida que incrementan los defectos en los planos basales, por tanto la relación de las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) aportará información del grado de desorden presente en la muestra carbonosa.

Los análisis Raman ha sido realizados en un equipo Micro-Raman confocal modelo Horiba Jobin Yvon HR800 UV, empleando un laser verde (532 nm) y un detector CCD.

### **2.3.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (**XPS** ó **ESCA** (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra menos  $\text{H}_2$  y He. Debido a que la

interacción entre los electrones con la materia es muy fuerte, las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas (1 KeV), por lo que solo los electrones emitidos o que han interactuado con la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. El fundamento teórico de la técnica, se basa en el efecto fotoeléctrico, según el cual, cuando se irradia una muestra con fotones de una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto la citada energía de ligadura. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido,  $10^{-16}$  s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE \quad (2.3)$$

Donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón al átomo,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por XPS.

Las medida de XPS han sido realizada en un espectrómetro fotoelectrónico de Rayos X ESCA+ (Omicron), con una fuente de Rayos X con ánodo doble (Al/Mg) y analizador hemisférico con detector multiplicador de electrones de 7 canales.

#### 2.3.4 Difracción de rayos X. (XRD)

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Debido a que las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los

cristales, que actúan como redes de difracción: difractando los rayos X de aquellos planos cristalinos que cumplan con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.4)$$

Por tanto las señales de difracción de un sólido, son la “*huella digital*” de su estructura cristalina. El equipo empleado para la realización de las medidas ha sido un Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo.

### 2.3.5 Técnicas de microscopía de electrones.

#### **2.3.5.1 Microscopía electrónica de barrido. (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

En un microscopio electrónico de barrido, se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Los modos de operación de este microscopio pueden ser: electrones secundarios, con el cual se puede obtener imágenes con una apariencia tridimensional de la muestra y el modo de electrones retrodispersados cuya intensidad depende del número atómico de los átomos con los que interacciona el haz de

electrones, por tanto este tipo de análisis puede aportar diferencias en composición química por diferencia de contraste.

El equipo empleado fue un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa, acoplado un detector EDX Röntec XFlash de Si (Li). La espectroscopía de energía dispersiva (EDX), es una técnica analítica utilizada en conjunto con el SEM. El EDX se usa para la caracterización química de un espécimen, utilizado en conjunto con el SEM para microanálisis composicional.

### **2.3.5.2 Microscopía electrónica de Transmisión (HRTEM/STEM-EELS)**

La microscopía electrónica de transmisión, es una técnica muy empleada en la determinación de las características de sólidos a niveles nanométricos e incluso atómicos. La elevada potencia del haz de electrones permite no solo que los electrones interactúen con el material en estudio, sino también que pueda ser atravesada (si es suficientemente fina), con lo cual permite obtener imágenes convencionales, de alta resolución, de campo oscuro, información sobre los planos cristalinos, composición química, entre otras.

El STEM es una variedad del microscopio electrónico, en el cual el haz de electrones puede ser concentrado y poder así realizar un barrido punto a punto de la muestra, con lo cual aumenta considerablemente la resolución espacial, permitiendo obtener un elevado contraste referente al número atómico o "Z". Adicionalmente, presenta grandes ventajas en cuanto se refiere al análisis químico. La espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS) que permite obtener información sobre la química de superficie de la muestra. En esta técnica, la muestra es bombardeada con un haz de electrones con la finalidad de medir la distribución de energía de los electrones reflejados, los

cuales contienen información correspondiente a las pérdidas discreteas y cuantizadas de energías, proveyendo información relacionada con su composición atómica, energías de enlace, estados de oxidación, propiedades electrónicas, entre otras [8].

El análisis mediante estas técnicas (HRTEM/STEM-EELS), han sido realizado en el Instituto de Nanociencia de Aragón, en un microscopio Tecnai F30, equipado con un cañón de 300 KeV, analizadores EDX/EELS y una resolución máxima de 1.5 Å.

#### 2.3.6 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. (ICP-OES)

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos que conforman la muestra dentro de un plasma excitándolos a un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y calcula la concentración de ese elemento, en particular, de la muestra.

El análisis fue llevado a cabo en el instituto en un espectrómetro de emisión atómica ICP Jobin Yvon 2000 de configuración radial, que permitió determinar la concentración de níquel y rutenio de los catalizadores preparados.

## 2.4 Test Catalíticos

Los test catalíticos de los sólidos sintetizados han sido llevados a cabo en dos sistemas diferentes, el primero en forma de catalizador estructurado, y el



segundo en forma de polvo en un reactor de lecho fijo, manteniendo la velocidad espacial ( $W/F_{\text{NH}_3}$ ) constante entre ambos sistemas.

La evolución de la reacción de descomposición de amoníaco ha sido seguida mediante el análisis de los gases de salida del reactor por medio de un cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 3000. La conversión calculada en base a los moles de amoníaco convertido tomando en consideración la variación de volumen debido al incremento molar de la reacción.



El sistema catalítico empleado para la medida de la actividad de los catalizadores estructurados, consistió en un reactor de flujo continuo de 12 mm de diámetro interno, dispuesto en un horno tubular con control de temperatura Eurotherm. Los catalizadores monolíticos de níquel o rutenio fueron colocados dentro del reactor y ajustado con cinta cerámica para evitar by-pass. La reacción de descomposición de amoníaco fue llevada a cabo luego de un periodo de reducción a 823 K por 1 hora, en una atmosfera de hidrógeno (100 mL/min  $\text{H}_2:\text{N}_2$  50:50). El caudal de amoníaco empleado ha sido variado de acuerdo a los experimento a fin de mantener la velocidad espacial constante. El flujo de los gases fue regulado mediante controladores "Bronkhorst". Los catalizadores fueron probados entre un rango de 573 a 973 K. Con la finalidad de asegurar repetitividad, un promedio de 3 ensayos en régimen isotérmico fueron realizados.

Para el caso de las pruebas catalíticas realizadas en forma de lecho fijo, se empleo un reactor con 6 mm de diámetro interno, dispuesto en un horno tubular vertical, empleando una masa de catalizador de 0.3 gramos aproximadamente

(dependiendo el caso). La figura 2.4 muestra la instalación de la planta donde fueron realizados los ensayos catalíticos.



Figura 2.4: Montaje experimental en donde fueron llevados a cabo los ensayos catalíticos.

## 2.5 Referencias

- [1] García-Bordejé E, Kvande I, Chen D, Rønning M. Synthesis of composite materials of carbon nanofibres and ceramic monoliths with uniform and tuneable nanofibre layer thickness. *Carbon*. 2007;45(9):1828-38.
- [2] Kundu S, Wang Y, Xia W, Muhler M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(43):16869-78.
- [3] Zhou J-H, Sui Z-J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y-C, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*. 2007;45(4):785-96.
- [4] Lakshminarayanan PV, Toghiani H, Pittman Jr CU. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*. 2004;42(12-13):2433-42.
- [5] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;46(12):4110-5.
- [6] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.
- [7] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938;60(2):309-19.
- [8] Sébilleau D. A basis-independent theory of EELS. *Surface Science*. 2001;482-485, Part 1(0):729-34.

### 3. CAPÍTULO III

---

## **Descomposición catalítica de amoníaco en catalizadores de Ni o Ru soportados sobre monolitos cerámicos recubiertos de alúmina.**

En éste capítulo se describe el efecto que tiene en la actividad catalítica las diferentes variables de operación, así como la influencia de la geometría del reactor en la actividad de los catalizadores basados en níquel. En él se verá como el catalizador estructurado permite alcanzar conversión total a menores temperaturas que las alcanzadas para el mismo catalizador dispuesto en forma de lecho fijo. Determinando el efecto de la temperatura de activación. Finalmente, se evaluará el efecto de la fase activa (Ni o Ru), así como el de la sal precursora de rutenio.

### 3.1 Introducción

Los mayores cambios y/o avances de la humanidad han sido impulsados por la necesidad intrínseca del hombre por mejorar su calidad de vida. No lejos de esta realidad, hoy en día la humanidad enfrenta un gran desafío. Detener el proceso de contaminación generado por las emisiones de gases de efecto invernadero, el cual es causante principal del sobrecalentamiento del planeta, y al mismo tiempo de encontrar un nuevo modelo energético eficiente capaz de permitir el desarrollo económico de las naciones.

Así como se expuso en capítulos anteriores, el hidrógeno es hoy por hoy un vector energético tremendamente atractivo para sustituir el modelo energético actual. El uso de hidrógeno, ya sea para la alimentación por ejemplo de un motor de combustión interna o para la alimentación de una celda de combustible, tiene como ventaja que los únicos subproductos de combustión (teniendo en cuenta que la energía es el principal) son vapor de agua y calor. Sin embargo, hay que considerar si las fuentes de producción de hidrógeno son realmente no contaminantes, como se ha mencionado anteriormente, el hidrógeno puede ser producido por diversas formas, la más común por reformado con vapor del gas natural, gasificación del carbón y en ambos casos se produce la emisión de gases de efecto invernadero. También puede ser producido por vías más ecológicas como la electrolisis del agua, fotoelectrólisis, procesos termoquímicos, entre otras.

Dentro de las desventajas del uso de hidrógeno como “carrier” de energía, destaca dos aspectos principales el relacionado con su almacenamiento y con el transporte [1]. Tanto desde el punto de vista económico y por aspectos de seguridad, el hidrógeno presenta importantes desafíos. Su baja densidad y bajo

punto de ebullición hacen que el almacenamiento, y por ende, su transporte involucre el uso de grandes cantidades de energía, lo cual hace del proceso en general poco atractivo. Aparte de los problemas de seguridad relacionados a los riesgos de explosión, el hidrógeno generado a partir de sustancias carbonosas (metanol, etano, gas natural, etc.) inevitablemente incluye trazas de dióxido o monóxido de carbono, que incluso a bajas concentraciones pueden ocasionar el envenenamiento de las celdas de combustible [2-3].

Más recientemente, la producción de hidrógeno mediante la descomposición catalítica de amoníaco ha venido tomado gran interés en la comunidad científica [3-7]. El amoníaco presenta un alto contenido en hidrógeno (17.8 % peso), y puede ser fácilmente almacenado en estado líquido a presiones relativamente bajas (8.6 bar). Adicionalmente, su uso no conlleva a la emisiones de  $\text{CO}_x$  ( $x=1,2$ ), y el amoníaco no convertido puede ser removido a concentraciones menores a las 200 ppb con el uso de absorbentes [8-11]. Además de ser un proceso económicamente más atractivo que algunos procesos como el reformado de metanol, el amoníaco es uno de los productos químicos con mayor producción a nivel mundial, por tanto las normativas asociadas a su producción, almacenamiento y transporte se encuentran bien desarrolladas.

La reacción de descomposición de amoníaco ha sido ampliamente estudiada en la década de los '90, para obtener más información acerca de los mecanismos de reacción propios de la reacción de síntesis [12-22]. Sin embargo, durante los últimos años, ha sido estudiada con el objetivo de obtener hidrógeno mediante su descomposición catalítica. Hoy en día, el catalizador comercialmente usado para la reacción de descomposición de

amoníaco es níquel soportado en alúmina, el cual es mecánica y térmicamente resistente. En la actualidad diferentes grupos de investigación han desarrollado y optimizado catalizadores para la obtención de hidrógeno libre de  $\text{CO}_x$  [2-3, 23]. Muchos han sido los metales empleados como fases activas en la reacción de descomposición de amoníaco, entre los cuales destacan Fe [24-26], Ni [27-30], Pt [2, 13, 31-34], Ru [5-6, 35-40], entre otros. Aunque no existe un consenso general sobre el uso de un promotor en específico, tanto el cesio (Cs) como el bario (Ba) y el potasio (K) han demostrado ser buenos promotores [37,41-43]. Adicionalmente, diferentes soportes han sido usados para incrementar la dispersión del metal activo. En teoría un soporte ideal debería poseer características como: (i) ser estable en condiciones de reacción, (ii) tener alta superficie específica, (iii) inerte químicamente, entre otras. Sin embargo, un soporte a menudo ejerce algunos efectos en la actividad catalítica de un sólido. Recientemente Yin y cols. [9, 39, 44], han demostrado que la actividad en la reacción de descomposición de amoníaco sobre catalizadores de rutenio era dependiente del soporte. Yin estudio la actividad de catalizadores de rutenio sobre nanotubos de carbono, óxidos de magnesio, titanio, alúmina, zirconio y en carbón activado, encontrando el siguiente orden en actividad  $\text{Ru/CNT} > \text{Ru/MgO} > \text{Ru/TiO}_2 \approx \text{Ru/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ru/ZrO}_2 > \text{Ru/AC}$ . A parte de la excelente dispersión mostrada por el catalizador soportado en nanotubos de carbono, Yin consideró que la conductividad del soporte podría estar jugando un papel importante en el desempeño del catalizador, la cual podría permitir una mejor transferencia electrónica entre el soporte y el metal, facilitando la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno de la superficie, cuyo paso es la etapa limitante de la reacción (este último aspecto se

encuentra detallado en capítulos posteriores). Por otra parte Choudhary y cols.[3], correlacionaron las propiedades acido-base de los soporte usados con la actividad catalítica expresada como TOF (turnover frequency), encontrando que los catalizadores soportados en sistemas fuertemente básicos presentaron mejores rendimientos que aquellos soportados en sistemas más ácidos. Otros investigadores también han relacionado la actividad catalítica de esta reacción con el tamaño de partícula, y específicamente con la densidad de sitios tipo  $B_5$  y se ha sugerido que el este tipo especial sitios puede ser responsable de la actividad específica de los catalizadores de Ru o Ni [45-46].

Los sitios tipo  $B_5$ , constan de tres átomos en una capa expuesta del cristal y dos átomos más en la capa inmediatamente encima [47]. La concentración de estos sitios depende por ende de los tamaños de las partículas. Jacobsen y cols. [48], simularon la reacción de síntesis de amoníaco mediante cálculos DFT encontrando que existe un tamaño de partícula óptimo el cual varía entre 3-4 nm. Zhang y cols. [49], por su parte expusieron que partículas de rutenio con tamaño próximo a 2.2 nm presentaban excelentes propiedades catalíticas. De igual forma García-García y cols. [50], observaron que el incremento de la actividad catalítica estaba también relacionado con la presencia de sitios  $B_5$ , los cuales a su vez mostraban un máximo de concentración entre tamaños de partículas de 3-5 nm.



### 3.2 Síntesis de los catalizadores

Este capítulo está enfocado en la reacción de descomposición de amoníaco sobre catalizadores de níquel y de rutenio, soportados en monolitos cerámicos de cordierita recubiertos de alúmina. De forma general, la nomenclatura empleada para mencionar los catalizadores preparados en esta sección será X/Al/M, donde “X” es la fase activa (Ni o Ru), “Al” es alúmina (empleada para recubrir el monolito de cordierita) y “M” hace referencia precisamente al soporte estructurado, “Monolito”. Todas las deposiciones de fase activa fueron llevadas a cabo mediante el método de adsorción electrostática descrito en “*Metodología Experimental*”.

En él, se compara el efecto de las distintas disposiciones geométricas del catalizador basado en níquel (catalizador estructurado vs lecho fijo). Para ello se sintetizó un catalizador de níquel soportado en un monolito cerámico recubierto de alúmina (Ni/Al/M). Adicionalmente, el mismo fue triturado y tamizado a un tamaño menor de 200  $\mu\text{m}$  y dispuesto nuevamente en el mismo sistema de reacción en forma de lecho fijo (Ni/Al/M-triturado; 15 mm  $\varnothing$  interno), alcanzando una altura de 15 mm. Este nuevo sistema catalítico fue probado bajo las mismas condiciones del catalizador estructurado, con la finalidad de determinar el efecto de la configuración geométrica del catalizador en la actividad mostrada por dicho sistema.

Adicionalmente, un segundo catalizador de níquel fue preparado empleando como soporte el mismo sol-gel de alúmina empleada para recubrir los monolitos cerámicos (Ni/Al  $d_p < 200\mu\text{m}$ ). La deposición de níquel fue llevada a cabo mediante adsorción electrostática, empleando la misma disolución de

níquel utilizada para la síntesis del catalizador de níquel soportado en el monolito cerámico. Este catalizador también fue probado en forma de lecho fijo. La cantidad de catalizador (Ni/Al) dispuesto en el reactor fue la misma que la empleada por el catalizador estructurado de níquel en alúmina (Ni/Al/M). Para mantener la misma altura del lecho que en el caso del catalizador monolítico de níquel triturado (15 mm), las partículas de Ni/Al fueron mezcladas con carburo de silicio (SiC) el cual es buen conductor térmico e inerte. Tanto la cantidad de alúmina como la altura del lecho de los catalizadores estudiados ha sido la misma en todos los experimentos. Todos y cada uno de los métodos de síntesis de todos los catalizadores estudiados, son descritos detalladamente en el capítulo “*Metodología Experimental*”.

Durante el desarrollo de este capítulo, diferentes variables de estudios fueron modificadas tales como: fase activa, temperatura de reducción, geometría del catalizador, velocidad espacial, entre otras.

### **3.3 Técnicas de caracterización**

Todos los catalizadores estudiados en este capítulo fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas tales como Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM/STEM), Difracción de Rayos-X (DRX), área superficial (BET), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para conocer las condiciones de análisis de cada uno de las técnicas de caracterización empleadas, así como el sistema de reacción donde fueron

llevados a cabo los test catalíticos y las condiciones de los mismos, ver el capítulo “*Metodología Experimental*”.

### **3.4 Resultados y Discusión**

3.4.1 Caracterización de los catalizadores basados en Níquel soportados en monolitos cerámicos.

#### **3.4.1.1 Análisis Textural. Adsorción de nitrógeno. (BET)**

La figura 3.1 muestra las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno del catalizador de níquel depositado en el monolito recubierto de alúmina (Ni/Al/M), así como el catalizador de níquel no estructurado (Ni/Al). A modo comparativo se muestra junto a estas, la isoterma de adsorción del monolito recubierto de alúmina, antes de la deposición del níquel. Insertada dentro de la figura 3.1, se muestra la distribución de poros de los catalizadores en cuestión, se puede observar que la distribución de poro de la alúmina no cambia luego de la deposición de níquel. Adicionalmente, la superficie específica (BET) y volumen de poro incrementa de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$  en la alúmina depositada sobre el monolito a  $258 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$  luego de la deposición del níquel. Esto permite inducir que el níquel podría estar depositado uniformemente sobre la superficie de la alúmina como pequeños cristalitas, decorando los poros de la alúmina o embebidos en la matriz. El contenido de alúmina depositado por washcoating fue de 10% del peso del monolito y con una desviación en la repetitividad de la preparación, menor al 5%.

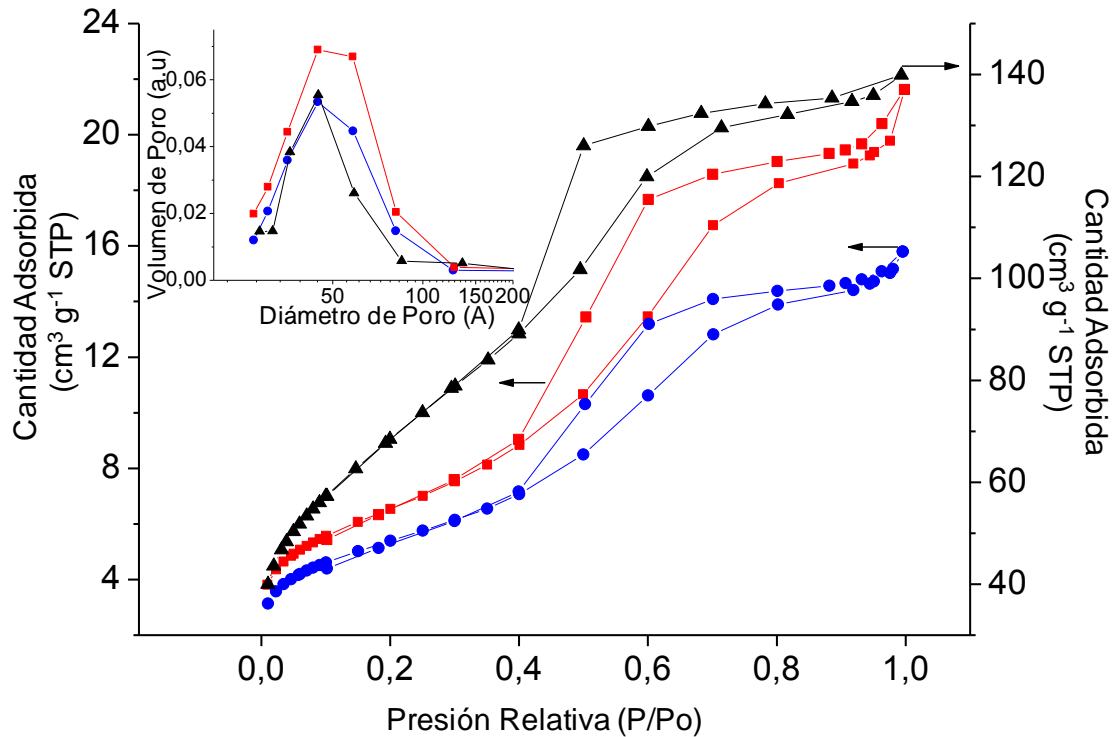


Figura 3.1: Isotherma de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  y distribución de tamaño de poro de los catalizadores de níquel sintetizados: (■) Ni/Al/M; (▲) Ni/Al y (●) Al/M (blanco).

La tabla 3.1 muestra a modo comparativo las propiedades texturales del catalizador estructurado de níquel (Ni/Al/M) y del catalizador de níquel no estructurado (Ni/Al). Ambos muestran valores de área y volumen de poros similares. Sin embargo, las medidas de volumen de poro determinadas mediante el método BJH con la isoterma de adsorción, muestra que el catalizador no estructurado (Ni/Al) presenta aproximadamente un tamaño de poro medio de 1 nm menor al obtenido al del catalizador estructurado (Ni/Al/M). Este hecho puede explicarse atendiendo al encogimiento de los poros durante la calcinación. En el caso de la alúmina soportada, este encogimiento pudiera estar impedido por la interacción con el soporte.

Tabla 3.1: Comparación de las propiedades texturales y tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro <sup>a</sup> (nm)	Contenido de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (% peso) <sup>c</sup>	Tamaño de partícula de Ni <sup>b</sup> (nm)	Dispersión (%)
Ni/Al/M	258	0.36	4.5	15.0	6	17
Ni/Al	246	0.21	3.6	3.3	6.5	15

a Calculado a partir de la distribución de tamaño de poro por el método BJH.

b Calculado a partir de las imágenes de TEM, usando la ec.3.1. La dispersión fue obtenida a partir del tamaño promedio de partícula.

c Calculado mediante análisis químico (ICP-OES).

La tabla 3.1 también muestra la relación de níquel en alúmina depositado en ambos catalizadores. Se puede observar que el contenido de níquel es mayor para el catalizador de níquel estructurado (Ni/Al/M), que para el catalizador “no estructurado” (Ni/Al), siendo el método de preparación el mismo en ambos casos (adsorción electrostática). Es posible que el menor tamaño de poro y la presencia de caminos difusionales más largos en el catalizador no estructurado ( $d_p \approx 200 \mu\text{m}$ ), en comparación con el catalizador estructurado, en el cual el grosor de la capa de alúmina es de aproximadamente unas  $2\mu\text{m}$ , dificulten la adsorción de la fase activa sobre el soporte.

#### 3.4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido. (SEM-EDX)

La figura 3.2.a, muestra una fotografía típica de un monolito de cordierita tras la etapa de deposición de alúmina y níquel respectivamente. Se puede observar que la tras la deposición de níquel, el monolito presenta una coloración verde y uniforme a lo largo de los canales del mismo, característico de especies tipo  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , indicando así una homogénea deposición del níquel. La figura 3.2.b, muestra un perfil de composición mediante SEM-EDX de un canal interno y otro externo del monolito luego de depositar níquel. Se puede observar que

tanto el perfil de níquel del canal interno así como el de la pared más exterior del monolito son bastantes similares, corroborando que la deposición del metal ha sido homogénea tanto longitudinal como radialmente. Imágenes SEM del recubrimiento de alúmina en el soporte estructurado han sido recogidas en el anexo III, figura A.3.1.

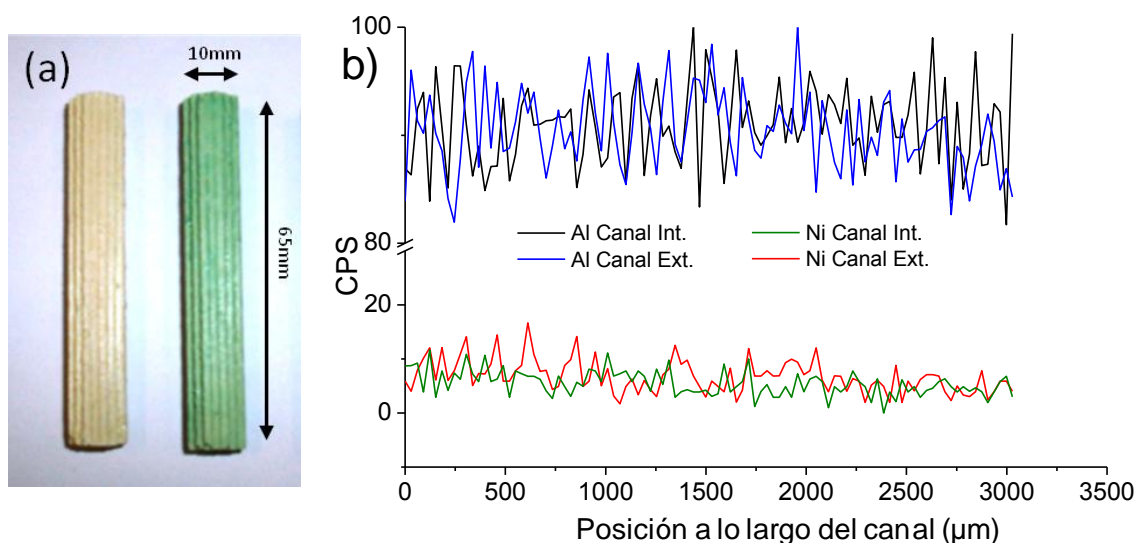


Figura 3.2: (a) Fotografía de catalizador estructurado antes y después de depositar níquel; (b) Perfil de níquel y aluminio mediante SEM-EDX.

### 3.4.1.3 Análisis Químico. (ICP-OES) y Difracción de Rayos-X. (DRX)

Los resultados de la caracterización mediante ICP mostraron que el contenido de níquel soportado por peso de alúmina incorporada en el catalizador estructurado (Ni/Al/M) fue de un 15%, mientras que en el catalizador no estructurado (Ni/Al) un 3%, con una desviación no mayor en ambos casos del 5%,

La figura 3.3.a-b, muestra los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de níquel luego de reacción. El patrón de difracción (a) corresponde al catalizador de níquel no estructurado (Ni/Al), en el cual se pueden distinguir tres picos más intenso a  $2\theta = 36^\circ$ ;  $46^\circ$  y  $67^\circ$  correspondiente

a  $\gamma$ -alúmina; mientras que la figura (b) muestra el patrón de difracción del catalizador de níquel soportado en cordierita (Ni/Al/M), en el cual se pueden observar picos de difracción bien definidos los cuales coinciden perfectamente con los picos de difracción del soporte cerámico. Nótese, que en ambos casos no se observan picos correspondientes a níquel lo cual pudiera ser atribuido a una alta dispersión o debido al enmascaramiento de la señal por parte de las señales del soporte. Mustard y cols. [51], estudiaron por difracción de rayos X catalizadores de níquel soportados en alúmina, encontrando que aquellos preparados con cargas de metales entre 1 y 3 % mostraban poca o casi ninguna señal por difracción de rayos X, debido al enmascaramiento de las señales por parte del soporte.

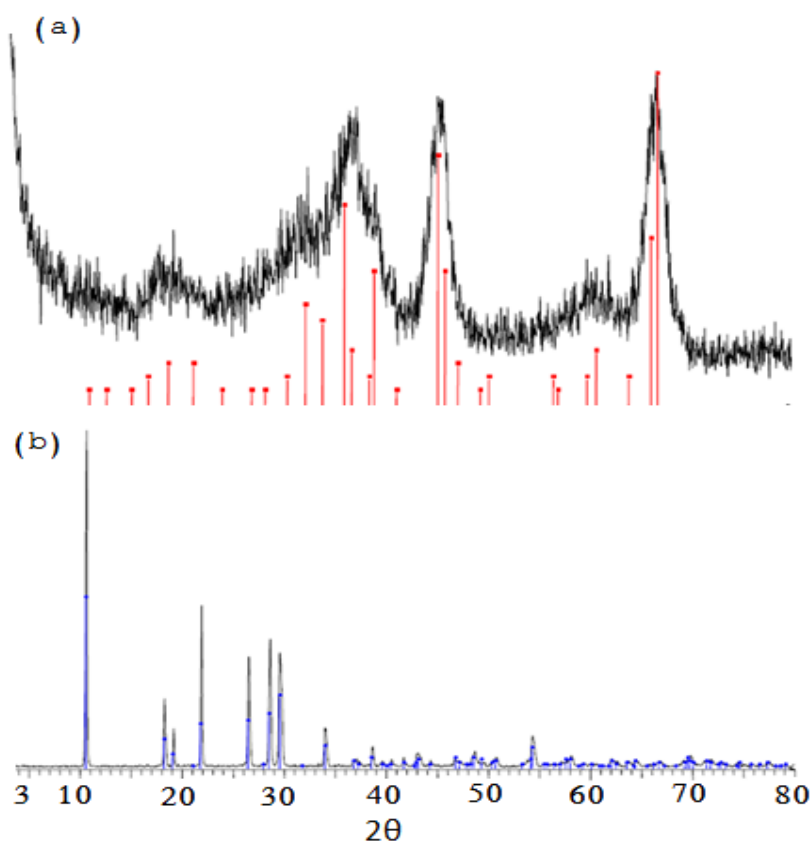


Figura 3.3: Espectro de Difracción de Rayos X (a) Ni/A; (b) Ni/Al/M. Las líneas rojas y azules corresponden a los patrones de DRX de la  $\delta$ -alúmina (JCPDS-16-0394) y de la cordierita (JCPDS-84-1219) respectivamente empleados como referencia.

### 3.4.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)

La figura 3.4 muestra imágenes representativas de TEM de los catalizadores luego de reacción. El tamaño medio de partícula y la dispersión han sido estimados empleando las siguientes ecuaciones reportadas en la bibliografía [52-53].

$$d_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum d_i} \quad (3.1)$$

$$(\%)D_{NiRu} = \frac{1}{d_n} \quad (3.2)$$

donde  $d_n$  es el tamaño medio de partícula,  $n_i$  y  $d_i$ , es el número de partículas con diámetro  $d_i$ , medidos por TEM, siendo D la dispersión.

La figura 3.4 (a) y (b) son imágenes del catalizador de níquel estructurado (Ni/Al/M), mientras que la (c) y (d) son del catalizador de níquel no estructurado (Ni/Al). Mediante análisis de EDX realizado a la muestra de la figura 3.4.(a) se pudo corroborar la presencia de cordierita, sobre la cual se encontraba depositada alúmina y pequeñas partículas más oscuras identificadas como níquel. Para el caso del catalizador de Ni/Al, también se pudo observar la presencia de partículas de níquel. Un análisis estadístico comprendido de un universo de 300 partículas permitió calcular el tamaño medio de partícula para ambos catalizadores, cuyas distribución de tamaño puede observarse como imagen adjuntas en las figuras 3.4.a y 3.4.c. Los tamaños medio de partículas obtenidas son del orden 5.5 y 6 nanómetros, para Ni/Al/M y Ni/Al respectivamente.

En las figuras 3.4.b y 3.4.d se puede observar a mayor resolución un detalle de las partículas de níquel de los catalizadores. Para el catalizador estructurado



(Ni/Al/M), figura 3.4.b, se puede distinguir una delgada capa que recubre las partículas de níquel, lo cual se presume que sea óxido formado durante la exposición del catalizador a la atmósfera. Sin embargo, para el caso del catalizador no estructurado (Ni/Al) figura 3.4.d, se observa que el recubrimiento que rodea la partícula de níquel se asemeja más a la morfología del soporte o matriz de la alúmina. Shen y cols. [54], destacan que el recubrimiento o decorado del metal por una delgada capa de soporte, puede en algunos casos estar asociado a fuertes interacciones metal-soporte (“Strong Metal-Support Interactions”) siendo los sistemas níquel/alúmina con una baja carga de metal un ejemplo característico de estos sistemas.

En cuanto a la dispersión se refiere, ambos catalizadores presentan valores muy próximos (15% y 17%, tabla 3.1). Valores similares de dispersión para catalizadores de níquel han sido obtenidos previamente por Li y cols. [28], demostrando propiedades catalíticas interesantes y acotando que dispersiones mayores a éstas, podrían incurrir en una disminución de la densidad de sitios  $\text{B}_5$ .

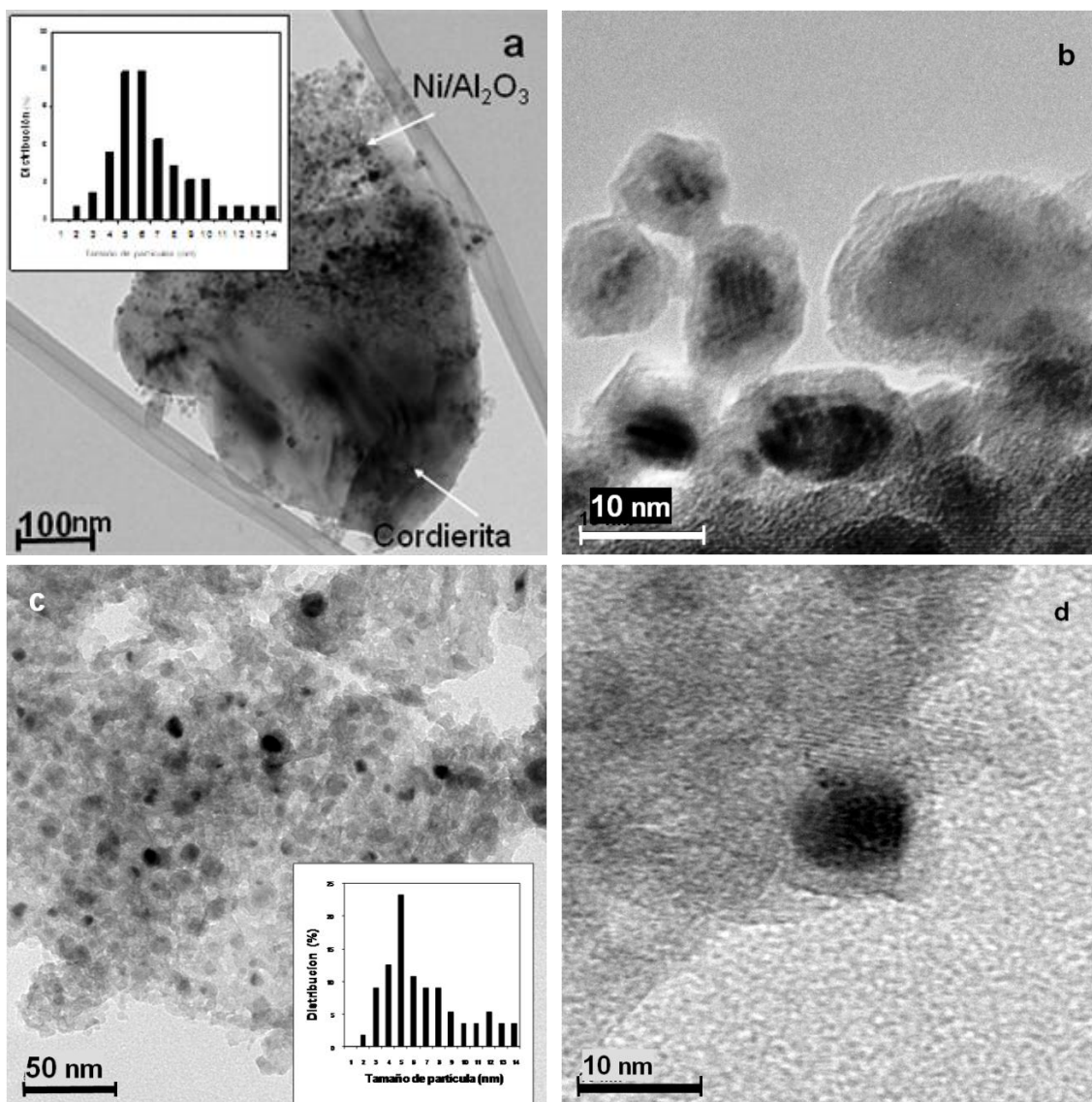


Figura 3.4: Imágenes TEM y Distribución de tamaño de partícula de los catalizadores de níquel luego de reacción. (a y b) Imagen TEM de Ni/Al/M. (c y d) Imagen TEM del catalizador Ni/Al no estructurado.

#### 3.4.1.5 Reducción a Temperatura Programada. (TPR- $\text{H}_2$ )

La figura 3.5 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR), del catalizador de níquel soportado en cordierita (Ni/Al/M), así como del catalizador de níquel no estructurado (Ni/Al). En la figura 3.5.a, se presenta los perfiles de reducción del catalizador estructurado de níquel antes de reacción “fresco” y luego de reacción “usado”, comparado a su vez con el soporte sin catalizador (Al/M, “blanco”). Scheffer y cols. [55], identificaron diferentes

especie de níquel en catalizadores soportados en alúmina, basados en la temperatura a la cual las especies oxídicas se reducían: (i) hasta 600 K, asociado a la reducción de especies tipo “bulk” o máscas; (ii) entre 600 y 1000 K, la reducción de especies dispersas de níquel con interacción con el soporte; (iii) desde 1000 a 1273 K o más, la reducción de especies tipo aluminatos.

Se puede observar, que en la figura 3.5.a el catalizador antes de reacción “fresco”, presenta un pico ancho de consumo de hidrógeno entre los 600 y 850 K. Esto es indicativo de especies de níquel dispersas en el soporte interaccionando con sitios de la alúmina con diferente fuerza. Yin y cols. [56], propusieron que centros de aluminio coordinados tetraédricamente presentaban fuerte interacción con níquel. Adicionalmente también se puede observar un segundo pico de reducción a 1000 K aproximadamente. La principal característica del catalizador estructurado (Ni/Al/M) luego de reacción “usado”, es la aparición de un pico bien definido a 473 K. Picos de reducción a temperaturas inferiores de 600 K han sido identificados por otros autores como a especies de óxidos de níquel decorando el soporte [57], o debido a la formación de delgadas superficies oxidadas tras ser pasivadas las muestras [58]. Tras un periodo de reducción (activación del catalizador, 723 K), así como de reacción de descomposición de amoníaco (atmosfera reductora) a alta temperatura 973 K, el catalizador “usado” presenta un pico de reducción a 1000 K prácticamente invariable en comparación al catalizador “fresco”. Este hecho indica la presencia de especies de níquel interaccionando fuertemente con el soporte. Para el caso del catalizador de níquel no soportado (Ni/Al), (Figura 3.5.b) tanto “fresco” como “usado” solamente se observa la presencia de especies reducibles a 1000 K, es decir, con fuerte interacción con el soporte.

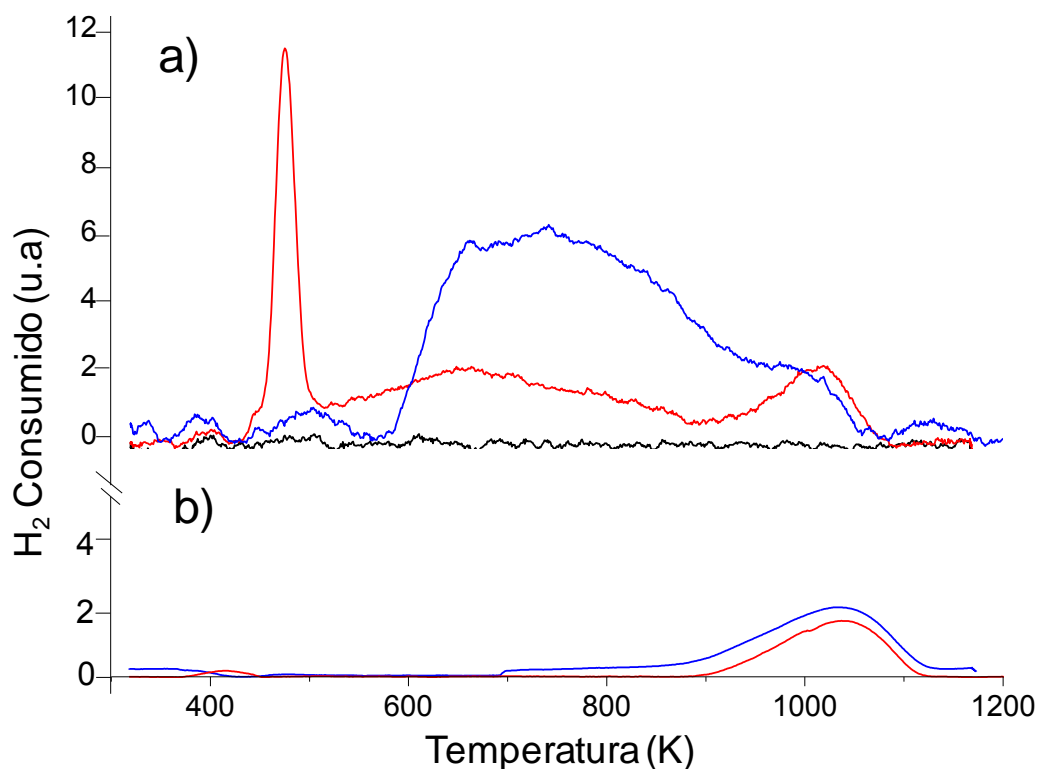


Figura 3.5: Perfiles de reducción de los catalizadores de níquel: (a) Ni/Al/M: Cat. Fresco (L. Azul); Cat. Usado (L. Roja). (b) Ni/Al: Cat. Fresco (L. Azul); Cat. Usado (L. Roja). La línea negra corresponde al soporte de alúmina M/Al “blanco”.

#### 3.4.1.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. (XPS)

Con la finalidad de descartar la presencia de posibles aluminatos de níquel y de determinar con más detalle la composición superficial de los catalizadores, se realizaron análisis mediante XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X). La figura 3.6 muestra el espectro de fotoelectrónico de rayos X del nivel 2p del níquel, en el catalizador estructurado antes y después de reacción, “fresco” y “usado”, respectivamente. Por tanto, si asumimos la presencia de especies tipo aluminatos de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), un hombro a 857,2 eV [59], asociado a la interacción Al-Ni, debería ser visible. Por el contrario, el catalizador “fresco” presenta un solo pico a 856,2 eV, característico del nivel Ni 2p<sub>3/2</sub> de especies  $\text{Ni}^{2+}$  [60-61]. Sin embargo, el análisis mediante XPS del catalizador luego de reacción “usado” muestra un segundo pico ubicado a menor energía de enlace

853,7 eV asociado a especies metálicas de  $\text{Ni}^0$  [61]. Adicionalmente, para ambos catalizadores puede ser visible un pico a 861,9 eV, correspondiente a un satélite o shake-up, característico de la señal del  $\text{Ni}^{2+}$ .

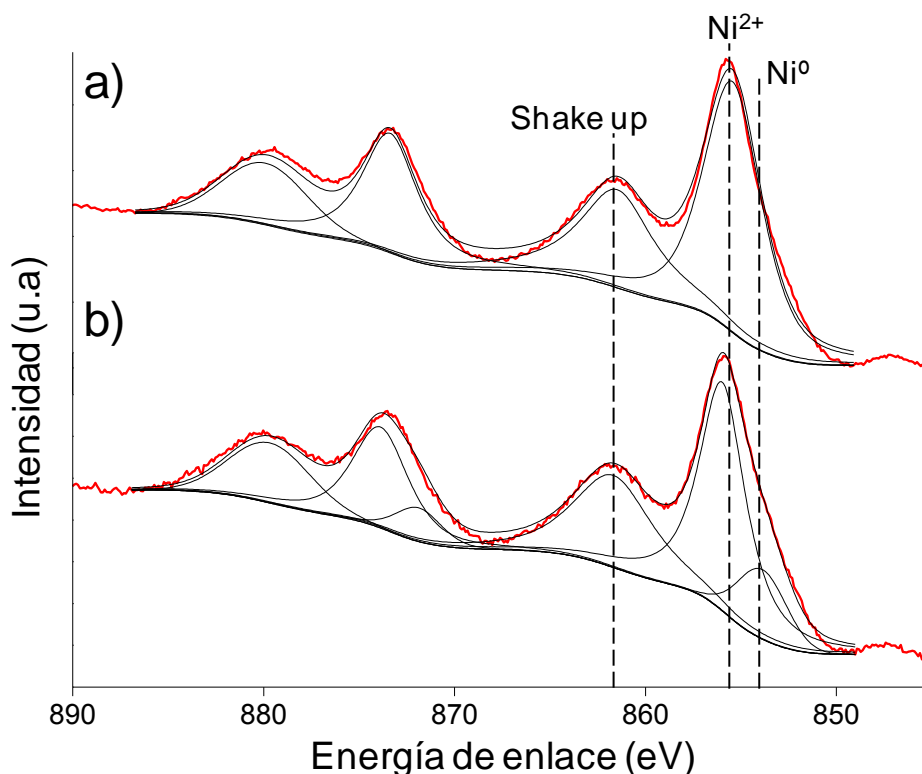


Figura 3.6: Espectro fotoelectrónico de rayos-X de la región del Ni 2p Ni/Al/M. (a) Cat. Fresco; (b) Cat. Usado.

A modo de comparación en la tabla 3.2 se muestra los resultados de la cuantificación mediante TPR y XPS de ambos catalizadores. En el caso del catalizador “fresco” la relación  $\text{O}/\text{Ni}_{\text{total}}$  determinada por TPR es aproximadamente igual a 1,0. Asumiendo que todo el níquel está presente como  $\text{NiO}$ , la presencia de  $\text{Ni}^0$  en este catalizador es despreciable. Esto es corroborado por XPS, en el cual no se observa ningún pico en el rango de 852.8-853.8 eV asociado con especies de  $\text{Ni}^0$ . En el caso del catalizador luego de reacción “usado”, el grado de reducción calculado por TPR fue de 29%, el cual es considerablemente mayor al reportado por XPS (8%). Esta diferencia

puede ser asociada a que el XPS es una técnica superficial, donde solo los primeros < 10 nm de las capas más externas son analizadas. Adicionalmente, se puede observar que la relación Ni/Al determinada por XPS son prácticamente iguales para el catalizador “usado” como para el catalizador “fresco”, lo cual descarta procesos de sinterización durante la reacción.

Tabla 3.2: Relación atómica derivada a partir de los análisis de TPR y XPS (picos Ni 2p<sub>3/2</sub> y Al 2p).

Catalizador	TPR (%)		XPS (%at.)		
	O/Ni <sup>a</sup> <sub>total</sub>	Ni <sup>0</sup> /Ni <sub>total</sub>	Ni <sup>0</sup> /Ni <sub>total</sub>	Ni <sup>2+</sup> /Ni <sub>total</sub>	Ni/Al
Ni/Al/M “Fresco”	1	0	0	1	23
Ni/Al/M “Usado”	71	29	8	92	20

#### 3.4.2 Influencia de las condiciones experimentales y de la configuración del catalizador en la descomposición de NH<sub>3</sub>.

Empleando el software HSC Chemistry-autotech hemos calculado la conversión predicha por el equilibrio termodinámico para amoníaco puro (ver Anexo III, Figura A.3.2), mostrando que la conversión de equilibrio es de un 99.99% a 650 K. Debido a que en los test catalíticos que mostraremos a lo largo de este capítulo la temperatura de operación es siempre superior de 650 K, la reacción inversa (formación de NH<sub>3</sub> a partir de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) puede ser despreciada. La figura 3.7 muestra la dependencia de la conversión con relación a la concentración de amoníaco en la alimentación. Se puede observar como las curvas se desplazan hacia mayores temperaturas a medida que incrementa la concentración de NH<sub>3</sub>, haciendo la brecha entre las curvas más pequeñas. El hecho de poder alcanzar conversiones significativamente altas

empleando concentraciones bajas de  $\text{NH}_3$ , hace que estos catalizadores estructurados puedan ser empleados no solo para producir  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{NH}_3$ , sino también remover trazas de amoníaco. Algunos autores han referido el desplazamiento de la conversión hacia mayores temperaturas con el incremento de la concentración, a causa del efecto inhibitor de los productos de reacción [62].

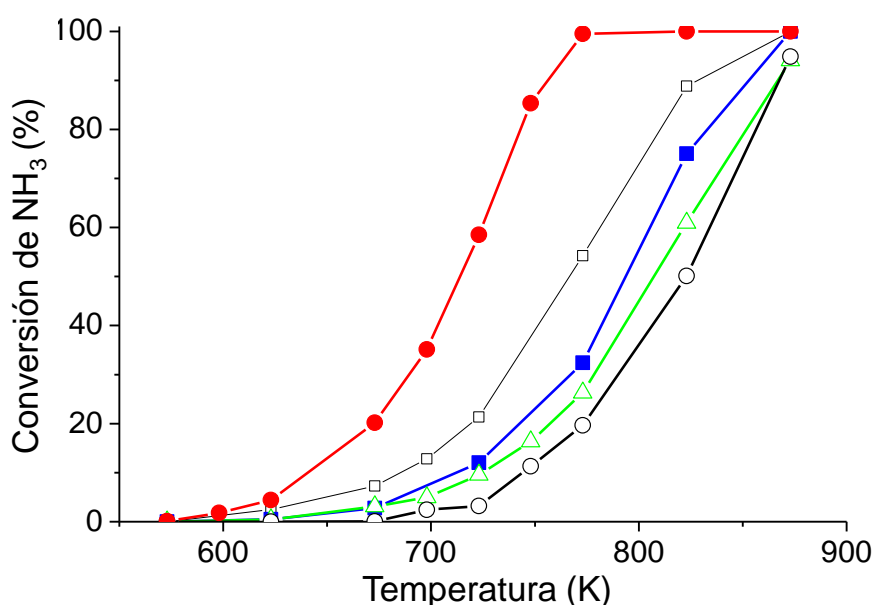


Figura 3.7: Perfil de conversión de  $\text{NH}_3$  del catalizador estructurado  $\text{Ni}/\text{Al}/\text{M}$ , empleando un caudal de  $100\text{ mL}/\text{min}$  y diferentes composiciones de amoníaco: (●) 5%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ ; (□) 25%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ ; (■) 50%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ ; (△) 75%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  y (○) 100%  $\text{NH}_3$ .

### 3.4.3 Efecto de Inhibidor de los productos de reacción.

Con la finalidad de determinar el efecto de éstos ( $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ ) en la actividad catalítica, una serie de experimentos han sido realizados empleando el catalizador de níquel estructurado ( $\text{Ni}/\text{Al}/\text{M}$ ). Cuatro corrientes diferentes de gases fueron alimentados al reactor manteniendo la misma velocidad espacial de  $38000\text{ cm}^3\text{ h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El primer experimento (i), fue llevado a cabo empleando 5%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ . El segundo experimento (ii), consistió en 5%  $\text{NH}_3$

diluido en una mezcla estequiométrica de productos de reacción (3:1  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ), es decir, 71.25%  $\text{H}_2$ , 23.75%  $\text{N}_2$ . El tercer experimento (iii), la alimentación estaba compuesto por 5%  $\text{NH}_3$ , 71.25%  $\text{H}_2$  y 23.75% Ar para completar la mezcla. Finalmente la última mezcla (iv), consistió de 5%  $\text{NH}_3$ , 71.25%  $\text{N}_2$  y 23.75% Ar. La figura 3.8 muestra los perfiles de conversión de las cuatro corrientes de gas alimentadas al reactor estructurado. Se puede observar que los perfiles de conversión para el  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  (i) y  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{Ar}$  (iv) son prácticamente idénticos. Lo mismo ocurre para los perfiles de conversión de  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2$  (ii) y  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$  (iii). Sin embargo, estas curvas se desplazan hacia mayores temperaturas con respecto a las composiciones anteriores (i y vi), las cuales no tenían hidrógeno en la alimentación. Nótese que tanto el experimento (ii) y el experimento (iv), contenían proporciones similares de  $\text{H}_2$ , por tanto el efecto inhibitor del hidrógeno (desplazamiento de la conversión hacia mayores temperaturas) es el mismo. Por el contrario, se puede resumir que el nitrógeno no presenta efecto inhibitor en la reacción de descomposición de amoníaco, este efecto ha sido también reportado por otros autores [21, 63]. Por tanto, la inhibición por el  $\text{H}_2$  pudiera ser explicada mediante efectos competitivos entre el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{H}_2$  por los mismo centros activos. La inhibición del hidrógeno ha sido confirmada anteriormente mediante análisis cinéticos [30, 64]. Teniendo en cuenta el efecto inhibitor del hidrógeno, la velocidad de reacción de descomposición de amoníaco puede escribirse de forma general como sigue a continuación:

$$(-r_{\text{NH}_3}) = k \cdot p\text{NH}_3^\alpha \cdot p\text{H}_2^\beta \quad (3.3)$$

Donde  $\alpha > 0$  y  $\beta < 0$ . Esta expresión sugiere que el uso de pasos intermedios para eliminar el  $\text{H}_2$ , o el uso de reactores de membranas selectivas de



hidrógeno, pudiera ser beneficioso en la reducción del efecto de inhibición causado por el hidrógeno, y por tanto incrementando la conversión. El uso de reactores de membrana también ha sido reportado para la descomposición de  $\text{NH}_3$  diluido [40, 65], o concentrado [66].

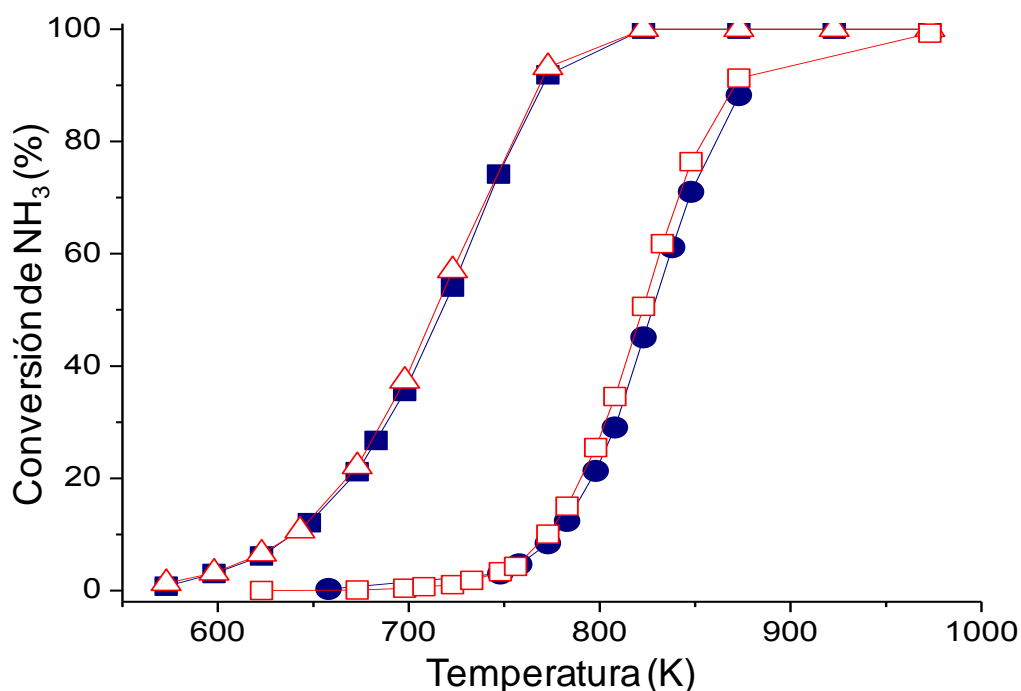


Figura 3.8: Perfiles de conversión de  $\text{NH}_3$  para diferentes composiciones de amoníaco alimentado: (■) 5%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ ; (●) 5%  $\text{NH}_3/71.25\% \text{H}_2/23.75\% \text{N}_2$ ; (△) 5%  $\text{NH}_3/71.25\% \text{N}_2/23.75\% \text{Ar}$ ; (□) 5%  $\text{NH}_3/71.25\% \text{H}_2/23.75\% \text{Ar}$ .

#### 3.4.4 Efecto de la configuración geométrica del catalizador en la actividad catalítica.

Con la finalidad de determinar la influencia de la configuración geométrica del reactor en la actividad catalítica, tres catalizadores y dos configuraciones diferentes fueron analizadas (catalizador estructurado vs lecho fijo). La primera de ellas constó del catalizador estructurado de níquel ( $\text{Ni}/\text{Al}/\text{M}$ ). El segundo sistema catalítico estudiado fue tipo lecho fijo, para el cual se trituró y tamizó a un tamaño de  $200 \mu\text{m}$  el catalizador estructurado de níquel del experimento anterior. Para este caso denotaremos este sistema con la palabra (*triturado*). El

tercer experimento consistió en un catalizador de lecho fijo de partículas de Ni/Al diluido con SiC, como se explicó anteriormente. Los tres sistemas fueron probados bajo dos condiciones diferentes, la primera empleando amoníaco anhidro ( $100\%\text{NH}_3$ ), mientras que el segundo utilizó 5% de amoníaco diluido en argón, manteniendo la velocidad espacial en  $38000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$ . La figura 3.9.a, muestra los resultados empleando 5%  $\text{NH}_3$ , mientras que la figura 3.9.b muestra los obtenidos utilizando 100%  $\text{NH}_3$ .

Se puede observar como las curvas se desplazan 100 K menos al pasar de amoníaco concentrado a diluido. La mayor conversión mostrada cuando es alimentado amoníaco diluido pudiera estar relacionada con el efecto inhibitor, producido por la competencia entre el  $\text{H}_2$  y el  $\text{NH}_3$  por los sitios activos. Para un valor de conversión específico, la presión parcial de  $\text{H}_2$  dentro del monolito es menor cuanto más baja es la concentración de amoníaco que es alimentada, conllevando a un menor efecto inhibitor y consecuentemente una mayor actividad para una misma temperatura de reacción.

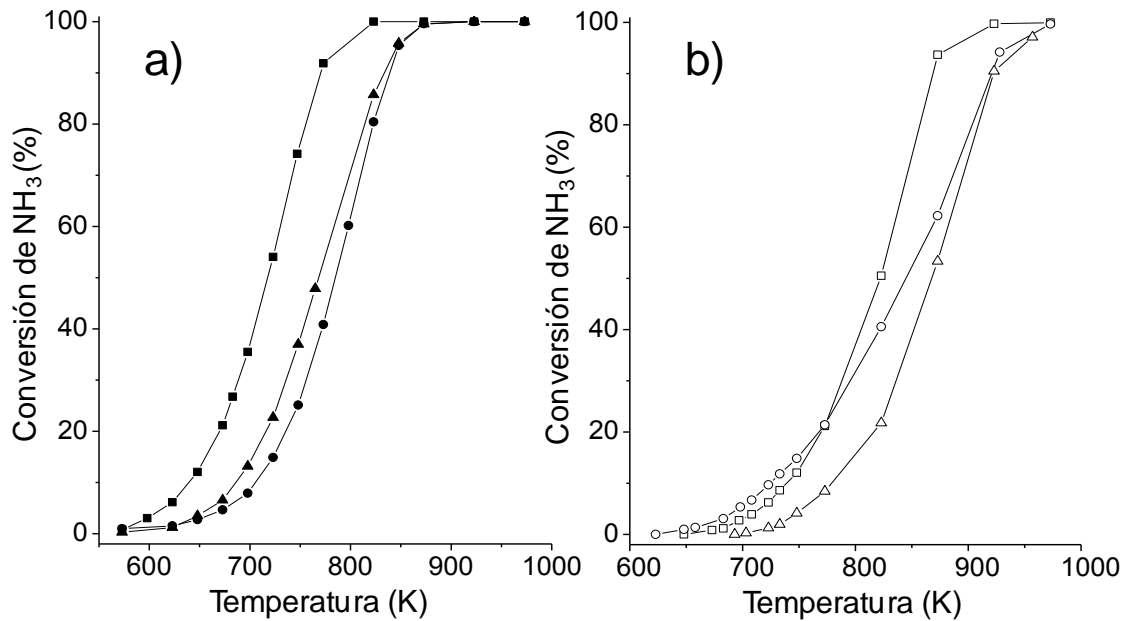


Figura 3.9: Perfiles de conversión de  $\text{NH}_3$  para diferentes configuraciones del catalizador y concentración de amoníaco. (a) 5%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ :  $\blacksquare$ - Ni/Al/M;  $\blacktriangle$ - Ni/Al/M-triturado;  $\bullet$ - Ni/Al no-estructurado. (b) 100%  $\text{NH}_3$ :  $\square$ - Ni/Al/M;  $\triangle$ - Ni/Al/M-triturado;  $\circ$ - Ni/Al no-estructurado.

Nótese que el comportamiento del catalizador estructurado excede al de ambos catalizadores en lecho fijo, sin tener en cuenta la concentración de amoníaco alimentado, alcanzado conversiones completas entre 50 a 100 K menos que los catalizadores en lecho fijo. En cuanto a los catalizadores de lecho fijo se refiere, se puede observar que ambos catalizadores alcanzan conversiones completas a temperatura similares. Sin embargo, a temperaturas más bajas el comportamiento de los catalizadores depende de la concentración de amoníaco alimentado. Para bajas concentraciones de amoníaco, el catalizador monolítico triturado supera el catalizador no estructurado, pero a altas concentraciones de amoníaco el comportamiento es justo el contrario.

El mejor comportamiento del catalizador estructurado en comparación con los catalizadores de lecho fijo, pudiera ser explicado atendiendo a las ventajas intrínsecas de los reactores estructurados como, mejor distribución de flujo lo cual asegura la ausencia de volúmenes muertos y/o zonas de by-pass.

Adicionalmente, la mayor uniformidad de flujo pudiera incrementar la remoción de los productos de reacción ( $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ ) de la superficie del catalizador, disminuyendo el efecto de inhibición del  $\text{H}_2$  mostrado anteriormente. Así mismo, los reactores estructurados presentan mejores propiedades de transferencia de calor que sistemas de lecho fijo, disminuyendo las probabilidades de formación de puntos fríos dentro del sistema. Sin embargo, esto es menos probable que pueda ocurrir debido a las dimensiones del reactor (10mm aprox.). Problemas de difusión interna pudieran ocurrir y tener un papel importante en los catalizadores de lecho fijo, donde los caminos difusionales son alrededor de un orden de magnitud superior que en el caso del catalizador estructurado. Este punto, es especialmente importante a altas temperaturas y altas velocidades de reacción, donde la difusión interna pudiera llegar a ser el paso limitante de la reacción. De hecho, el catalizador de lecho fijo no estructurado (Ni/Al), tiene ligeramente mayor conversión que el monolito a temperaturas menores de 770 K (figura 3.9.b), lo que indica un ligero aumento de la actividad intrínseca. Sin embargo, la conversión de amónico para el catalizador (Ni/Al) se encuentra sustancialmente por debajo que la del reactor estructurado para alta temperatura, posiblemente a causa de limitaciones difusionales internas que comienzan a desempeñar un papel importante bajo estas condiciones. Posiblemente algunos o la combinación de estos fenómenos pudieran ser los responsables de el mejor comportamiento mostrado por el catalizador estructurado (Ni/Al/M).

Para los experimentos empleando baja concentración de amoníaco (figura 3.9.a), tanto el calor involucrado en la reacción, como la cantidad de  $\text{H}_2$  producido, no son lo suficientemente relevante teniendo en cuenta el tamaño

del reactor y el flujo de gas usado. Esto permite desestimar la presencia de gradiente de temperatura en el catalizador de lecho fijo e incluso efectos de inhibición. Sin embargo, la diferencia entre los perfiles de conversión entre el catalizador estructurado y los de lecho fijo es más significativa cuando alimentamos amoníaco diluido (figura 3.9.a) que cuando empleamos amoníaco concentrado (figura 3.9.b).

En la grafica 3.10.a y b, se muestran la representación de Arrhenius para los catalizadores de níquel tanto en forma de lecho fijo (Ni/Al/M-triturado), así como en forma estructurada (Ni/Al/M), respectivamente. Los valores de las energías aparentes, han sido calculados para dos velocidades espaciales de amoníaco diferentes ( $24000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$  y  $38000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$ ). En primer lugar se puede observar que las energías de activación aparente calculadas para el catalizador de níquel estructurado (Ni/Al/M), a diferentes velocidades espaciales, no difiere en gran medida, con lo cual se pueden excluir fenómenos de transferencia de masa que pudieran afectar el desempeño del catalizador ( $E_a=153 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $155 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $38000$  y  $24000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente). Sin embargo, la energía de activación para el catalizador en lecho fijo (Ni/Al/M-triturado,  $E_a=135 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), empleando una velocidad espacial de  $38000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$ , presenta una ligera disminución al del valor reportado para el caso del catalizador estructurado. Nótese que al comparar las energías de activación aparente para el catalizador Ni/Al/M-triturado, a diferentes velocidades espaciales, se observa también la misma disminución de la energía de activación. Aunque es bien conocido que la energía de activación aparente calculada bajo control difusionales es aproximadamente  $E_a/2$  de la medida bajo control cinético, es posible que la

disminución de la energía de activación calculada para el catalizado Ni/Al/M-triturado, se deba a una posible transición entre control cinético a control difusional.

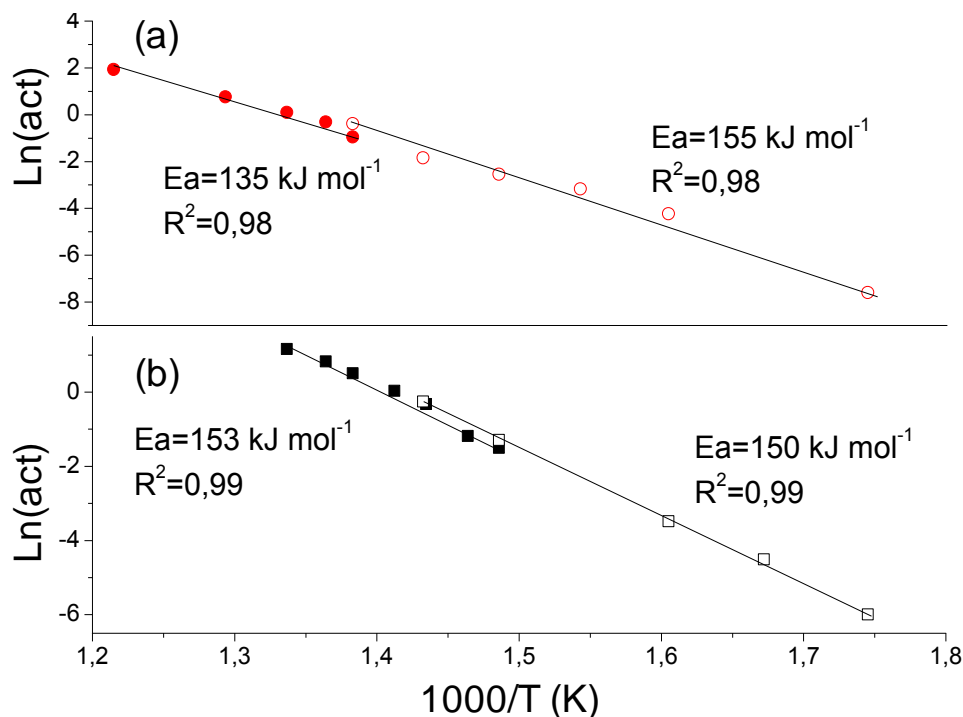


Figura 3.10: Representación de Arrhenius de los catalizadores de níquel; (a) Catalizador en lecho fijo Ni/Al/M-triturado; (b) Catalizador estructurado Ni/Al/M. Los símbolos abiertos y cerrados representan la velocidad espacial de  $24000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$  y  $38000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni/Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. La actividad expresada en  $\text{mmol NH}_3 \text{ cons.}/(\text{g cat. (Ni+Al)} \cdot \text{min.})$

### 3.4.5 Influencia de la velocidad espacial en la actividad catalítica.

Una serie de experimentos fueron llevados a cabo con la finalidad de elucidar la influencia de la velocidad espacial en el desempeño del catalizador. En primer lugar, el catalizador estructurado de níquel (Ni/Al/M) fue probado en la reacción de descomposición amoníaco puro, variando el caudal alimentado entre 25 a 100 mL/min. En el segundo experimento, la longitud del monolito fue variada desde 65 mm de largo a 15 mm, mientras que el caudal alimentado se mantuvo constante en 100 mL/min de  $\text{NH}_3$  100%. Estas variaciones dieron

lugar a velocidades espaciales de los 9000 a los 160000  $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los perfiles de conversión de amoníaco son mostrados en la figura 3.11. Se puede observar que la influencia de la velocidad espacial es más notoria en la zona de conversión media, que en la zona de baja o alta conversión. Adicionalmente, a medida que incrementa la velocidad espacial, ya sea por el incremento de caudal de  $\text{NH}_3$  o disminución del tamaño del monolito, el perfil de conversión de amoníaco se desplaza hacia temperaturas más altas. Esto hace pensar en la existencia de una velocidad espacial óptima que genere la mayor cantidad de hidrógeno posible utilizando el mínimo catalizador posible. Velocidades espaciales del orden a las empleadas en este trabajo 38000  $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son suficientemente altas para ser consideradas para aplicaciones reales. Una ligera diferencia entre las conversiones mostradas variando el tamaño del monolito y el caudal de amónico alimentado para una velocidad espacial de 38000  $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pudiera ser ocasionada debido a la pérdida de fase activa durante la etapa de fraccionamiento del monolito.

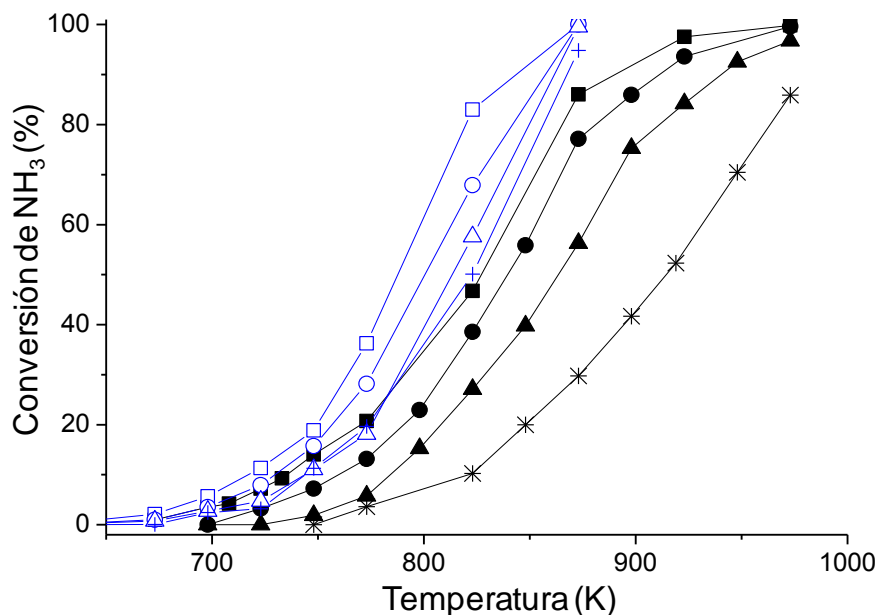


Figura 3.11: Comparación de los perfiles de conversión de  $\text{NH}_3$  para diferentes velocidades espaciales. Las graficas en azul corresponden a los experimentos variando el caudal de  $\text{NH}_3$  100% y empleando un monolito de 65 mm de largo. Las graficas en negro corresponden a los experimento variando la longitud del monolito manteniendo un caudal de 100mL/min de  $\text{NH}_3$  100%. ( $\square$ )  $9000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.); ( $\circ$ )  $19000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.); ( $\triangle$ )  $28000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.); ( $+$ )  $38000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.). ( $\blacksquare$ )  $38000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.); ( $\bullet$ )  $55000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.); ( $\blacktriangle$ )  $100000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.); ( $\times$ )  $160000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  (g cat.).

La figura 3.12 muestra la influencia de la velocidad espacial para una temperatura de 823 K. Se puede observar que la conversión cae con el incremento de la velocidad espacial a diferencia de la velocidad de reacción aparente, la cual incrementa hasta alcanzar un máximo ( $100000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y luego cae súbitamente. La razón de este decaimiento pudiera estar relacionado que a velocidades de  $160000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el tiempo de contacto entre el catalizador y la fase gas sean extremadamente cortos y que, por tanto la difusión del gas hacia los sitios activos del catalizador este impedida. Al incrementar la velocidad espacial, más amoníaco del que es capaz de descomponer el reactor es alimentado, por lo tanto la conversión disminuye. Debido a que la reacción de descomposición de amoníaco es directamente proporcional a la presión parcial de amoníaco e inversamente



proporcional a la de hidrógeno, tal como se mostró en la ecuación 3.11, la velocidad de la reacción por gramo de catalizador incrementa a medida que incrementa la velocidad espacial, es decir, aumenta el caudal de amoníaco o disminuye la longitud del catalizador.

Las dos tendencias opuestas que se muestra en la figura 3.12, sugieren que existe una velocidad espacial óptima como un compromiso para obtener elevadas conversiones sin aumentar los costos relacionados al tamaño del catalizador. De acuerdo a la figura 3.11, este valor óptimo de velocidad espacial podría ubicarse entre los  $50000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

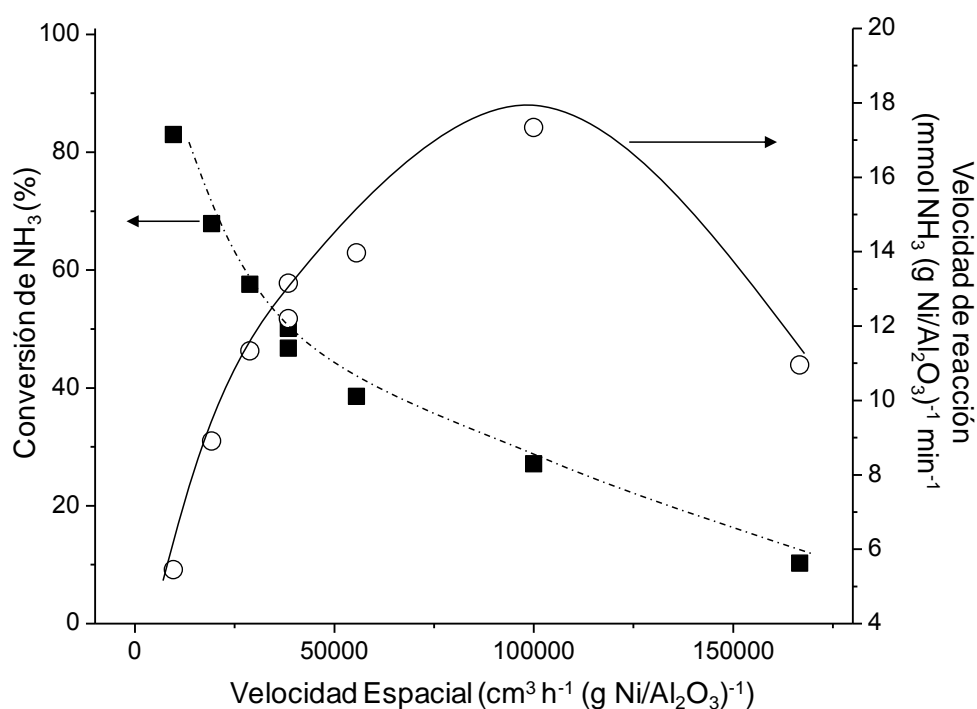


Figura 3.12: Efecto de la velocidad espacial en la conversión de  $\text{NH}_3$  y en la velocidad de reacción a 823 K. (■) Conversión de  $\text{NH}_3$  (%); (○) Velocidad de reacción ( $\text{mmol NH}_3 (\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3)^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

#### 3.4.6 Efecto de la temperatura de reducción y estabilidad del catalizador.

Con la finalidad de determinar el efecto de la temperatura de reducción (o activación) en el desempeño de la actividad catalítica del catalizador de níquel,

se realizaron tres ensayo a diferentes temperaturas, 773 K, 1073 K y 1173 K, manteniendo la misma relación  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (50/50), durante 1 hora. En la figura 3.13, se muestran los perfiles de conversión para los tres catalizadores de níquel reducidos a dichas temperaturas. Se puede observar en líneas generales, que a medida que incrementa la temperatura de reducción, la conversión en el rango de baja o media temperatura, disminuye. Maeda y cols. [67], estudiaron el efecto de la temperatura de reducción en la actividad catalítica de  $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , encontrando que la disminución de la actividad catalítica, estaba relacionada con supresión de la capacidad de quimisorción, producto del efecto “Strong Metal-Support Interation”. Sin embargo, debido a que la descomposición de amoníaco es una reacción “sensible a la estructura”, es decir, cualquier cambio de la estructura de la fase activa afecta el resultado de la reacción, análisis mediante TPR- $\text{H}_2$  y XPS fueron realizados con la finalidad de determinar posibles efectos de sinterización.

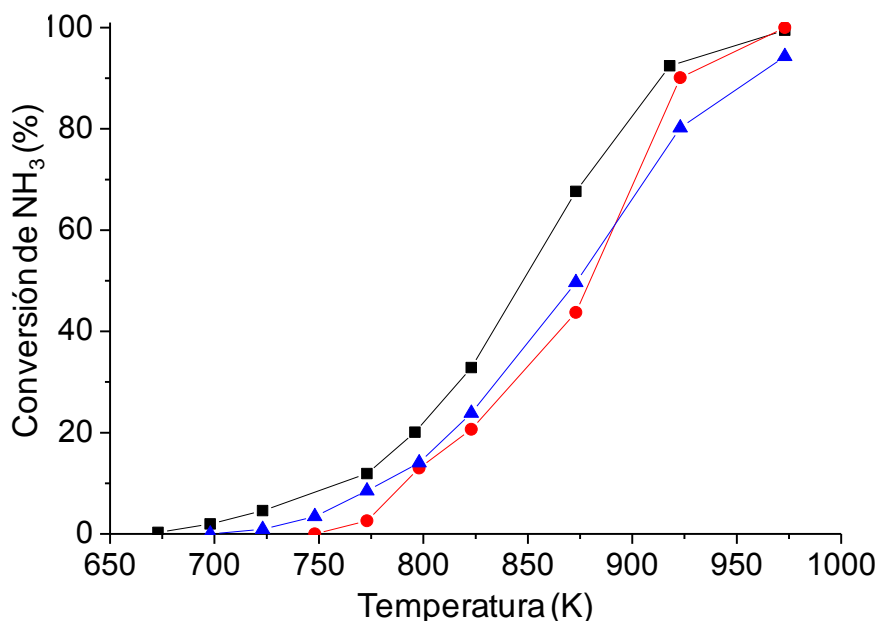


Figura 3.13: Perfil de conversión de  $\text{NH}_3$  a diferentes temperaturas de reducción. (■) 773 K; (●) 1073 K y (▲) 1173 K.

#### 3.4.6.1 Reducción a Temperatura Programada. (TPR- $\text{H}_2$ )

En la figura 3.14, se pueden observar el perfil de reducción de los catalizadores de níquel sometido a las diferentes temperaturas de reducción. En primer lugar, se puede observar que para las tres temperaturas de estudio aparece un pico de reducción a 470 K, característico de especies  $\text{NiO}$ , fácilmente reducibles o con poca interacción con el soporte [68], posiblemente asociado a la reoxidación superficial de las partículas de níquel. Adicionalmente, al aumentar la temperatura de reducción el pico observado a 1000 K (figura 3.14.a), desaparece dando a la formación de un pequeño hombro o pico de reducción a 600 K (figura 3.14.c), el cual puede estar asociado a la sinterización de partículas con fuerte interacción con el soporte, que al aumentar la temperatura de reducción, sinterizan, dando paso a partículas más grande y más fácilmente reducibles.

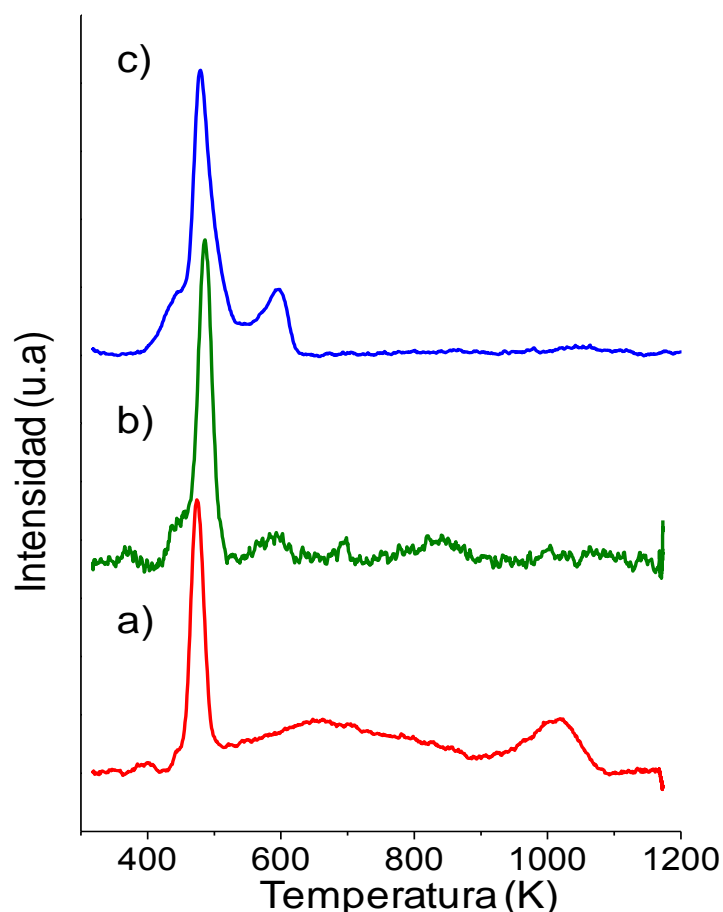


Figura 3.14: Perfil de reducción a temperatura programada del catalizador estructurado de níquel (Ni/Al/M) a diferentes temperaturas de activación: (a) 773 K; (b) K; 1073 K; (c) 1173 K.

### 3.4.6.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. (XPS)

Por otra parte, los resultados de XPS del nivel 2p del Níquel (Ni 2p) mostrados en la figura 3.15, presenta señales características de especies de  $\text{Ni}^0$  y  $\text{Ni}^{2+}$  a 852.7 eV y 854.4 eV [61], descartándose la presencia de especies tipo aluminatos. Mediante la cuantificación de los resultados obtenidos por TPR y XPS, se puede conocer que el % de  $\text{Ni}^0/\text{Ni}_{\text{total}}$  obtenido por TPR aumenta, al incrementar la temperatura de reducción. Mientras que la relación  $\text{Ni}_{\text{total}}/\text{Al}$  en superficie calculado por XPS, disminuye, (ver anexo III, tabla A.3.1). Este efecto pudiera ser atribuido a la sinterización de partículas de

níquel [60], disminuyendo así la concentración de sitios  $\text{B}_5$ , y por ende, la reactividad hacia la descomposición de amoníaco.

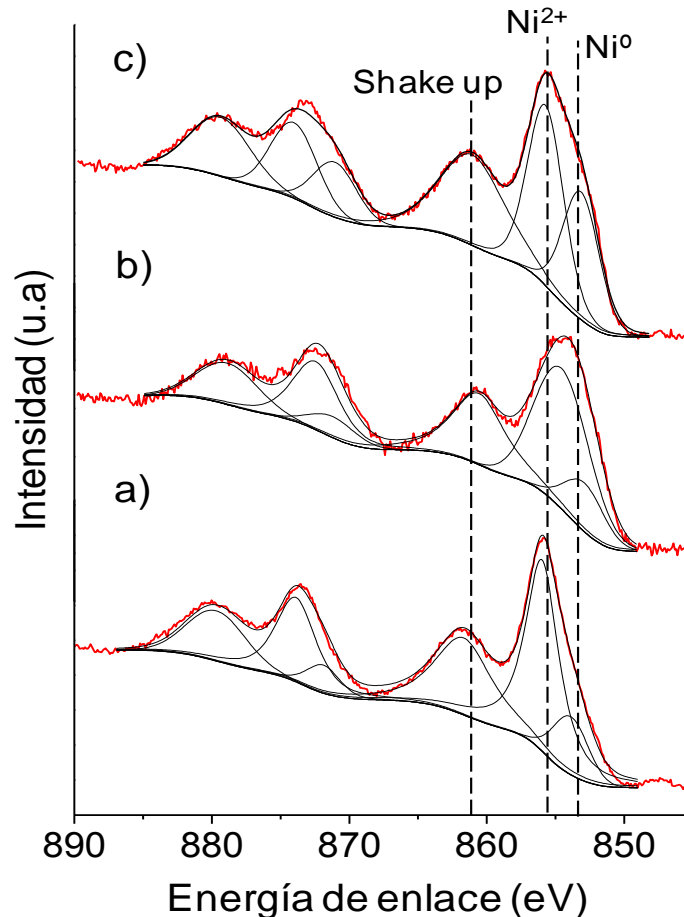


Figura 3.15: Espectro fotoelectrónico de rayos-X, de la región Ni 2p del catalizador estructurado (Ni/Al/M), luego de diferentes temperaturas de activación: (a) 773 K; (b) 1073 K; (c) 1173 K.

#### 3.4.7 Estabilidad del catalizador estructurado de níquel.

Un aspecto o característica fundamental que debe presentar un catalizador para poder ser usado a gran escala, es que debe tener elevada estabilidad. A continuación se presentan los resultados del test de estabilidad al cual fue sometido el catalizador estructurado de níquel (Ni/Al/M). En la figura 3.16, se muestran el perfil de conversión del catalizador estructurado luego de ser sometido a cinco ciclos consecutivos de reducción, reacción y exposición a la

atmosfera, sumando periodos de tiempo de 30 horas de operación. Adicionalmente, el mismo catalizador fue sometido a 14 horas 923 K, con la finalidad de simular largos periodos de reacción a conversión completa. Se puede observar que la conversión no sufre cambios significativos, lo cual indica que el catalizador estructurado no presenta problemas asociados a sinterización del níquel, incluso tras ser sometido a ciclos de estrés térmico prolongados. Una forma aproximada para estimar la temperatura de sinterización es mediante la temperatura de Tamman y de Huttig, la cual son las temperaturas a las cuales los átomos en el seno de la partícula comienzan a difundir y la temperatura en que los defectos comienzan a ser móviles, respectivamente [69]. Estas temperaturas pueden aproximarse de forma siguiendo las siguientes ecuaciones semi-empíricas:

$$T_{\text{Tamman}} = 0.5 \times T_{\text{Fusión}} \quad (3.4)$$

$$T_{\text{Huttig}} = 0.3 \times T_{\text{Fusión}} \quad (3.5)$$

Bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo la temperatura para alcanzar conversión completa empleando  $\text{NH}_3$  100%, es de 873 K, la cual es mayor que la temperatura de Huttig ( $T_{\text{Fusión}}=1726$  K;  $T_{\text{Huttig}}=518$  K) y muy poco mayor que la temperatura de Tamman ( $T_{\text{Tamman}}= 863$  K). Liu y col [70], han reportado que la fuerza de enlace entre el níquel y la alúmina puede ser incrementado por los sitios ácidos de tipo Lewis, lo cual pueden ayudar a disminuir los procesos de sinterización. Por tanto, podemos afirmar que la excelente estabilidad mostrada por el catalizador estructurado de níquel

(Ni/Al/M), pueden estar asociadas a la buena interacción metal-soporte, las cuales previenen el proceso de sinterización de las nanopartículas.

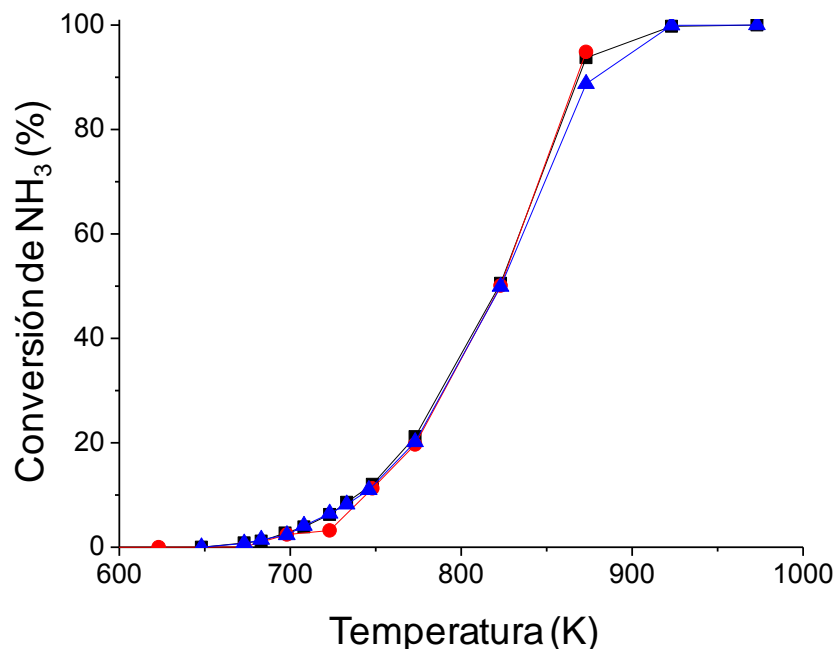


Figura 3.16: Test de estabilidad del catalizador de níquel soportado en cordierita recubierta por alúmina (Ni/Al/M). (●) Conversión inicial; (■) Conversión luego de 5 ciclos de reducción, reacción y enfriamiento con exposición a la atmósfera; (▲) Conversión luego de tratamiento a 923 K por 14 horas.  $\text{NH}_3$  100%, 100 mL/min.

En la actualidad, existen un gran número de publicaciones científicas que vislumbran el potencial uso del amoníaco como “carrier” de hidrógeno, mediante la descomposición catalítica de amoníaco. Sin embargo, en muchos de estos trabajos los test catalíticos han sido llevado a cabo usando amoníaco diluido y en muchos otros no muestran conversión completa. Aunque, desde un punto de vista fundamental estas investigaciones son muy interesantes, estas condiciones experimentales no reproducen las condiciones reales de una posible aplicación. En este trabajo, el catalizador de níquel soportado en un monolito cerámico recubierto por alúmina (Ni/Al/M), a diferencia que en el catalizador en lecho fijo (Ni/Al), alcanza conversión completa a 873 K, incluso empleando amoníaco puro.

### 3.4.8 Caracterización de los catalizadores basados en Rutenio soportados sobre monolitos cerámicos.

Como se ha mencionado anteriormente, el rutenio presenta una mayor actividad intrínseca entre todos los metales empleados como catalizadores en la reacción de descomposición de amoníaco. Teniendo en cuenta esto y los beneficios aportados por los soportes estructurados en comparación a los catalizadores de lecho fijo, se muestran a continuación los resultados obtenidos en la reacción de descomposición de  $\text{NH}_3$  empleando catalizadores de rutenio igualmente soportados sobre monolitos cerámicos recubiertos de alúmina. El proceso de síntesis de estos catalizadores ha sido similar que el empleado en la síntesis del catalizador estructurado de níquel, y se encuentra detallado en el capítulo de "*Metodología Experimental*". En este apartado se ha estudiado el efecto de la sal precursora de rutenio en la actividad catalítica.

#### 3.4.8.1 Análisis Textural. Adsorción de nitrógeno. (BET)

La tabla 3.3 muestra los resultados de la caracterización mediante adsorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores de rutenio, sintetizados a partir de: (i) Nitrosilnitrato de rutenio (NN); (ii) Tricloruro de rutenio (Cl) y (iii) Acetilacetato de rutenio (acac).

Se puede observar que los tres catalizadores de rutenio presentan propiedades texturales similares entre sí, siendo del mismo orden a las reportadas anteriormente por el catalizador de níquel estructurado, mostrado en la sección anterior del presente capítulo. Sólo una ligera disminución del área superficial es observada en estos catalizadores con relación al del soporte ( $246 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Adicionalmente, se puede observar que el contenido metálico de rutenio



depositado y determinado por ICP-OES, empleando diferentes sales precursoras es muy similar.

Tabla 3.3: Propiedades texturales mediante adsorción de  $\text{N}_2$  y composición superficial medida mediante XPS de los catalizadores de rutenio.

Catalizador	% (p/p) Ru/Al (ICP-OES)	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro (nm)	% At. <sub>(XPS)</sub> Ru/Al	% At. <sub>(XPS)</sub> $\text{Ru}^0/\text{Ru}_{\text{total}}$
Ru(NN)/Al/M	3,0	238	6,0	1,8	69,1
Ru(Cl)/Al/M	3,6	215	6,0	1,7	5,7
Ru(acac)/Al/M	3,0	233	5,5	1,5	7,4

#### 3.4.8.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. (XPS)

Ha sido bien reportado durante la última década que el análisis mediante XPS puede proporcionar información valiosa acerca del estado de oxidación y de la estequiometría de diferentes óxidos metálicos presentes en una superficie [71-72]. Sin embargo, la caracterización de especies de rutenio mediante esta técnica, es bastante compleja debido a que existe un solapamiento entre el pico  $3d_{3/2}$  del rutenio y el pico  $1s$  del carbono a 284.6 eV. Teniendo en cuenta que el espectro de rutenio exhibe dos líneas espectrales bien definidas a 279.10 eV y 283.27 eV, asignadas al desdoblamiento del spin-orbital del nivel  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  respectivamente (ver anexo III, Figura A.3.3). Las deconvoluciones de los espectros fueron llevadas a cabo teniendo en cuenta los siguientes criterios: la relación de áreas entre los picos  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  ha sido 3:2. La distancia de desdoblamiento spin-orbital empleada fue de 4.17 eV, la cual coincide con trabajos previos [71, 73]. El ancho de pico a la altura media (FWHM) empleado para el pico  $3d_{5/2}$  fue 0.5 eV menor que el empleado para el

pico  $3d_{3/2}$ . La relación Gaussiana/Lorenziana usada para el ajuste de los picos ha sido la misma en todos los casos (70/30) y el software empleado fue CasaXPS. Las energías de enlace reportadas han sido calculadas teniendo en cuenta un error de  $\pm 0.3$  eV.

La figura 3.17, muestra los espectros de XPS del nivel 3d del rutenio obtenidos de los catalizadores luego de reacción, preparados a partir de diferentes sales precursoras de rutenio. El desplazamiento de las señales de los espectros fue corregida tomando como referencia la señal del aluminio 2p a 74.0 eV y corroborada con la señal del C 1s a 284.4 eV. En la figura 3.18.a, se muestra el espectro XPS del catalizador sintetizado a partir de rutenio (III) nitrosilnitrato, en la que se puede observar únicamente la presencia de señales a 279.1 eV y 280.5 eV, asociadas a especies de  $\text{Ru}^0$  [74-75] y  $\text{Ru}^{4+}$  [73, 76], respectivamente. Sin embargo, para el caso de los catalizadores sintetizados a partir de tricloruro de rutenio y acetilacetonato de rutenio, figura 3.17.b y 3.17.c, respectivamente, además de las señales característica de especies de  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Ru}^{4+}$ , se observa la presencia de una nueva señal a 282.3 eV, la cual está asociada a la presencia de especies  $\text{Ru}^{6+}$  [73, 76]. Se puede notar que la presencia de especies de rutenio metálico ( $\text{Ru}^0$ ) disminuye drásticamente a medida que se incrementa la formación de especies más oxidadas de rutenio, figuras 3.17.b y c. Adicionalmente, un pico centrado a 284.4 eV ha sido observado en todas las muestras analizadas y asociado a carbón producto de la contaminación.

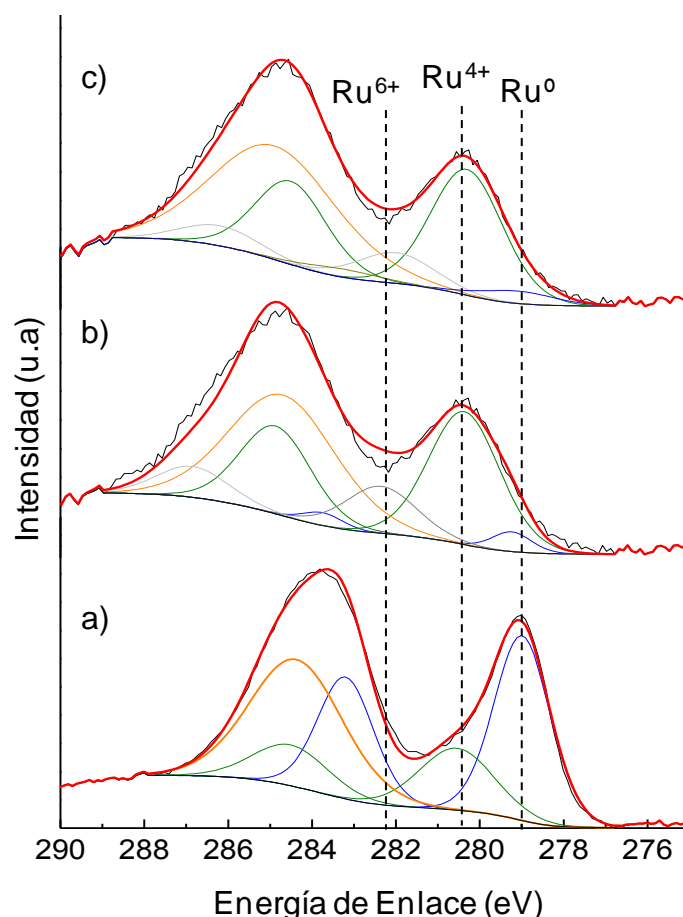


Figura 3.17: Espectro de XPS del nivel 3d del rutenio, de los catalizadores luego de reacción. (a) Ru(NN)/Al/M; (b) Ru(Cl)/Al/M y (c) Ru(acac)/Al/M.

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de la cuantificación realizada mediante XPS. Se puede observar en primer lugar que la relación Ru/Al determinada es inferior a la calculada por ICP, lo cual era de esperarse ya que el XPS como se ha comentado anteriormente es de carácter superficial. Adicionalmente, esta relación no varía en gran medida, entre 1.5 - 1.8 %, lo que da a entender que sin importar el precursor de rutenio empleado, la distribución en su superficie es homogénea. No obstante, es posible notar que tanto el catalizador preparado a partir del precursor clorado como el del ligando acetilacetato, Ru(Cl)/Al/M y Ru(acac)/Al/M, respectivamente, presentan relaciones  $\text{Ru}^0/\text{Ru}_{\text{total}}$  considerablemente menor a las obtenidas mediante el precursor de nitrosilnitrato Ru(NN)/Al/M. Esta notable deficiencia de especies

reducidas presentes en estos catalizadores, puede estar relacionadas a efectos de interacción metal-soporte. Es bien sabido que la presencia de especies electronegativas (capaces de retirar densidad electrónica) como iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ), pueden afectar negativamente la capacidad de adsorción de hidrógeno [77-78], y por ende la formación de especies reducidas. El análisis del nivel 2p del cloro en el catalizador sintetizado a partir de tricloruro de rutenio ( $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$ ) y cuyo espectro es mostrando en el anexo III figura A.3.4, se observa una señal a 198.5 eV característica de iones  $\text{Cl}^-$ . Este hecho pudiera explicar la baja proporción de especies reducidas en este catalizador, incluso tras ser sometido a periodos de reducción e incluso tras reacción en atmósfera reductora. No obstante, en el caso del catalizador sintetizado a partir del rutenio acetilacetato, el efecto de los grupos electronegativos que inhiben la formación de especies reducidas, queda descartado debido a la ausencia de estos. En la literatura ha sido ampliamente utilizado este tipo de complejos para la síntesis de catalizadores debido a su fácil descomposición [78-80]. Independiente del método de preparación, ha sido generalmente asumido que luego de la impregnación, la fijación del  $\text{Ru}(\text{acac})$  ocurre debido al intercambio del ligando acetilacetato con un grupo hidroxilo del soporte [81-82]:

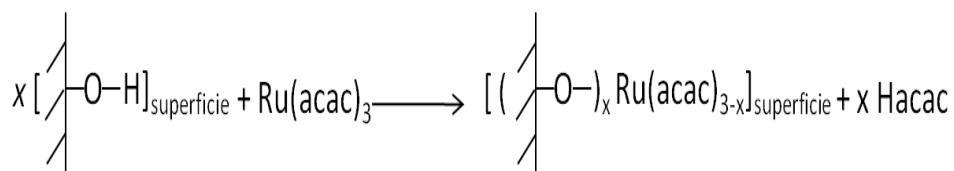


Figura 3.18: Representación esquematizada de la interacción entre el complejo  $\text{Ru}(\text{acac})$  y un soporte de alúmina [80].

Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos por van Veen y cols. [83-84], complejos metálicos como el  $\text{Ru}(\text{acac})$  disueltos en benceno o tolueno no

reaccionan a temperatura ambiente con soportes como la alúmina o titania, por tanto, la interacción metal-soporte es únicamente generada durante el proceso de calcinación. Teniendo en cuenta que la impregnación de este catalizador ha sido llevada a cabo en tolueno, es posible que la menor relación Ru/Al, así como baja proporción de especies de reducidas, sea debido fuerte interacción metal-soporte producto de tamaños de partículas extremadamente pequeños.

#### **3.4.8.3 Microscopia Electrónica de Transmisión. (STEM)**

En la figura 3.19, se presentan los resultados de la caracterización mediante STEM y la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores luego de reacción “usados”, sintetizados a partir de diferentes sales precursoras de rutenio. Se muestran dos imágenes por catalizador a diferentes magnificación con la finalidad de dar a conocer al detalle a la morfología y tamaño de partículas de los sólidos. Las medidas llevadas a cabo mediante STEM (análisis a más de 300 partículas) muestran que para el caso del catalizador sintetizado a partir del precursor nitrosilnitrato de rutenio ( $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M}$ ), (figura 3.19.a y b), los tamaños de partículas están comprendidos entre 2 y 10 nm con un tamaño promedio de 3.5 nm y de forma esférica. No obstante, para los casos en que se empleó tricloruro de rutenio o rutenio acetilacetato, figuras 3.19.(c-d) y 3.19.(e-f) respectivamente, el tamaño de partícula disminuye considerablemente, aproximadamente < 1nm para  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$  y 1,5 nm para  $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$ , obteniéndose prácticamente un sistema monodisperso de partículas de rutenio.

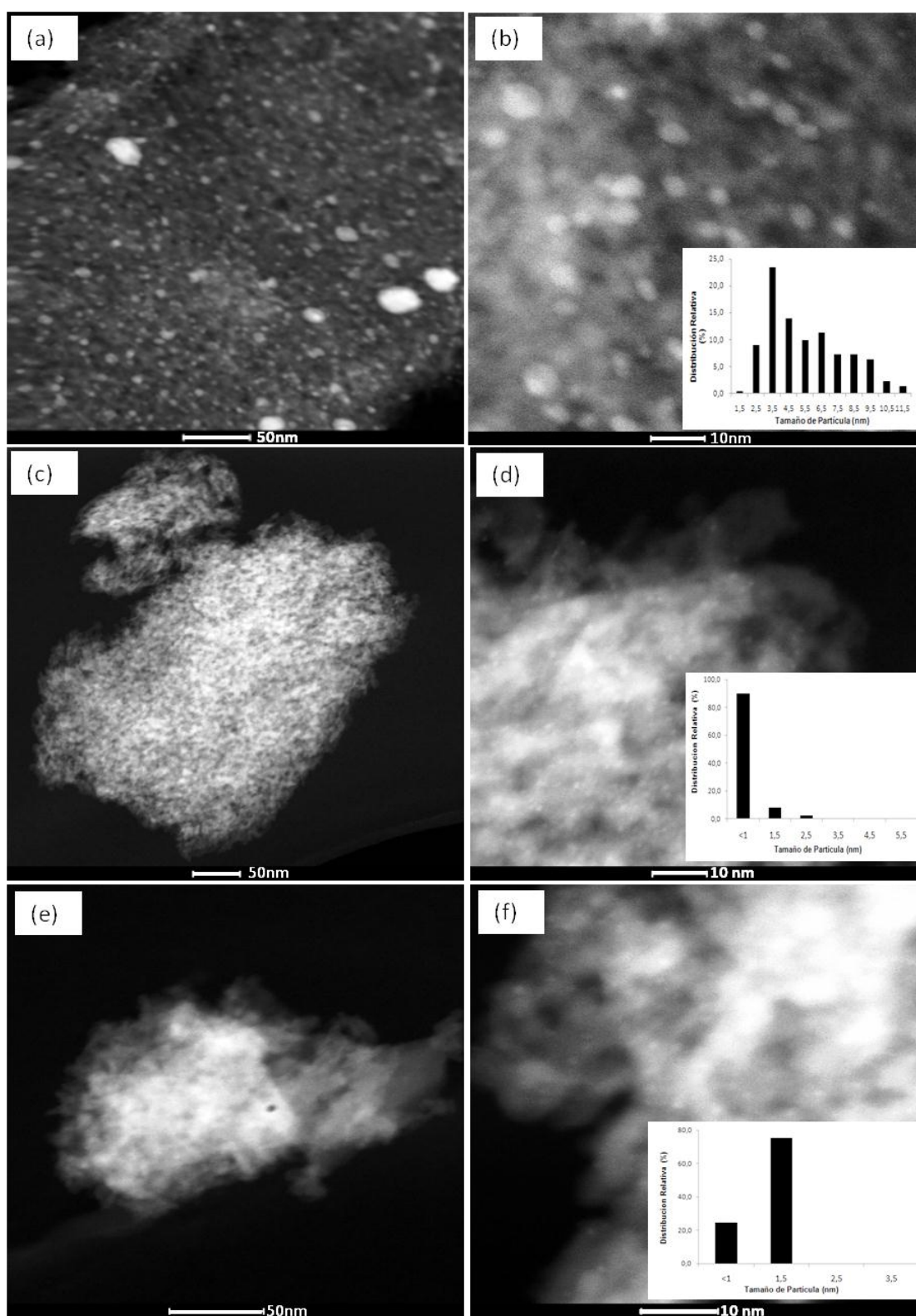


Figura 3.19: Imágenes representativas de STEM (a diferentes magnificación) y distribución de tamaños de partículas de los catalizadores luego de reacción. (a,b) Ru(NN)/Al/M; (c,d) Ru(Cl)/Al/M y (e,f) Ru(acac)/Al/M.

#### 3.4.8.4 Reducción a Temperatura Programada. (TPR- $\text{H}_2$ )

Los resultados de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores luego de reacción “usado”, son mostrados en la figura 3.20. El perfil de TPR del catalizador sintetizado a partir de nitrosilnitrato de rutenio ( $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M}$ ), muestra dos picos de reducción. De acuerdo con la literatura reportada [85-87], el primer pico a 380 K puede atribuirse a la reducción de partículas de rutenio “óxido” bien dispersas en el soporte. El segundo pico de reducción y más ancho, entre 550 K y 750 K, puede ser atribuido a especies de rutenio interactuando con sitios de la alúmina con diferente fuerza. En relación a los catalizadores preparados a partir de tricloruro de rutenio y rutenio acetilacetato, ( $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$ ) y ( $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$ ) respectivamente, ambos muestran un perfil de reducción bastante similares entre sí, pudiéndose diferenciar escasamente dos hombros o picos de reducción, uno a 430 K y otro entre los 550 K y 750 K, asociados a la reducción de especies  $\text{RuO}_2$  tipo “bulk” o con diferente interacción con el soporte. Boudart [88], explicó que las diferencias observadas en relación a la temperatura de reducción, podría estar fuertemente influenciadas al tamaño de partícula, con lo cual partículas de mayor tamaño podrían preservar mejor su estado metálico en comparación con aquellas que presentaban una elevada dispersión, lo cual es corroborado mediante los resultados XPS (tabla 3.3) y mediante TEM (figura 3.19), mostradas anteriormente.

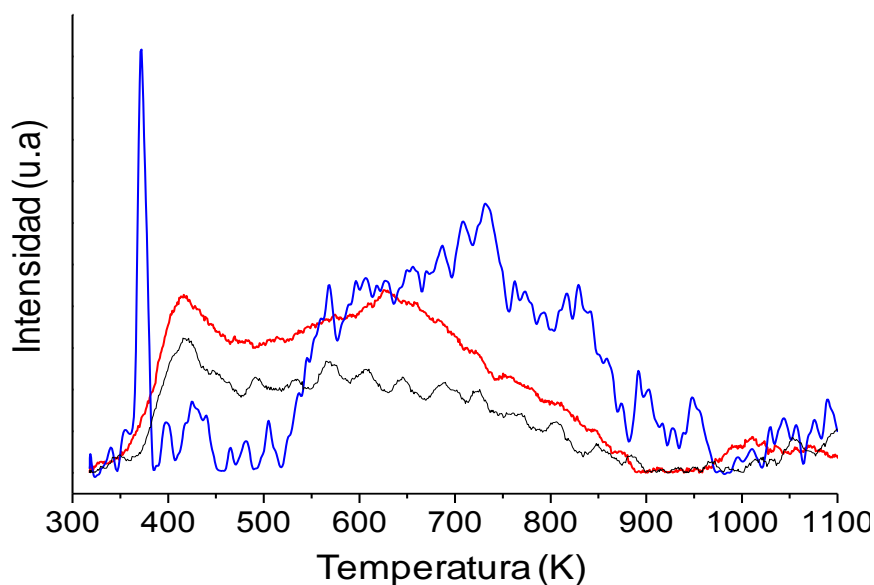


Figura 3.20: Perfil de TPR de los catalizadores de rutenio luego de reacción. (L. Azul) Ru(NN)/Al/M; (L. Roja) Ru(Cl)/Al/M y (L. Negra) Ru(acac)/Al/M.

#### 3.4.9 Efecto del precursor metálico en la actividad catalítica.

En la figura 3.21 se muestran los perfiles de conversión de amoníaco empleando un caudal 100 mL/min de  $\text{NH}_3$  puro. Junto a los catalizadores de rutenio, se muestran a modo comparativo el catalizador estructurado basado en níquel expuesto en la sección anterior de este capítulo.

En primer lugar se puede observar como todos los catalizadores de rutenio presentan mayor conversión que el catalizador de níquel, cuyo contenido de fase activa ( $15\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es aproximadamente 5 veces mayor que el presente en los catalizador de rutenio ( $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), corroborando lo expuesto por otros autores en relación a la mayor actividad intrínseca presentada por el rutenio. Sin embargo, al comparar los catalizadores de rutenio sintetizados a partir de diferentes sales precursoras, es posible distinguir grandes diferencias en relación a la conversiones mostradas por estos. Se puede observar como el catalizador de rutenio Ru(NN)/A/M, sintetizado a partir de rutenio nitrosilnitarto,



presenta mayor conversión en todo el rango de temperatura estudiado que la obtenida por los catalizadores  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$  y  $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$ , a pesar que el contenido de rutenio ( $\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es bastante próximo en los tres catalizadores e incluso más alto en el catalizador sintetizado a partir de tricloruro de rutenio (ver tabla 3.4).

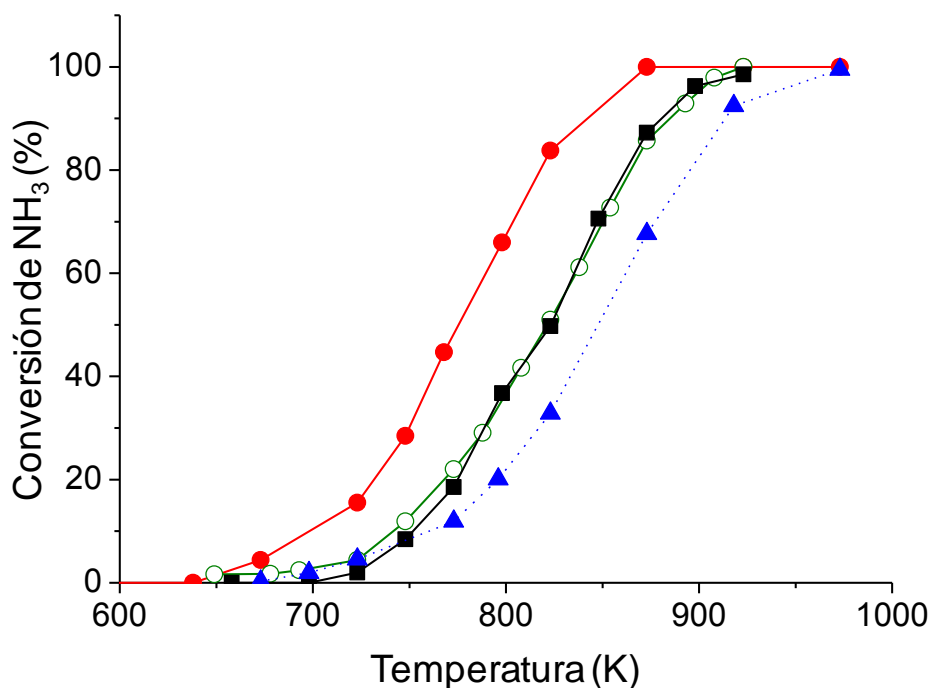


Figura 3.21: Perfil de conversión de  $\text{NH}_3$  de los catalizadores de rutenio. (●)  $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Monolito}$ ; (■)  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Monolito}$ ; (○)  $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Monolito}$  y (▲)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Monolito}$ . Condiciones:  $\text{NH}_3$  100%, velocidad espacial  $35000 \text{ h}^{-1}/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Como se ha mencionado anteriormente, la descomposición de amoníaco es una reacción sensible a la estructura, por tanto, el tamaño de partícula juega un papel fundamental en la actividad catalítica, siendo la disposición cristalográfica de tipo  $\text{B}_5$  en los catalizadores de rutenio, los sitios más activos, tanto para la reacción de síntesis como la de descomposición de amoníaco. Jacobsen y cols. [45], observaron que la actividad catalítica de  $\text{Ru}/\text{MgAl}_2\text{O}_3$ , en la reacción de síntesis de amoníaco, aumentaba significativamente durante los instantes iniciales de reacción, los autores determinaron que durante la reacción, las

partículas (<1 nm) sinterizaban, dando paso a partículas de mayor tamaño y más activas, las cuales presentaban una mayor densidad de sitios  $\text{B}_5$ . Por tanto, es posible que la menor conversión mostrada por los catalizadores de rutenio  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$  y  $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$ , en relación al catalizador  $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M}$ , sea debido a efectos de tamaño de partículas principalmente. Adicionalmente, otros efectos como la presencia de grupos capaces de retirar densidad electrónica, como los iones cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), presentes en el catalizador sintetizado a partir del precursor clorado, también pudiera afectar al comportamiento de dicho catalizador, de hecho, como se puede observar en la figura 3.21, el perfil de conversión de este catalizador (zona de baja temperatura), es ligeramente inferior al obtenido por el catalizador sintetizado a partir del precursor rutenio acetilacetato.

Muchos trabajos han reportado el efecto del incremento del tamaño de partícula en la disminución de la energía de activación aparente. Xu y cols. [89], encontraron que la energía de activación aparente para la reacción de descomposición de amoníaco en catalizadores de rutenio variaba entre  $79 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $122 \text{ kJ mol}^{-1}$  al disminuir el tamaño de partícula ente 4,6-a 1,9 nm, así mismo determinaron que el tamaño promedio óptimo de las partículas de rutenio era próximo a los 2,2 nm. Otros autores, también reportado este hecho, Choudhary y cols. [3], estudiaron la descomposición de amoníaco sobre catalizadores de Ru, Ir y Ni, soportados en diferentes materiales, observando que el TOF (turnover frequency) disminuía con el incremento de la dispersión. Liang y cols. [48], determinaron que el TOF de catalizadores de rutenio soportados en carbón activado, incrementaba en un factor de 9 al incrementar el tamaño de partícula de 1,7 a 10,3 nm.

La figura 3.22, muestra la representación de Arrhenius para los diferentes catalizadores de rutenio sintetizados. Los valores de las energías de activación aparente fueron calculados manteniendo condiciones diferenciales, empleando conversiones entre 3% y 25%. La energía de activación aparente calculada para el catalizador preparado a partir del rutenio nitrosilnitrato ( $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M}$ ), fue de  $104 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y menor a las determinadas para los otros catalizadores de rutenio,  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $183 \text{ kJ mol}^{-1}$ , para  $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$  y  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$ , respectivamente.

Diferentes autores coinciden que el paso determinante o lento en la reacción descomposición de amoníaco está dado por la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno [16, 90-91]. Tanto en la reacción de síntesis como la de descomposición de amoníaco, sobre catalizadores de rutenio, el paso lento de esta reacción es llevado a cabo sobre dos clases de sitios específicos de la superficie del metal. Estos sitios comúnmente reportados en la bibliografía como “*step*” y “*terrace*”, (escalón y terraza, respectivamente), presentan diferentes reactividades [48, 92] que vienen principalmente dadas por efectos geométricos y electrónicos. Mediante DFT (Density-Functional Theory), han mostrado que sitios con bajo número de coordinación presentan una mayor proximidad entre la banda “d” y el nivel de conducción de *Fermi*, dando como resultado una mayor reactividad de los sitios tipo “*step*”. Sin embargo, aunque el número de sitios con bajo número de coordinación aumente, a medida que disminuye el tamaño de partícula, el efecto geométrico tiene mayor relevancia, debido a que la fracción de sitios con la geometría adecuada “sitios  $\text{B}_5$ ” disminuye al decrecer el tamaño de partícula. En tal sentido, a partir de los resultados obtenidos mediante la representación de Arrhenius (figura 3.22), es

posible suponer que el catalizador preparado a partir de rutenio nitrosilnitrato, cuya energía de activación aparente es de  $104 \text{ kJ mol}^{-1}$  y cuyo tamaño de partícula promedio es  $3,5 \text{ nm}$ , exponga una mayor densidad de sitios  $\text{B}_5$ , que los catalizadores preparados a partir de tricloruro de rutenio y rutenio acetilacetato ( $183 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente). No obstante, la mayor energía de activación mostrada por el catalizador  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$ , pudiera estar también relacionada a la presencia de iones cloro, procedentes del precursor catalítico, el cual pudiera actuar retirando densidad electrónica de los átomos adyacentes de rutenio e incrementando la energía de activación observada.

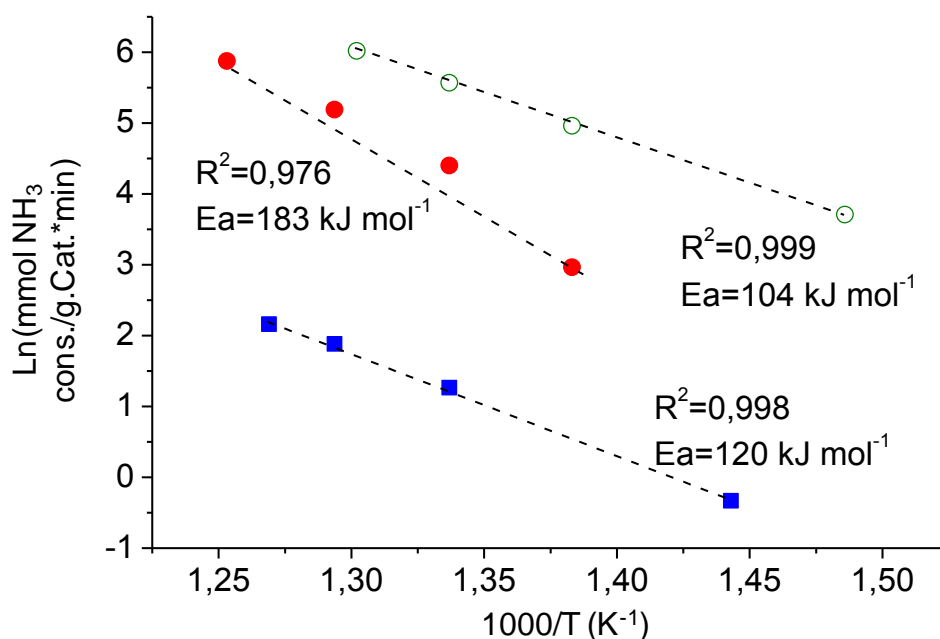


Figura 3.22: Estimación de la energía activación aparente mediante la representación de Arrhenius de los catalizadores de rutenio sintetizados: (○)  $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M}$ ; (●)  $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M}$ ; (■)  $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$ .

#### 3.4.10 Posicionamiento en la literatura.

Diferentes metales han sido empleados como catalizadores para la reacción de descomposición de amoníaco, incluso metales nobles. La mayoría de trabajos se encuentran basados en Fe [93-96], Ni [4, 7, 28, 97-103], Ru [9, 28, 39, 50,

53-54, 89, 104], Ir [105], entre otros. Goodman y col [3], establecieron de acuerdo a sus resultados que la actividad catalítica en la descomposición de NH<sub>3</sub> seguía el siguiente orden decreciente Ru > Ir > Ni. Por su parte Yin y cols. [1], determinaron que el orden en actividad mostrado por diferentes fases activas soportadas en CNTs era Ru > Rh ≈ Ni > Pt ≈ Pd > Fe. Todas las investigaciones hasta la fecha muestran que el rutenio es el metal más activo para la descomposición de NH<sub>3</sub>, siendo también el más activo para la reacción de síntesis, incluso más que el comúnmente empleado en la reacción de Haber- Bosch (K-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Aunque siendo un poco complejo el comparar los resultados obtenidos en este trabajo con otros reportados en la bibliografía, debido a las diferencias entre las condiciones experimentales, en la tabla 3.4 y en la figura 3.23, se muestra a modo comparativo algunos de los resultados reportados en la literatura junto a los catalizadores sintetizados en este trabajo empleando amoníaco puro.

Tabla 3.4: Detalles experimentales de algunos catalizadores reportados en la literatura.

Cat. n°	Catalizador	Masa catalizador (mg)	Q <sub>NH<sub>3</sub></sub> (ST P) (mL/min)	Área del soporte (m <sup>2</sup> )	Ref.
1	65 % Ni/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	50	-	[3]
2	10 % Ru/SiO <sub>2</sub>	100	50	-	[3]
3	3.5 % Ru-0.8%K/Al "Microreactor"	-	145	2.4	[23]
4	1 % Ni/Al "Microreactor"	-	92	25	[106]
5	0,8 % Ru/N-CNT	100	70	-	[107]
6	15 % Ni/Al/M	170	100	39	Este Trabajo
7	3% Ru(NN)/Al/M	150	100	35	Este Trabajo

A partir de la figura 3.23, se puede observar que el catalizador estructurado de níquel ( $\text{Ni}/\text{Al}/\text{M}$ , catalizador 6), muestra conversiones superiores a la reportada para los catalizadores basados en níquel, incluso con contenido de metal cuatro veces menor ( $\text{Cat. n}^\circ 1$  y 4) y similar a la reportada para catalizadores de rutenio soportados sobre nanofibras de carbono ( $\text{Cat. n}^\circ 5$ ), aunque notablemente inferior a las reportadas por los catalizadores de rutenio 2 y 3. Sin embargo, si nos fijamos en el catalizador estructurado de rutenio  $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M}$  ( $\text{Cat. n}^\circ 7$ , preparado en este trabajo), podemos observar que la curva de conversión se desplaza hacia menores temperaturas en comparación con el catalizador de níquel ( $\text{Cat. n}^\circ 6$ ). Adicionalmente, muestra un perfil de conversión similar al mostrado por el catalizador promovido por potasio ( $\text{Cat. n}^\circ 3$ ), y en rangos de alta temperatura alcanza conversiones comparables a las mostradas por el catalizador  $\text{n}^\circ 2$ , cuyo contenido de rutenio es de más de tres veces.

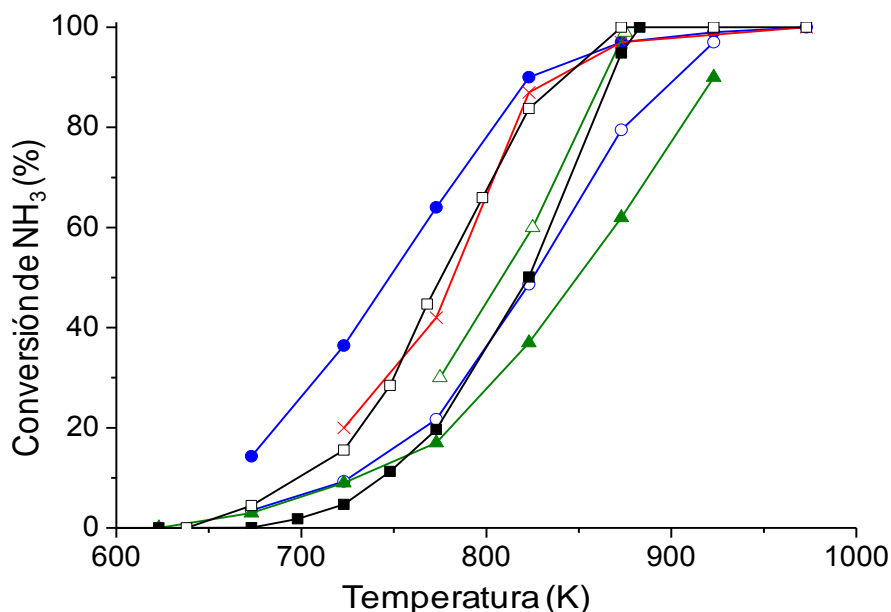


Figura 3.23: Comparación de los perfiles de conversión de  $\text{NH}_3$  de algunos catalizadores reportados en el literatura, empleando  $\text{NH}_3$  100%. (O) Catalizador  $\text{n}^\circ 1$ ; (●) Catalizador  $\text{n}^\circ 2$ ; (x) Catalizador  $\text{n}^\circ 3$ ; (▲) Catalizador  $\text{n}^\circ 4$ ; (△) Catalizador  $\text{n}^\circ 5$ ; (■) Catalizador  $\text{n}^\circ 6$  y (□) Catalizador  $\text{n}^\circ 7$  éste trabajo.

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado la reacción de descomposición de amoníaco empleando catalizadores de níquel o rutenio soportados en monolitos cerámicos recubiertos de alúmina.

En primer lugar determinamos que el uso de catalizadores estructurados como monolitos cerámicos usando como fase activa níquel, presenta un mejor desempeño que cuando se emplea el mismo catalizador en forma de lecho fijo.

El catalizador estructurado de níquel resultó ser estable bajo condiciones de operación, donde una ligera disminución de la conversión es observada solo cuando temperaturas de reducción superiores a los 1000 K son empleadas. Se corroboró el efecto de inhibición causado por el hidrógeno y que este efecto era más acusado cuando se alimentaba amoníaco puro al reactor.

Así mismo determinamos que en el caso de emplear como fase activa rutenio, el desempeño de éste, está fuertemente ligado al precursor metálico empleado para la preparación del catalizador. Presentando un orden en actividad catalítica de  $\text{Ru}(\text{NN})/\text{Al}/\text{M} > \text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}/\text{M} \approx \text{Ru}(\text{acac})/\text{Al}/\text{M}$ , donde el mejor desempeño catalítico ha sido atribuido a una mayor densidad de sitios  $\text{B}_5$  característica de catalizadores con tamaño de partículas entre 2-4 nm. Las energías de activación aparente calculadas corroboran la disminución de la energía de activación con el incremento del tamaño de partícula y que posibles efectos electronegativos sobre las partículas de rutenio causados por iones cloro presente en el catalizador sintetizado a partir de tricloruro de rutenio

ocasionen el incremento de la energía de activación presentada por este catalizador.

En comparación con trabajos previos, tanto el catalizador de níquel como el de rutenio sintetizados en este trabajo, presentaron un comportamiento comparable y en algunos casos, incluso mejor que los reportados en la literatura.

Sin embargo, aunque la actividad mostrada por el catalizador de rutenio fue significativamente más elevada que la de níquel, el menor coste de este último, hace que desde un punto de vista de aplicación real, el uso de una fase activa u otra estará influenciada también por la viabilidad económica, por tanto, un compromiso entre actividad y menor coste sería necesario alcanzar.



### 3.6 Referencias

- [1] Yin SF, Xu BQ, Zhou XP, Au CT. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis A-General*. 2004;277(1-2):1-9.
- [2] Chellappa AS, Fischer CM, Thomson WJ. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*. 2002;227(1-2):231-40.
- [3] Choudhary TV, Sivadinarayana C, Goodman DW. Catalytic ammonia decomposition: COx-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catalysis Letters*. 2001;72(3):197-201.
- [4] Chellappa AS, Fischer CM, Thomson WJ. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*. 2002;227(1-2):231-40.
- [5] García-García FR, Álvarez-Rodríguez J, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction. *Carbon*. 2010;48(1):267-76.
- [6] Yao L, Shi T, Li Y, Zhao J, Ji W, Au CT. Core-shell structured nickel and ruthenium nanoparticles: Very active and stable catalysts for the generation of COx-free hydrogen via ammonia decomposition. *Catalysis Today*. 2011;164(1):112-8.
- [7] Duan X, Qian G, Fan C, Zhu Y, Zhou X, Chen D, et al. First-principles calculations of ammonia decomposition on Ni(110) surface. *Surface Science*. 2012;606(3-4):549-53.
- [8] Yin SF, Zhang QH, Xu BQ, Zhu WX, Ng CF, Au CT. Investigation on the catalysis of COx-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*. 2004;224(2):384-96.
- [9] Yin SF, Xu BQ, Ng CF, Au CT. Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of COx-free hydrogen in ammonia decomposition. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2004;48(4):237-41.
- [10] Choudhary VR, Uphade BS, Mamman AS. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalyst Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides. *Journal of Catalysis*. 1997;172(2):281-93.
- [11] Choudhary TV, Goodman DW. CO-free production of hydrogen via stepwise steam reforming of methane. *Journal of Catalysis*. 2000;192(2):316-21.
- [12] Klerke A, Christensen CH, Norskov JK, Vegge T. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*. 18(20):2304-10.
- [13] Löffler DG, Schmidt LD. Kinetics of  $\text{NH}_3$  decomposition on polycrystalline Pt. *Journal of Catalysis*. 1976;41(3):440-54.
- [14] Löffler DG, Schmidt LD. Kinetics of  $\text{NH}_3$  decomposition on iron at high temperatures. *Journal of Catalysis*. 1976;44(2):244-58.
- [15] Tamaru K. A "new" general mechanism of ammonia synthesis and decomposition on transition metals. *Accounts of Chemical Research*. 1988;21(2):88-94.
- [16] Brunauer S, Love KS, Keenan RG. Adsorption of Nitrogen and the Mechanism of Ammonia Decomposition Over Iron Catalysts\*. *Journal of the American Chemical Society*. 1942;64(4):751-8.
- [17] Love KS, Brunauer S. The Effect of Alkali Promoter Concentration on the Decomposition of Ammonia Over Doubly Promoted Iron Catalysts\*. *Journal of the American Chemical Society*. 1942;64(4):745-51.
- [18] Annable D. Application of the Temkin kinetic equation to ammonia synthesis in large-scale reactors. *Chemical Engineering Science*. 1952;1(4):145-54.

- [19] Kwan T. Power Rate Law in Heterogeneous Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*. 1956;60(8):1033-7.
- [20] McGill WJ, Sebba F. The kinetics of ammonia decomposition over vanadium nitride. *Journal of Catalysis*. 1963;2(2):104-8.
- [21] Nozik AJ, Behnken DW. Kinetics and mechanism of the decomposition of ammonia on nonferrous surfaces. *Journal of Catalysis*. 1965;4(4):469-79.
- [22] Takezawa N. The mechanism of ammonia decomposition over iron synthetic ammonia catalysts. *Journal of Catalysis*. 1967;7(3):307-.
- [23] Ganley JC, Seebauer EG, Masel RI. Development of a microreactor for the production of hydrogen from ammonia. *Journal of Power Sources*. 2004;137(1):53-61.
- [24] Lenzion-Bieluń Z, Pelka R, Arabczyk W. Study of the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition on Iron and Cobalt Catalysts. *Catalysis Letters*. 2009;129(1):119-23.
- [25] Ertl G, Huber M. Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron. *Journal of Catalysis*. 1980;61(2):537-9.
- [26] Arabczyk W, Zamlyny J. Study of the ammonia decomposition over iron catalysts. *Catalysis Letters*. 1999;60(3):167-71.
- [27] Artiuh YN, Roosov MT, Strieltzov OA. Heats of activation in decomposition of ammonia over catalysts differing in chemical composition. II. Cobalt-, nickel-, copper-, and zirconium-based catalysts. *Journal of Catalysis*. 1963;2(4):357.
- [28] Li X-K, Ji W-J, Zhao J, Wang S-J, Au C-T. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15. *Journal of Catalysis*. 2005;236(2):181-9.
- [29] Liu Y, Wang H, Li J, Lu Y, Wu H, Xue Q, et al. Monolithic microfibrous nickel catalyst co-modified with ceria and alumina for miniature hydrogen production via ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 2007;328(1):77-82.
- [30] Zhang J, Xu H, Li W. Kinetic study of NH<sub>3</sub> decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect. *Applied Catalysis A: General*. 2005;296(2):257-67.
- [31] Burk RE. The Thermal Decomposition of Ammonia upon Mixed Surfaces of Tungsten and Platinum. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 1928;14(8):601-2.
- [32] Djéga-Mariadassou G, Shin C-H, Bugli G. Tamaru's model for ammonia decomposition over titanium oxynitride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999;141(1-3):263-7.
- [33] Guthrie WL, Sokol JD, Somorjai GA. The decomposition of ammonia on the flat (111) and stepped (557) platinum crystal surfaces. *Surface Science*. 1981;109(2):390-418.
- [34] Rasim K, Bobeth M, Pompe W, Seriani N. A microkinetic model of ammonia decomposition on a Pt overlayer on Au(1 1 1). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010;325(1-2):15-24.
- [35] Hashimoto K, Toukai N. Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-form zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;161(1-2):171-8.
- [36] Raróg W, Kowalczyk Z, Sentek J, Skladanowski D, Szmigiel D, Zieliński J. Decomposition of ammonia over potassium promoted ruthenium catalyst supported on carbon. *Applied Catalysis A: General*. 2001;208(1-2):213-6.
- [37] Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Kowalczyk Z, Jodzis S, Zielinski J. Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium. *Journal of Catalysis*. 2003;218(2):465-9.
- [38] Li XK, Ji WJ, Zhao J, Wang SJ, Au CT. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15. *Journal of Catalysis*. 2005;236(2):181-9.
- [39] Yin SF, Xu BQ, Wang SJ, Au CT. Nanosized Ru on high-surface-area superbasic ZrO<sub>2</sub>-KOH for efficient generation of hydrogen via ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 2006;301(2):202-10.

- [40] García-García FR, Ma YH, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor. *Catalysis Communications*. 2008;9(3):482-6.
- [41] Szmigiel D, Raróg-Pilecka W, Miskiewicz E, Kaszkur Z, Kowalczyk Z. Ammonia decomposition over the ruthenium catalysts deposited on magnesium-aluminum spinel. *Applied Catalysis A: General*. 2004;264(1):59-63.
- [42] Raróg-Pilecka W, Miskiewicz E, Szmigiel D, Kowalczyk Z. Structure sensitivity of ammonia synthesis over promoted ruthenium catalysts supported on graphitised carbon. *Journal of Catalysis*. 2005;231(1):11-9.
- [43] Klerke Ar, Klitgaard S, Fehrmann R. Catalytic Ammonia Decomposition Over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates. *Catalysis Letters*. 2009;130(3):541-6.
- [44] Yin SF, Xu BQ, Wang SJ, Ng CF, Au CT. Magnesia–Carbon Nanotubes (MgO–CNTs) Nanocomposite: Novel Support of Ru Catalyst for the Generation of CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen from Ammonia. *Catalysis Letters*. 2004;96(3):113-6.
- [45] Jacobsen CJH, Dahl S, Hansen PL, Törnqvist E, Jensen L, Topsøe H, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;163(1–2):19-26.
- [46] Raróg-Pilecka W, Szmigiel D, Komornicki A, Zieliński J, Kowalczyk Z. Catalytic properties of small ruthenium particles deposited on carbon: Ammonia decomposition studies. *Carbon*. 2003;41(3):589-91.
- [47] Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, Muhler M. The Ammonia-Synthesis Catalyst of the Next Generation: Barium-Promoted Oxide-Supported Ruthenium. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40(6):1061-3.
- [48] Jacobsen CJH, Dahl S, Hansen PL, Törnqvist E, Jensen L, Topsøe H, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;163(1-2):19-26.
- [49] Zhang J, Xu H, Ge Q, Li W. Highly efficient Ru/MgO catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition: Synthesis, characterization and promoter effect. *Catalysis Communications*. 2006;7(3):148-52.
- [50] García-García F, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Role of B5-Type Sites in Ru Catalysts used for the NH<sub>3</sub> Decomposition Reaction. *Topics in Catalysis*. 2009;52(6):758-64.
- [51] Mustard DG, Bartholomew CH. Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts. *Journal of Catalysis*. 1981;67(1):186-206.
- [52] Prasad V, Karim AM, Arya A, Vlachos DG. Assessment of Overall Rate Expressions and Multiscale, Microkinetic Model Uniqueness via Experimental Data Injection: Ammonia Decomposition on Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  for Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000;0(0).
- [53] Duan X, Zhou J, Qian G, Li P, Zhou X, Chen D. Carbon Nanofiber-Supported Ru Catalysts for Hydrogen Evolution by Ammonia Decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. 2010;31(8):979-86.
- [54] Shen X, Garces L-J, Ding Y, Laubernds K, Zenger RP, Aindow M, et al. Behavior of H<sub>2</sub> chemisorption on Ru/TiO<sub>2</sub> surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses. *Applied Catalysis A: General*. 2008;335(2):187-95.
- [55] Scheffer B, Molhoek P, Moulijn JA. Temperature-programmed reduction of NiO/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulphurization catalysts. *Applied Catalysis*. 1989;46(1):11-30.
- [56] Li C, Chen Y-W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*. 1995;256(2):457-65.
- [57] Hoffer BW, Dick van Langeveld A, Janssens J-P, Bonn  RLC, Lok CM, Moulijn JA. Stability of highly dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of pretreatment. *Journal of Catalysis*. 2000;192(2):432-40.

- [58] Shido T, Lok M, Prins R. Characterization of highly dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by EXAFS analysis of higher shells. *Topics in Catalysis*. 1999;8(3):223-36.
- [59] Ng KT, Hercules DM. Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. 1976;80(19):2094-102.
- [60] Hoste S, van de Vondel D, van der Kelen GP, de Deken J. XPS of a steam reforming NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1979;16(3):407-13.
- [61] Puello-Polo E, Brito JL. Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008;281(1-2):85-92.
- [62] Bradford MCJ, Fanning PE, Vannice MA. Kinetics of NH<sub>3</sub> decomposition over Well Dispersed Ru. *Journal of Catalysis*. 1997;172(2):479-84.
- [63] S. K. Roy NR, K. Mukherjee, S. P. Sen. Kinetic and Mechanism of Ammonia Decomposition Over Alumina Supported Nickel Catalyst. The fertilizer Corporation of India Limited. 1975;41, A(5):485-95.
- [64] Gobina EN, Oklany JS, Hughes R. Elimination of Ammonia from Coal Gasification Streams by Using a Catalytic Membrane Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1995;34(11):3777-83.
- [65] Collins JP, Way JD. Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor. *Journal of Membrane Science*. 1994;96(3):259-74.
- [66] Zhang J, Xu H, Li W. High-purity CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> generation from NH<sub>3</sub> via the ultra permeable and highly selective Pd membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006;277(1-2):85-93.
- [67] Maeda A, Hu Z, Kunimori K, Uchijima T. Effect of high-temperature reduction on ammonia decomposition over niobia-supported and niobia-promoted rhodium catalysts. *Catalysis Letters*. 1988;1(5):155-7.
- [68] Qu L, Zhang W, Kooyman PJ, Prins R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. *Journal of Catalysis*. 2003;215(1):7-13.
- [69] Moulijn JA, van Diepen AE, Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Applied Catalysis A: General*. 2001;212(1–2):3-16.
- [70] Lif J, Odenbrand I, Skoglundh M. Sintering of alumina-supported nickel particles under amination conditions: Support effects. *Applied Catalysis A: General*. 2007;317(1):62-9.
- [71] Rochefort D, Dabo P, Guay D, Sherwood PMA. XPS investigations of thermally prepared RuO<sub>2</sub> electrodes in reductive conditions. *Electrochimica Acta*. 2003;48(28):4245-52.
- [72] Atanasoska L, Atanasoski RT, Pollak FH, O'Grady WE. Single crystal RuO<sub>2</sub>/Ti and RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface: LEED, Auger and XPS study. *Surface Science*. 1990;230(1–3):95-112.
- [73] Chan HYH, Takoudis CG, Weaver MJ. High-Pressure Oxidation of Ruthenium as Probed by Surface-Enhanced Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopies. *Journal of Catalysis*. 1997;172(2):336-45.
- [74] Okal J, Zawadzki M, Tylus W. Microstructure characterization and propane oxidation over supported Ru nanoparticles synthesized by the microwave-polyol method. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;101(3–4):548-59.
- [75] Mazziere V, Coloma-Pascual F, Arcoya A, L'Argentièrre PC, Fi, amp, et al. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Surface Science*. 2003;210(3–4):222-30.
- [76] Kim KS, Winograd N. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces. *Journal of Catalysis*. 1974;35(1):66-72.
- [77] Maroto-Valiente A, Cerro-Alarcón M, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Effect of the metal precursor on the surface site distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ru

- catalysts: catalytic effects on the n-butane/ $\text{H}_2$  test. *Applied Catalysis A: General*. 2005;283(1–2):23–32.
- [78] Zhong Z-h, Aika K-i. Effect of ruthenium precursor on hydrogen-treated active carbon supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Inorganica Chimica Acta*. 1998;280(1–2):183–8.
- [79] Jang JH, Han S, Hyeon T, Oh SM. Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes. *Journal of Power Sources*. 2003;123(1):79–85.
- [80] Plyuto YV, V. Babich I, Sharanda LF, Marco de Wit A, Mol JC. Thermolysis of  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  supported on silica and alumina. *Thermochimica Acta*. 1999;335(1–2):87–91.
- [81] Coq B, Crabb E, Warawdekar M, Bond GC, Slaa JC, Galvagno S, et al. Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallic catalysts: Preparation and characterization. *Journal of Molecular Catalysis*. 1994;92(1):107–21.
- [82] Coq B, Bittar A, Figueras F. Hydrogenolysis and isomerization of alkanes on  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysis of varying dispersions. *Applied Catalysis*. 1990;59(1):103–21.
- [83] van Veen JAR, Jonkers G, Hesselink WH. Interaction of transition-metal acetylacetonates with  $[\gamma]\text{-Al}_2\text{O}_3$  surfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1989;85(2):389–413.
- [84] Van Veen JAR, De Jong-Versloot MPC, Van Kessel GMM, Fels FJ. A thermoanalytic-mass spectrometric study of oxide-supported acetyl acetonates. *Thermochimica Acta*. 1989;152(2):359–70.
- [85] Madhavaram H, Idriss H, Wendt S, Kim YD, Knapp M, Over H, et al. Oxidation Reactions over  $\text{RuO}_2$ : A Comparative Study of the Reactivity of the (110) Single Crystal and Polycrystalline Surfaces. *Journal of Catalysis*. 2001;202(2):296–307.
- [86] Betancourt P, Rives A, Hubaut R, Scott CE, Goldwasser J. A study of the ruthenium–alumina system. *Applied Catalysis A: General*. 1998;170(2):307–14.
- [87] Balint I, Miyazaki A, Aika K-i. Methane Reaction with  $\text{NO}$  over Alumina-Supported  $\text{Ru}$  Nanoparticles. *Journal of Catalysis*. 2002;207(1):66–75.
- [88] Michel B. Heterogeneous catalysis by metals. *Journal of Molecular Catalysis*. 1985;30(1–2):27–38.
- [89] Zheng W, Zhang J, Xu H, Li W.  $\text{NH}_3$  Decomposition Kinetics on Supported  $\text{Ru}$  Clusters: Morphology and Particle Size Effect. *Catalysis Letters*. 2007;119(3):311–8.
- [90] Takezawa N, Mezaki R. Langmuir-temkin-pyzhev rate models for ammonia decomposition reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1970;48(4):428–31.
- [91] Tamaru K, Tanaka K-i, Fukasaku S, Ishida S. Decomposition of ammonia on a nickel catalyst. *Transactions of the Faraday Society*. 1965;61:765–72.
- [92] Dahl S, Sehested J, Jacobsen CJH, Törnqvist E, Chorkendorff I. Surface science based microkinetic analysis of ammonia synthesis over ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000;192(2):391–9.
- [93] Santos J, Dumesic JA. Ammonia Synthesis as a Catalytic Probe of  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  Catalysts Prepared by Decomposition of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . In: B. Imelik CNGCHPPMPGGAM, Vedrine JC, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier 1982, p. 43–51.
- [94] Ohtsuka Y, Xu C, Kong D, Tsubouchi N. Decomposition of ammonia with iron and calcium catalysts supported on coal chars. *Fuel*. 2004;83(6):685–92.
- [95] Jedynak A, Kowalczyk Z, Szmigiel D, Raróg W, Zieliński J. Ammonia decomposition over the carbon-based iron catalyst promoted with potassium. *Applied Catalysis A: General*. 2002;237(1–2):223–6.
- [96] Duan X, Qian G, Zhou X, Sui Z, Chen D, Yuan W. Tuning the size and shape of  $\text{Fe}$  nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;101(3–4):189–96.

- [97] Zheng W, Zhang J, Ge Q, Xu H, Li W. Effects of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;80(1–2):98-105.
- [98] Yao LH, Li YX, Zhao J, Ji WJ, Au CT. Core-shell structured nanoparticles (M@SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO; M=Fe, Co, Ni, Ru) and their application in CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> production via NH<sub>3</sub> decomposition. *Catalysis Today*. 2010;158(3–4):401-8.
- [99] Li Y, Li D, Wang G. Methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. *Catalysis Today*. 2011;162(1):1-48.
- [100] Hüttinger M, Küppers J. Intermediate product identification for ammonia decomposition at Ni (110). *Surface Science Letters*. 1983;130(1):L277-L82.
- [101] Hüttinger M, Küppers J. Intermediate product identification for ammonia decomposition at Ni (110). *Surface Science*. 1983;130(1):L277-L82.
- [102] Ermakova MA, Ermakov DY. Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. *Catalysis Today*. 2002;77(3):225-35.
- [103] Bassignana IC, Wagemann K, Küppers J, Ertl G. Adsorption and thermal decomposition of ammonia on a Ni(110) surface: Isolation and identification of adsorbed NH<sub>2</sub> and NH. *Surface Science*. 1986;175(1):22-44.
- [104] Song Z, Cai T, Hanson JC, Rodriguez JA, Hrbek J. Structure and Reactivity of Ru Nanoparticles Supported on Modified Graphite Surfaces: A Study of the Model Catalysts for Ammonia Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(27):8576-84.
- [105] Papapolymerou G, Bontozoglou V. Decomposition of NH<sub>3</sub> on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1997;120(1-3):165-71.
- [106] Ganley JC, Riechmann KL, Seebauer EG, Masel RI. Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors. *Journal of Catalysis*. 2004;227(1):26-32.
- [107] Chen J, Zhu ZH, Wang S, Ma Q, Rudolph V, Lu GQ. Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(2):404-10.

## 4. Capítulo IV

---

### **Síntesis de Nanofibras de Carbono en monolitos cerámicos e impacto de los tratamientos oxidativos en la adherencia del material nanocarbonoso para su uso como soporte catalítico.**

Este capítulo se basa en la síntesis y caracterización de nanofibras de carbono crecidas sobre reactores monolíticos de cordierita, para ser empleados como soportes estructurados. Adicionalmente, se estudiará el impacto que tienen en la adherencia del material nanocarbonoso al soporte, los procesos de funcionalización empleados para la generación de grupos superficiales oxigenados.

#### 4.1 Introducción

En la actualidad, la mayoría de los procesos industriales son llevados a cabo mediante reacciones catalíticas; algunos de estos procesos incluyen la producción de productos derivados del petróleo, polímeros y otras reacciones de interés como los procesos de reducción de contaminantes. En muchos casos, estas reacciones son llevadas a cabo en reactores de lecho fijo, donde la selectividad y la velocidad de la reacción catalítica son afectadas por fenómenos de transferencia de masa y energía [1-3].

Reactores estructurados como monolitos cerámicos, presentan diferentes ventajas en comparación a los tradicionales reactores rellenos de partículas dispuestas al azar [4-5], presentan baja pérdida de carga, distribución uniforme de flujo, tiempos de residencia uniformes, ausencia de volúmenes muertos, ausencia de puntos calientes o fríos, entre otras. Sin embargo, estos sistemas catalíticos presentan baja área superficial, haciendo necesario la incorporación de una fase de elevada área superficial como alúmina o sílice. No obstante, hay casos en donde la reacción en fase gas que tiene lugar sobre la superficie del reactor monolítico también exhibe limitaciones de transferencia de masa, como por ejemplo la combustión de metano sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado en cordierita. Robert y cols. [6], determinaron que esta reacción tiene lugar bajo limitaciones difusionales. Este tipo de fenómenos viene principalmente asociado a reacciones que presenta velocidades de reacción elevadas.

Entre los diferentes tipos de materiales comúnmente empleados como soporte catalítico (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.), los materiales carbonosos presentan propiedades interesantes como: (i) son resistentes a diferentes medios ácidos o básicos, (ii) presentan la posibilidad de controlar hasta cierto punto la porosidad



y su superficie química, (iii) permiten poder recuperar fácilmente la fase activa mediante su combustión [7-8], entre otras. Nuevos tipos de reactores y catalizadores estructurados, que adicionalmente de presentar elevada área superficial, presentan volúmenes de poro del tipo mesoporos ( $2 < dp < 50$  nm), tales como nanofibras de carbono, han sido objeto de estudio recientemente [9-11]. Texturalmente hablando, estos sistemas pueden ser considerados como el negativo de sistema tradicional de alúmina o sílice, es decir, la estructura no porosa de estos sólidos sería en el caso de un sistema compuesto de nanofibras de carbono, la fracción porosa y viceversa, la figura 4.1, muestra una ejemplificación de esto.



Figura 4.1: Representación de un soporte inorgánico convencional (izqda.) y de un agregado de nanofibras de carbono (decha.)

Estos nuevos tipos de materiales nanocarbonosos presentan interesantes propiedades tanto electrónicas, de adsorción, mecánicas y térmicas. Desde un punto de vista electrónico, esta propiedad viene gobernada por dos factores: el diámetro del tubo y la helicidad, la cual está definida por la forma de enrollado de las láminas de grafeno para formar el nanotubo. Estudios teóricos han relacionado la interacción de metales de transición con nanotubos de carbono y con grafito, indicando diferencias sustanciales entre la interacción metal-soporte [12]. Los autores atribuyeron estas variaciones con la curvatura del soporte donde la fase activa (Ni) era depositada. Adicionalmente, la curvatura del tubo también afectaba el momento magnético de los átomos de níquel

depositados sobre la pared del nanotubo, haciendo que la dirección de la transferencia de carga entre la partícula y el carbón podría ser invertida. Este hecho hace pensar en la posibilidad de poder modificar el tipo de interacción metal-soporte, el cual ha sido punto de importantes atenciones desde el punto de vista catalítico. Adicionalmente, la curvatura de la lámina de grafeno en un nanotubo de carbono, resulta en una disminución del calor de adsorción con respecto a la misma lámina plana. De hecho, el enrollado de la lámina de grafeno para dar un nanotubo, causa la rehibridización de los orbitales del carbón, conllevando a modificaciones de la densidad  $\pi$  de las láminas de grafeno. Adicionalmente, la presencia de defectos, así como la presencia de impurezas, entre otras pueden cambiar las propiedades de adsorción de estos materiales.

Una característica importante que debe poseer un soporte catalítico es que debe ser mecánica y térmicamente resistente, para así poder operar por largos periodos de tiempo, sin que el desempeño del catalizador se vea afectado a causa de problemas de pérdida de área superficial, entre otros. Los nanotubos de carbono se encuentran formados exclusivamente por enlaces covalentes de átomos de carbono, y por tanto podrían ser en teoría uno de los materiales más resistentes con módulos de Young en el orden de Tera-Pascales [13]. Térmicamente hablando, una de las formas más sencillas de determinar la resistencia a la temperatura, es mediante análisis termogravimétrico (TGA). Ha sido reportado que nanotubos o nanofibras de carbono son más estable a la oxidación que carbón activado [11]. Sin embargo, la presencia de trazas metálicas puede hacer disminuir la temperatura máxima de oxidación.

Teniendo en cuenta las ventajas presentadas por estos materiales, no es raro pensar de estos como excelentes candidatos para su uso como soporte. Catalíticamente hablando, el uso de un soporte permite incrementar la dispersión de la fase activa, casi un criterio *sinequanon* en catálisis heterogénea. Sin embargo, debido a la hidrofobicidad natural de las nanofibras de carbón, hace necesario la introducción de grupos funcionales capaces de modificar la química superficial de estos carbones, incrementando así la interacción entre el soporte y el precursor catalítico. La introducción de oxígeno como sitio de anclaje [7], es una de las estrategias más común empleada en comparación con otros heteroátomos como azufre, nitrógeno, entre otros. Sin embargo, estos grupos superficiales no son generados únicamente por la reacción con oxígeno, también son resultado de la interacción con agentes oxidantes en fase gas (ozono, óxido nítrico, dióxido de carbono), o en fase líquida (ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, etc.) empleando en algunos casos temperaturas elevadas (temperatura de ebullición del agente oxidante). Ros y cols. [14], determinaron que los efectos de los diferentes procesos oxidativos de nanofibras de carbono causaban modificaciones superficiales únicamente, principalmente en los sitios de defectos o bordes de los planos grafiticos, donde el incremento del área superficial tras los diferentes tratamientos estaba relacionado con un incremento de la rugosidad superficial, por la remoción de la partícula catalítica dejando el espacio interno de las nanofibras accesible e incluso por la remoción de restos de carbón no grafitico. Un aspecto importante a resaltar para su aplicación como soporte catalítico, son las relacionadas en cuanto al tamaño de estos sistemas. El tamaño nanométrico de éstos, conlleva a que su uso en sistemas catalíticos como

lechos fijos, sea un problema debido a las elevadas pérdidas de carga dentro del reactor. En segundo lugar, el uso de estos en sistemas como en tanques agitados, conlleva el empleo de unidades de filtración y separación especializadas, con la finalidad de evitar la pérdida del catalizador, aparte de los problemas de atrición de las partículas del catalizador.

Teniendo en cuenta las excelentes propiedades de estos sistemas nanocarbonosos y las ventajas desde el punto de vista ingenieril que traen intrínsecamente el uso de soportes estructurados, como los comentados anteriormente, este capítulo está enfocado en primer lugar en obtener un soporte catalítico estructurado formado por nanofibras de carbono y en segundo lugar determinar el impacto que tienen diversos agentes oxidantes en la adherencia entre el material nanocarbonoso y el soporte estructurado.

## **4.2 Síntesis de los soportes nanocarbonosos estructurados**

El proceso de síntesis del material nanocarbonoso depositado sobre los soportes de cordierita ha sido llevado a cabo mediante el método de descomposición catalítica en fase vapor (CVD), empleando como gas fuente de carbono el etano. En primer lugar, las condiciones óptimas de crecimientos fueron determinadas mediante experimentos en termobalanza, empleando catalizadores monolíticos de níquel, descritos en la “*metodología experimental*” y también empleados en el **capítulo III** de esta tesis. El tamaño de los catalizadores utilizados fue de 10 mm de largo por 10mm ancho. Las variables estudiadas fueron: relación de etano/hidrógeno y temperatura de crecimiento. Una vez determinadas las condiciones ideales, el crecimiento de los soportes estructurados fue llevado a cabo de acuerdo al montaje experimental mostrado

en la “*metodología experimental*”, empleando catalizadores monolíticos de níquel de 65 mm de largo por 10 mm de ancho, similares a los reportados en el **capítulo III**.

#### **4.3 Funcionalización de las nanofibras de carbono**

El principal objetivo de las funcionalizaciones llevadas en el material nanocarbonoso (CNFs), tras su crecimiento en el soporte de cordierita, es determinar el impacto causado a la adherencia entre las nanofibras de carbono y el soporte estructurado, a fin de alcanzar un compromiso entre la adhesión y la generación de grupos superficiales oxigenados que puedan servir como puntos de anclaje para la deposición del catalizador. Para ello se han empleado los tratamientos que se describen a continuación:

- Ácido nítrico (65%) a temperatura de ebullición. AC-XT
- Ácido nítrico (1M) a temperatura ambiente. AD-X
- Ácido nítrico (1M) a temperatura de ebullición. AD-XT
- Peróxido de Hidrógeno (30%). HP-X.

Donde  $X$  y  $T$  denotan el tiempo de tratamiento en horas (1, 3 y 5) y si el tratamiento fue llevado a cabo a la temperatura de ebullición, respectivamente. Por ejemplo la muestra AC-5T, quiere decir que fue sometida a tratamiento con ácido nítrico concentrado por 5 horas a temperatura de ebullición del agente oxidante (383 K).

#### **4.4 Técnicas de caracterización**

Todos los soportes catalíticos fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas como: adsorción de nitrógeno (BET), Microscopia de barrido

(SEM-EDX), Microscopía de Transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia Raman, desorción a temperatura programada (TPD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), adicionalmente el contenido de metales de los lixiviados de los tratamientos de funcionalización fueron medidos mediante espectroscopia de emisión óptica acoplado inductivamente (ICP-OES). Finalmente, la adherencia de todos los soportes nanocarbonosos sintetizados fueron probadas mediante tratamiento de ultrasonido hasta tiempos de 1 hora de duración.

## **4.5 Resultados y Discusión**

### 4.5.1 Determinación de las condiciones optimas de crecimiento.

En trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación [15-17], se determinó el efecto sobre las propiedades texturales de CNFs soportadas en monolitos cerámicos y micro reactores de acero, entre otros; variando el tipo de gas empleado como fuente de carbono ( $\text{CH}_4$  o  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Encontrando que el crecimiento del material nanocarbonoso estaba afectado en primer lugar por la temperatura de crecimiento, encontrando un óptimo entre 853 y 923 K. Adicionalmente, se determinó que el crecimiento nanofibras de carbono empleando etano como gas precursor, conllevaba a un crecimiento homogéneo a lo largo de todos los canales del monolito, mientras que temperaturas elevadas inducían una disminución de la resistencia a la fractura.

Teniendo en cuenta estos resultados, a continuación se muestra el efecto de variables como la temperatura y la relación  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  afectan el crecimiento del material nanocarbonoso. Cabe destacar que estos estudios fueron llevados a cabo en termobalanza y una vez determinadas las condiciones óptimas de

crecimiento, todas las reacciones de síntesis del material nanocarbonoso fueron realizadas mediante el montaje mostrado en el **capítulo III** de “*Metodología Experimental*”.

#### **4.5.1.1 Efecto de la relación $C_2H_6/H_2$ .**

Basados en los resultados comentados anteriormente, se estudia el efecto de la incorporación de hidrógeno en el crecimiento del material nanocarbonoso, empleando como temperatura de crecimiento 873 K. En la figura 4.2.a-b se muestra la productividad de carbón (g CNFs/g Monolito) y la velocidad de crecimiento ( $r_c$ (g CNFs/g Monolito·min.), en función del tiempo de reacción.

En la figura 4.2.a, se puede observar que la productividad hacia carbón es mayor para la relación  $C_2H_6/H_2$  100/100. No obstante, al analizar los valores extremos de relación  $C_2H_6/H_2$  (100/0 y 200/100), es posible determinar que en el caso que no es introducido hidrógeno en la alimentación, la productividad hacia carbono alcanza su valor máximo de 10%, a los 15 minutos de reacción, desactivándose por completo debido al encapsulamiento de la partícula de níquel. Sin embargo, el efecto contrario ocurre cuando un exceso de hidrógeno es introducido ( $C_2H_6/H_2$ , 100/200), en este caso la elevada concentración de hidrógeno retarda el crecimiento del material nanocarbonoso, ocasionado por la competencia entre el hidrógeno y el etano por los sitios activos (catalizador), alcanzando la misma productividad de carbono (10%) que para el caso anterior, pero tras 65 minutos de reacción.

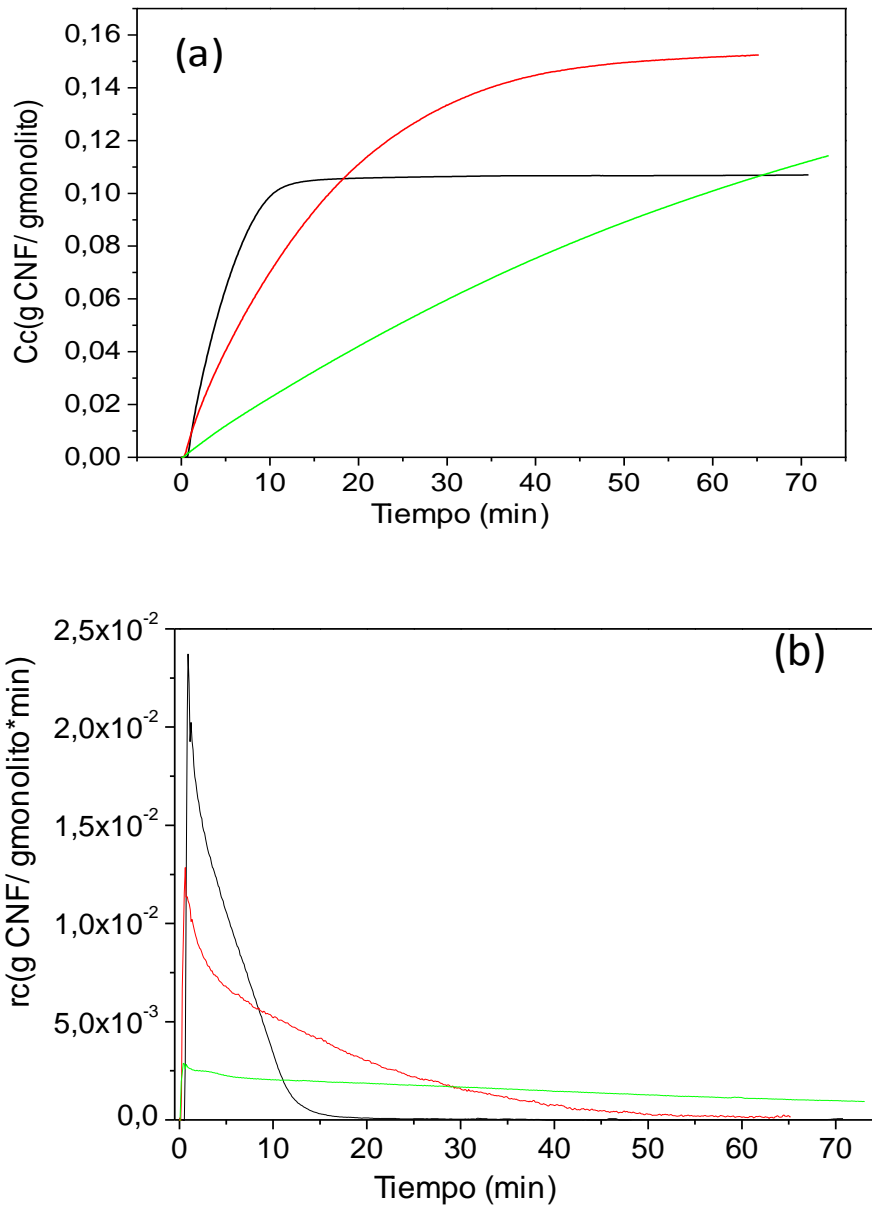


Figura 4.2: Efecto de la relación  $C_2H_6/H_2$  (mL/min.) en el crecimiento de nanofibras de carbono en el catalizador de níquel estructurado (Ni/Al/M): (L. Negra)  $C_2H_6/H_2$  100/0; (L. Roja)  $C_2H_6/H_2$  100/100; (L. Verde)  $C_2H_6/H_2$  100:200. (a) Productividad de CNFs y (b) Velocidad de crecimiento empleando 873 K.

La figura 4.2.b, muestra la velocidad de crecimiento de nanofibras de carbono, se puede observar que en el caso en que no es alimentado  $H_2$ , la velocidad de reacción incrementa velozmente en los primeros instantes de reacción, a tal punto que conlleva a la desactivación casi inmediata por causa del encapsulamiento de la partícula catalítica y haciendo decaer la velocidad hasta cero. Sin embargo, cuando es alimentado un exceso de hidrógeno, se observa



que la velocidad de crecimiento de CNFs, en los primeros instantes de reacción disminuye hasta 5 veces menos lo cual está relacionado con la adsorción de hidrógeno en los sitios activos de catalizador, inhibiendo la formación de CNFs. No obstante, se observa que cuando es alimentada una relación  $C_2H_6/H_2$  100/100, la velocidad de crecimiento alcanza un valor medio, produciéndose una desactivación suave a medida que la reacción transcurre.

#### **4.5.1.2 Efecto de la temperatura de reacción.**

Teniendo en cuenta que el mejor resultado de crecimiento de nanofibras de carbono ha sido empleando una relación  $C_2H_6/H_2$  100/100 (mL/min.), a continuación se presentan los resultados obtenidos variando la temperatura de crecimiento. La figura 4.3.a y b muestran la productividad de CNFs y la velocidad de crecimiento en función del tiempo de reacción respectivamente. La figura 4.3.a, muestra como la productividad hacia CNFs, incrementa con la temperatura. Sin embargo, se observa un máximo de productividad para la reacción llevada a cabo a 873 K, mientras que para 923 K la productividad es inferior a la obtenida para 873 K. Observando la velocidad de crecimiento (figura 4.3.b), se puede notar, que tanto la reacción llevada a cabo a 873 como 923 K presentan una velocidad de crecimiento muy similares a tiempos iniciales muy cortos (<10 min.). Sin embargo, la reacción llevada a cabo 923 K presenta una caída de la velocidad (velocidad de desactivación) más acusada que en el caso del crecimiento llevado a cabo por 873 K. Efectos de sinterización del catalizador o incremento de la constante de desactivación e incluso impedimentos de tipos estéricos [18-19], podrían ser la posible causa de la disminución de la productividad hacia carbono y del aumento de la velocidad de desactivación. Por otra parte, el uso de temperatura de síntesis superiores a

923 K ocasiona el colapso (fractura) del soporte de cordierita, producto del excesivo y descontrolado crecimiento de material nanocarbonoso, (ver anexo IV, figura A.4.1).

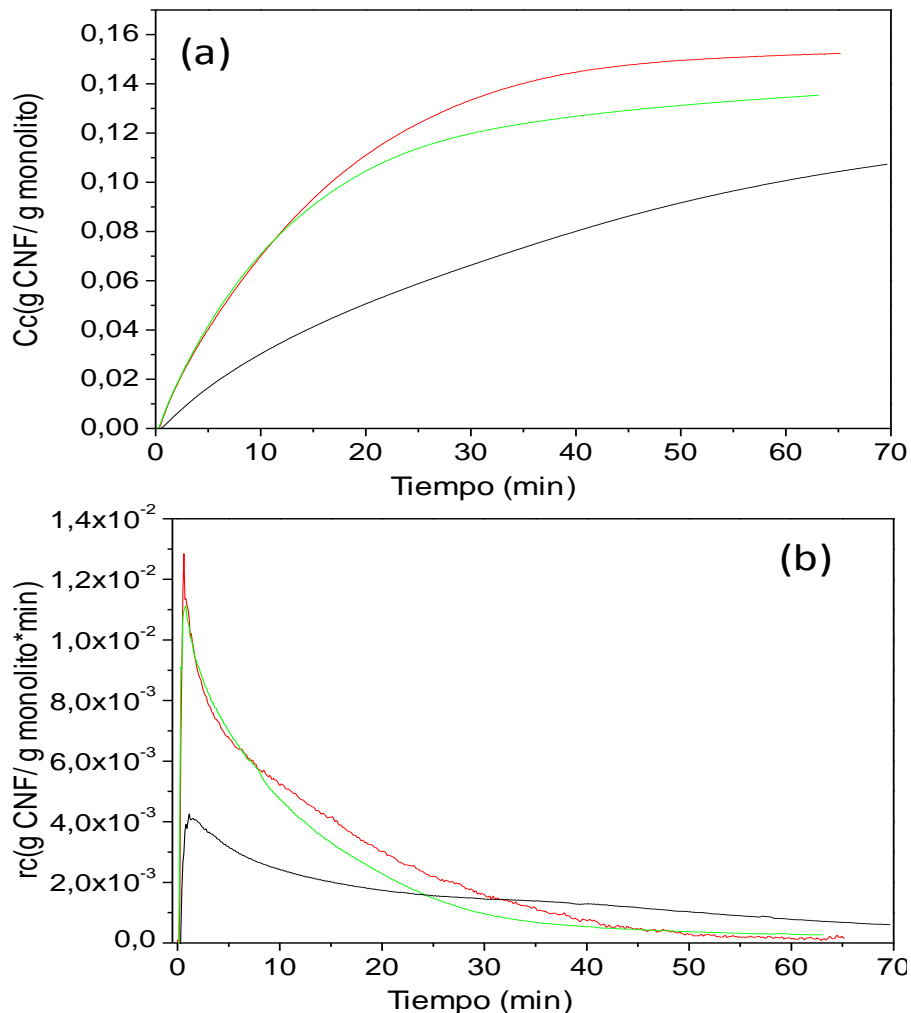


Figura 4.3: Efecto de la relación temperatura en el crecimiento de nanofibras de carbono en el catalizador de níquel estructurado (Ni/Al/M): (L. Negra) 823 K; (L. Roja) 873 K; (L. Verde) 923 K. (a) Productividad de CNFs y (b) Velocidad de crecimiento. Relación C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> 100/100 (mL/min).

#### 4.5.1.3 Análisis preliminar de la superficie del soporte nanocarbonoso.

En la figura 4.4.a y b, muestran una fotografía y una micrografía representativa del monolito cubierto por nanofibras de carbono, empleando las condiciones optimas determinadas en los sub-apartados anteriores, empleando un tiempo de crecimiento de 3 horas con la finalidad de asegurar el encapsulamiento del

catalizador [17, 20]. Adicionalmente, la figura 4.4.c, muestra a mayor resolución de la apariencia del soporte estructurado, en la cual se pueden observar una red densa de filamentos carbonosos.

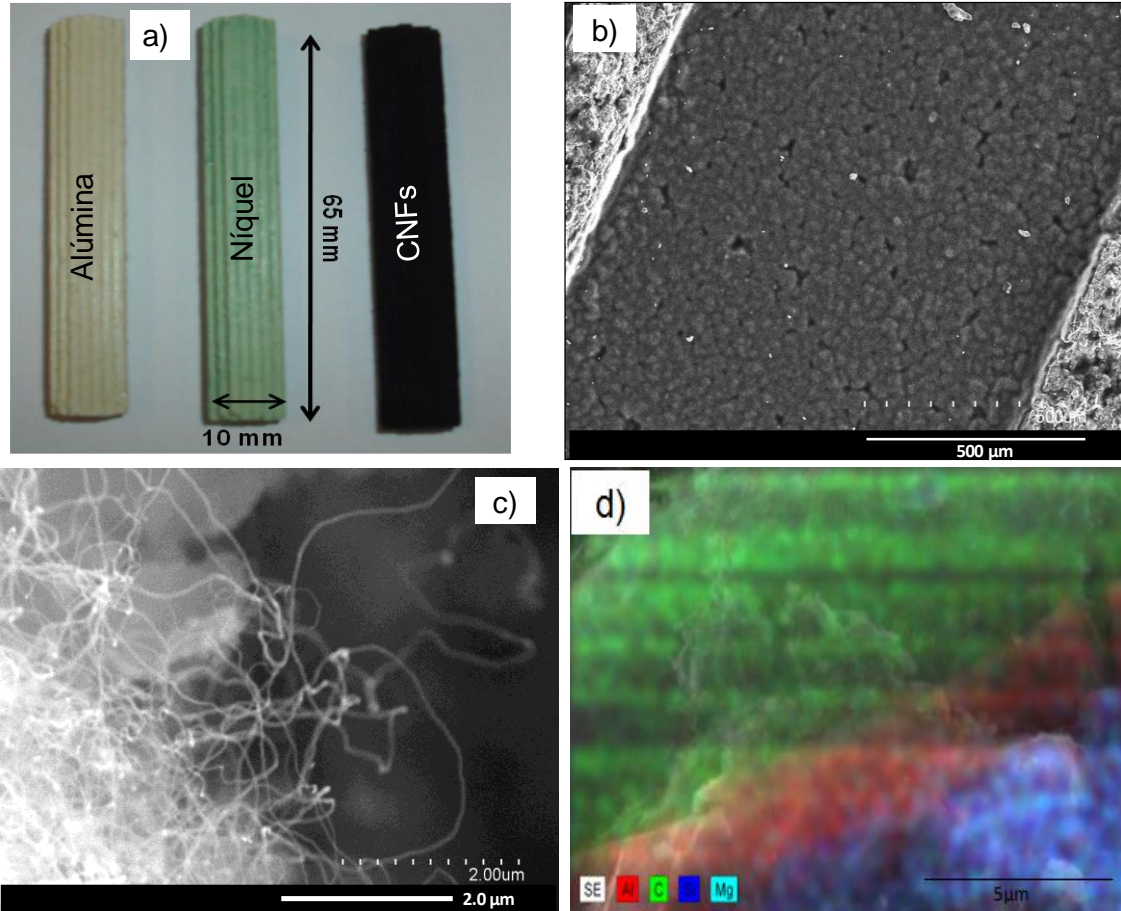


Figura 4.4: Imágenes representativas del soporte estructurado. (a) Fotografía en diferentes etapas de síntesis; (b) Micrografía SEM de un canal del soporte; (c) Detalle a mayor resolución de nanofibras de carbono de un canal del soporte; (d) Mapeo mediante SEM-EDX de una sección transversal del soporte estructurado nanocarbonoso.

Un análisis mediante mapeo por SEM-EDX de una sección transversal del soporte estructurado nanocarbonoso (figura 4.4.d), revela, que el espesor del recubrimiento de nanofibras de carbono se encuentra entre 7-10  $\mu\text{m}$ , mientras que el espesor del recubrimiento de alúmina obtenido mediante washcoating es de entre 2-3  $\mu\text{m}$ .

Una vez sintetizado los soportes estructurados con nanofibras de carbono, se procedió al estudio de los diversos tratamientos de funcionalización empleados

para la generación de grupos superficiales oxigenados. Se empleó un volumen de agente oxidante de  $12.5 \text{ cm}^3$  por cada 1 g de soporte estructurado nanocarbonoso.

4.5.2 Caracterización Fisicoquímica de los monolitos recubiertos de nanofibras de carbono luego de los tratamientos de funcionalización.

#### 4.5.2.1 Análisis Textural. Adsorción de nitrógeno. (BET)

La figura 4.5 presenta la isoterma de adsorción/desorción para el soporte estructurado de níquel luego del crecimiento de las nanofibras de carbono antes de funcionalizar (CNFs). Adicionalmente en el mismo grafico, se observa como imagen insertada, la distribución de tamaño de poro para el mismo soporte. A modo comparativo se muestra la isoterma de adsorción/desorción y distribución de tamaño poro del soporte estructurado de níquel antes de crecimiento del material nanocarbonoso (Ni/Al/M), el cual fue caracterizado en el **capítulo III** del presente trabajo. Se puede notar como la isoterma de adsorción/desorción para el soporte recubierto de nanofibras de carbono presenta un comportamiento típico de un sistema mesoporoso, con poros cilíndricos abiertos a ambos lados. A su vez, el diámetro de poro incrementa de 4.5 nm para el soporte catalítico (Ni/Al/M) a casi 10-13 nm luego del crecimiento de las nanofibras de carbono, en donde este tamaño de poro viene principalmente determinado por el entramado de nanofibras.

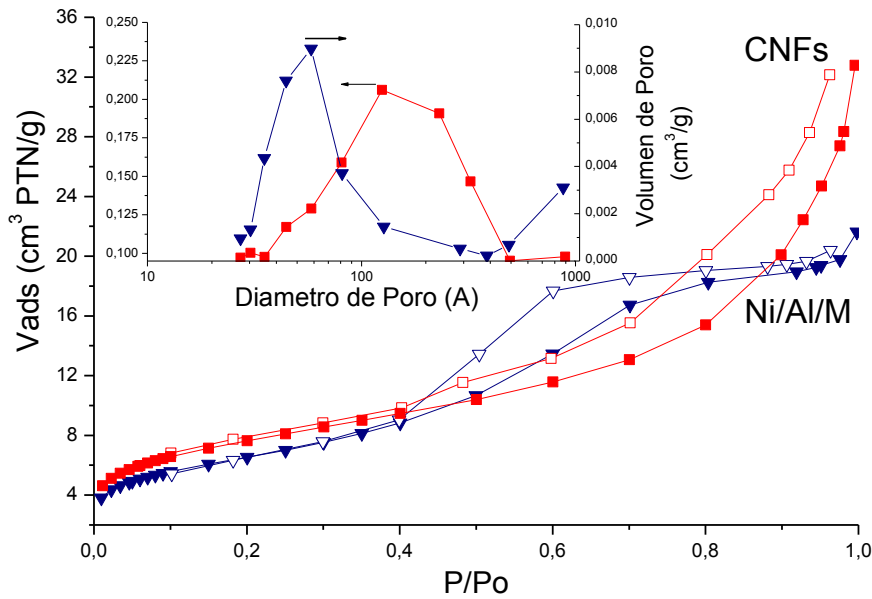


Figura 4.5: Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y distribución de diámetro de poro del soporte catalítico (Ni/Al/M) y luego de haber crecido nanofibras de carbono (CNFs).

Las propiedades texturales del monolito recubierto por nanofibras de carbono sin funcionalizar (obtenido en el apartado anterior), así como luego de ser sometidos a diversos tratamientos de oxidación son mostradas en la tabla 4.1. Es posible apreciar que sólo la muestra de nanofibras de carbono que no fue sometida a ningún tratamiento de funcionalización (CNFs) presenta valores de área y volumen microporoso, 10 m<sup>2</sup>/g CNFs y 0,01 cm<sup>3</sup>/g CNFs, respectivamente, aunque este último puede ser despreciado. Al comparar todos los tratamientos de oxidación estudiados, se puede notar que el incremento de la agresividad del tratamiento, conlleva a la modificación de las propiedades texturales, específicamente a un aumento del área superficial y del volumen de poro. No obstante, el tamaño de poro prácticamente permanece sin sufrir variaciones considerables. Esto indica que posiblemente el incremento del área superficial podría estar relacionado al incremento de la rugosidad de las nanofibras de carbono o por la eliminación de la partícula catalítica por el tratamiento de oxidación [14].

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 4.1, podemos clasificar el incremento del área superficial de acuerdo al tratamiento de oxidación aplicado en el siguiente orden creciente CNFs  $\approx$  CNF-HP < CNF-AD < CNF-ADT < CNF-ACT.

Tabla 4.1: Propiedades texturales de los monolitos recubiertos de nanofibras de carbono antes y después de diferentes tratamientos de oxidación.

Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g CNFs)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g CNFs)	Diámetro de Poro(nm) <sup>a</sup>
CNFs*	153	0,31	10
AC-1T	173	0,35	10
AC-3T	238	0,43	10
AC-5T	279	0,47	10
AD-1T	178	0,46	11
AD-3T	221	0,45	12
AD-5T	264	0,46	13
AD-1	148	0,33	10
AD-3	151	0,34	11
AD-5	154	0,37	10
HP-20	162	0,38	11

\* Área Microporosa 10 m<sup>2</sup>/g CNFs, calculada mediante t-plot.

<sup>a</sup> Calculado a partir del método BJH (ramal de adsorción).

#### 4.5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido. (SEM-EDX)

La figura 4.6 muestra imágenes mediante SEM del entramado de nanofibras de carbono presente en el soporte antes de funcionalizar, así como una micrografía representativa de cada grupo de funcionalizaciones llevadas a cabo.

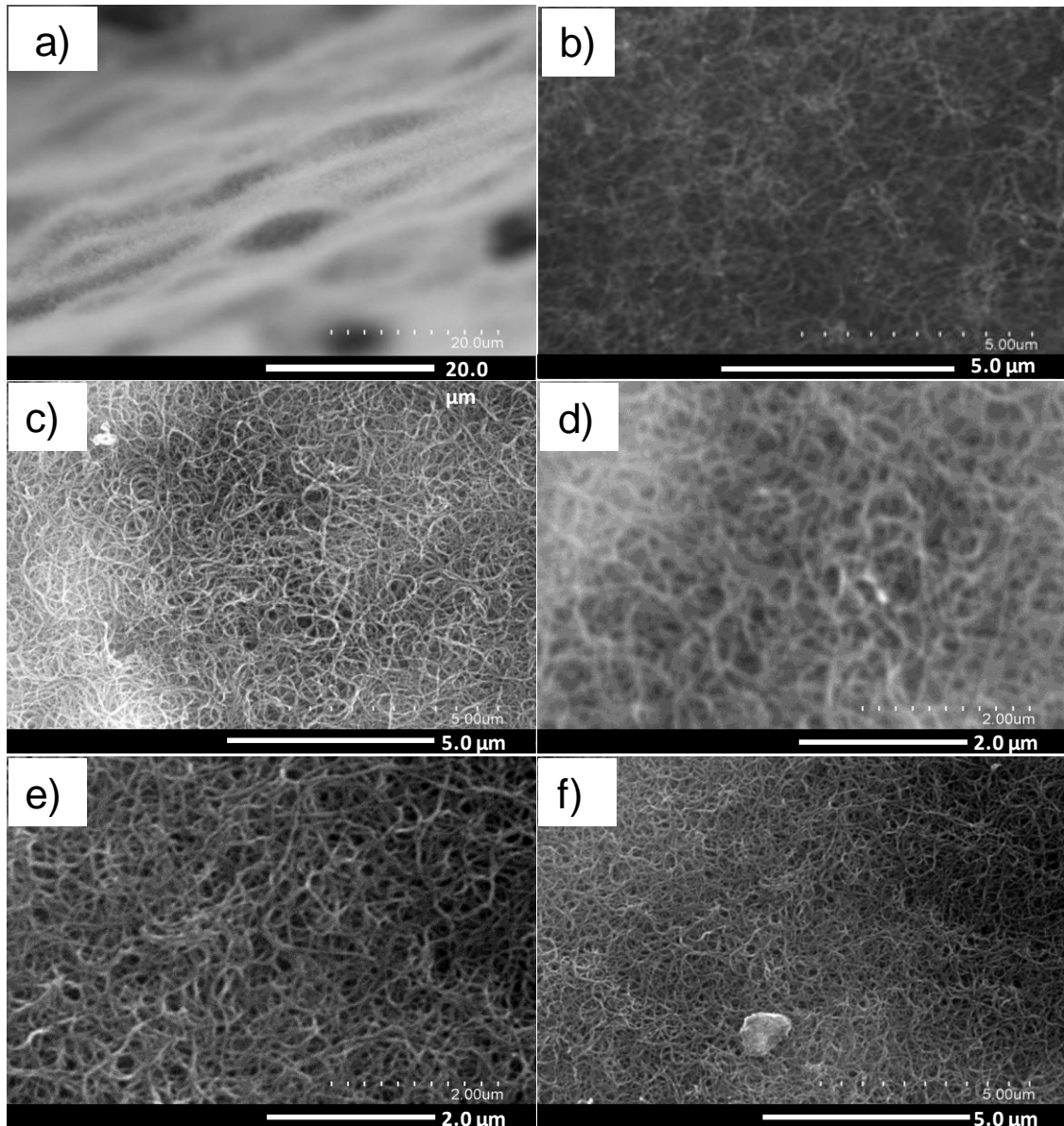


Figura 4.6: Imágenes SEM de los soportes antes y luego del tratamiento más agresivo de cada grupo. (a y b) Micrografías del soporte estructurado nanocarbonoso antes de funcionalizar (CNFs); (c) HP-20; (d) AD-5; (e) AD-5T y (f) AC-5T.

La figura 4.6.a, muestra una imagen de una pared del canal recubierta por una superficie homogénea y de aspecto suave de nanofibras de carbono para el caso del soporte estructurado nanocarbonoso antes de funcionalizar (CNFs), mientras que la figura 4.6.b se observa un detalle a mayor magnificación del soporte, en el cual se puede ver el entramado de nanofibras de carbono. En general, a medida que la agresividad del tratamiento de funcionalización aumenta, la morfología presentada por las nanofibras de carbono muestra ser

más definida que la mostrada antes de funcionalización. Adicionalmente, podemos observar como las muestras funcionalizadas con ácido nítrico concentrado y ácido nítrico diluido, ambas con temperatura (AC-5T y AD-5T, Figura 4.6.e y 4.6.f), muestran una morfología más porosa que por ejemplo la funcionalizada con peróxido de hidrógeno (HP-20). Este hecho pudiera ser atribuido a la eliminación de cualquier rastro de material inorgánico del soporte o incluso de carbón no grafitico remanente de la etapa de crecimiento.

#### **4.5.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)**

La estructura primaria de las nanofibras de carbono antes de funcionalización, así como posterior al tratamiento de oxidación más fuerte empleado (AC-5T), fue estudiado mediante microscopia electrónica de transmisión, a fin de determinar el daño causado a esta estructura. Un análisis a baja magnificación del soporte estructurado nanocarbonoso antes de funcionalizar, figura 4.7.a, muestra que las nanofibras de carbono presentan un tamaño homogéneo y con longitudes del orden de micras. La figura 4.7.b muestra un detalle de la punta de una nanofibra de carbono, en la cual se observa la partícula catalítica (Ni), la cual se encuentra recubierta o encapsulada por carbón. Se puede observar adicionalmente como los planos grafiticos de las nanofibras de carbono forman un ángulo entre ellos, característico de nanofibras tipo “*fishbone*”. El análisis mediante TEM del soporte estructurado nanocarbonoso luego del tratamiento de funcionalización (figura 4.7.c y d), muestra características similares a las presentadas antes de funcionalización. Un detalle de una nanofibra de carbono (figura 4.7.d), muestra la punta de una nanofibra de carbono la cual ha perdido la partícula catalítica, posiblemente debido al tratamiento de oxidación o por el procedimiento de preparación de la muestra para el análisis de TEM.



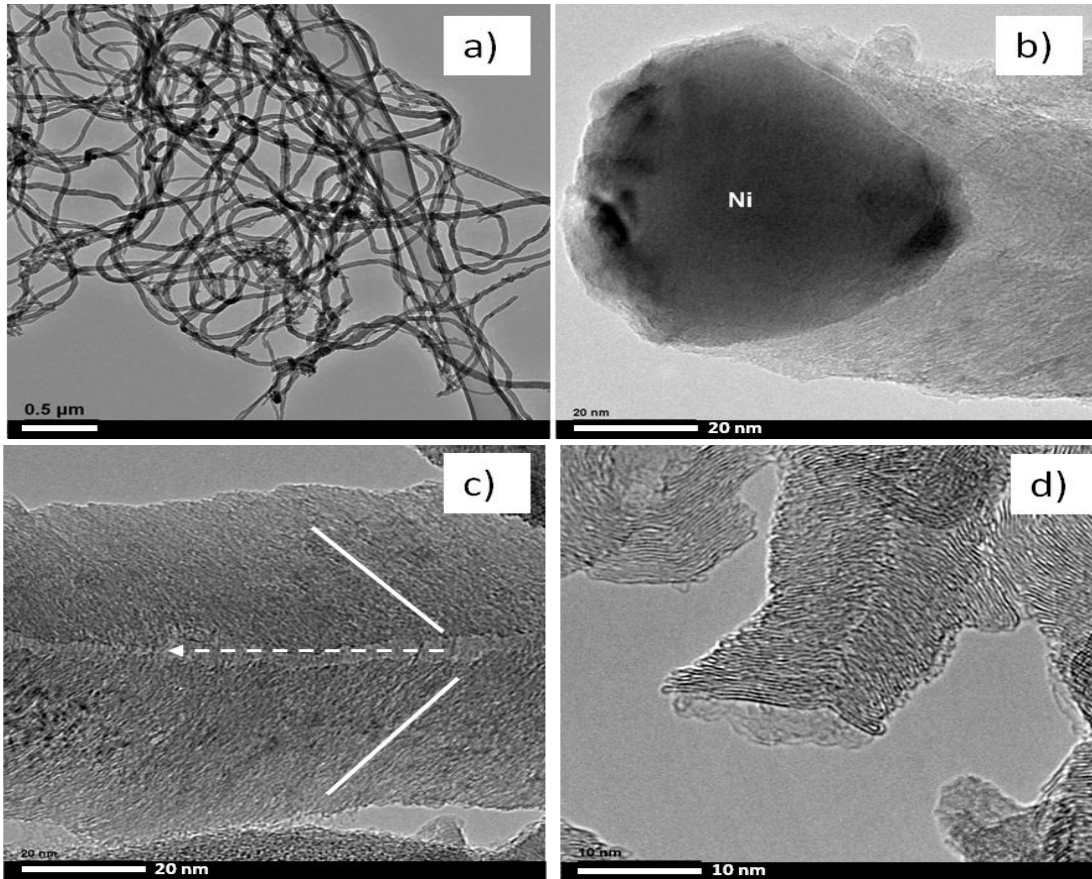


Figura 4.7: Imágenes representativas de TEM del soporte estructurado nanocarbonoso; (a y b) Antes de funcionalizar; (c y d) Luego de funcionalización (AC-5T). Las líneas sólidas representan la disposición de los planos gráficos, mientras que la línea punteada representa la dirección de crecimiento de la nanofibra.

#### 4.5.2.4 Caracterización de la Química de superficie.

##### 4.5.2.4.1 Desorción a Temperatura Programada. (TPD)

Los experimentos de desorción a temperatura programada fueron empleados para la caracterización de los grupos superficiales oxigenados, formados durante las funcionalizaciones. Es bien conocido que los grupos oxigenados superficiales pueden descomponerse en forma de CO y CO<sub>2</sub>, mediante calentamiento en atmosfera inerte. La formación de CO<sub>2</sub> está relacionada con la descomposición de grupos oxigenados a bajas temperaturas, mientras que la formación de CO está relacionada con grupos oxigenados más estables y, por ende, se descomposición ocurre a mayor temperatura que los anteriores. Los

grupos superficiales más comunes que descomponen en forma de  $\text{CO}_2$  son: los ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos y lactonas. Mientras que la desorción en forma de  $\text{CO}$  es característica de anhídridos carboxílicos, fenoles, carbonilos, quinonas, y otros más escasos como los cromenos. Nótese, que los grupos anhídridos carboxílicos se descomponen y forman una molécula tanto de  $\text{CO}$  como de  $\text{CO}_2$ , al mismo tiempo. Las deconvoluciones de los TPD han sido llevadas a cabo mediante la metodología reportada por Figueiredo y cols. [21].

La figura 4.8.a-b, muestra la evolución de los grupos superficiales oxigenados en forma de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , luego del tratamiento con ácido nítrico concentrado con temperatura, por 5 horas (AC-5T). Como imagen insertada se muestran todos los tratamientos de la serie (AC-XT, con X=1, 3 y 5 horas), adicionalmente se muestra el perfil de desorción de la muestra sin funcionalizar (CNFs).

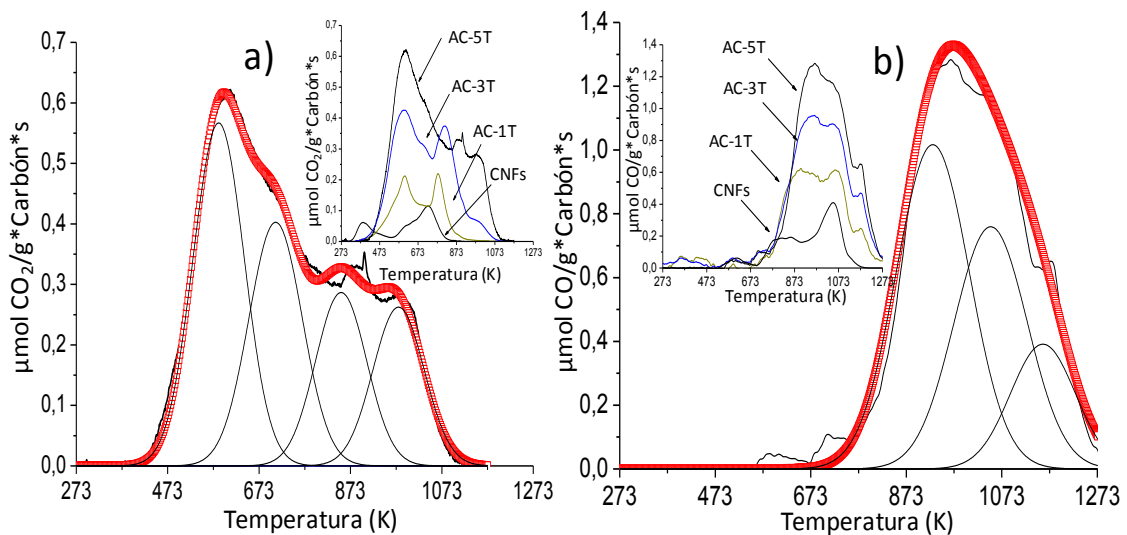


Figura 4.8: Perfil de desorción  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , para muestras tratadas con  $\text{HNO}_3$  (65%) durante diferentes tiempos de oxidación a temperatura de ebullición. (a) Deconvolución del perfil de  $\text{CO}_2$  en AC-5T y (b) Deconvolución del perfil de  $\text{CO}$  en AC-5T. En la imagen insertada destacan los diferentes tiempos de tratamiento junto a la muestra sin funcionalizar.

La deconvolución del perfil de  $\text{CO}_2$  del tratamiento AC-5T (figura 4.8.a), muestra la presencia de cuatro picos. Los dos primeros referentes a la presencia de ácidos carboxílicos con diferente acidez. El primer pico a 590 K,

asociado a ácidos carboxílicos fuertes, mientras que el segundo a 700 K relacionado a ácidos carboxílicos débiles [21-22], mientras que los dos últimos grupos asociados a anhídridos carboxílicos y lactonas a 850 y 980 K respectivamente.

En cuanto a la desorción de CO (figura 4.8.b), el espectro de desorción muestra la presencia de tres picos, asociados a anhídridos carboxílicos a 850 K, carbonilos/quinonas a 1000 K y un tercer grupo funcional de menor intensidad posiblemente relacionados con grupos cromenos. Un aspecto importante a considerar es que la temperatura de descomposición del anhídrido carboxílico va presentando un ligero incremento a medida que incrementa el tiempo de tratamiento. Adicionalmente se pudo determinar una ligera diferencias entre la temperatura de desorción del CO<sub>2</sub> y CO del grupo anhídrido carboxílico ( $\pm 50$  K). Esto también ha sido observado por otros autores [23] y relacionado a la readsorción de CO sobre sitios previamente desorbidos o a fuerte adsorción en la superficie. En nuestro caso, tanto la cantidad de CO como CO<sub>2</sub> desorbidos, así como el ancho de pico a altura media (FWHM) empleados en la deconvolución son muy similares a los reportados, solo una pequeña variación en la temperatura ha sido detectada.

La figura 4.9.a y b, muestra el espectro de TPD de CO<sub>2</sub> y CO del tratamiento de oxidación empleando ácido nítrico (1M) y temperatura (AD-XT, X=1, 3 y 5, horas). La deconvolución del espectro del CO<sub>2</sub> (figura 4.9.a), correspondiente a la muestra tratada con ácido diluido (1M) a la temperatura de ebullición tras 5 horas de tratamiento (AD-5T), muestra máximos de temperatura de desorción a 590, 690, 800-850 y 950 K, asociados a la descomposición de ácidos carboxílico (fuerte y débil), anhídridos carboxílicos y lactonas, respectivamente.

Un pico de desorción de  $\text{CO}_2$  a baja temperatura (473 K), ha sido observado tras los tratamientos de ésta serie. Debido a que no puede estar asociado a la descomposición de grupos oxigenados superficiales, es posible que se deba a la desorción de  $\text{CO}_2$  adsorbido en el soporte.

En cuanto a la desorción de  $\text{CO}$ , la figura 4.9.b muestra el espectro de TPD en el cual se puede observar la deconvolución de tres picos relacionados con anhídridos carboxílicos, carbonilos/quinos y grupos tipo cromenos a temperaturas de 850, 1050 y 1170 K respectivamente.

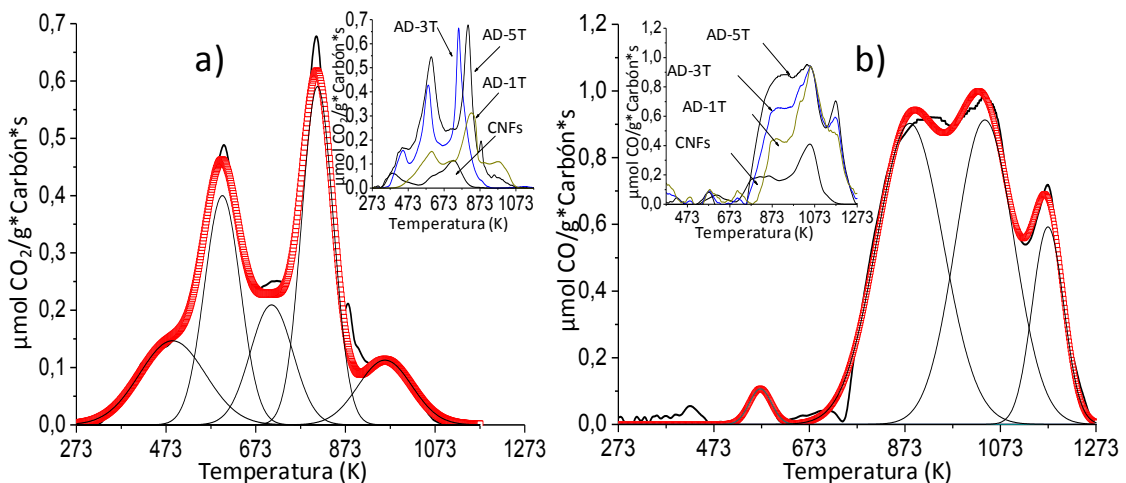


Figura 4.9: Perfil de desorción  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , para muestras tratadas con  $\text{HNO}_3$  (1M%) durante diferentes tiempos de oxidación a temperatura de ebullición. (a) Deconvolución del perfil de  $\text{CO}_2$  en AD-5T y (b) Deconvolución del perfil de  $\text{CO}$  en AD-5T. En la imagen insertada destacan los diferentes tiempos de tratamiento junto a la muestra sin funcionalizar.

La figura 4.10.a y b muestra los espectros de TPD de los soportes funcionalizados mediante ácido diluido a temperatura ambiente (AD-X, X=1, 3 y 5 horas). El espectro de desorción de  $\text{CO}_2$  muestra un perfil claramente diferente al presentado por el tratamiento con temperatura. Se puede observar que tanto los picos relacionados a la descomposición de grupos como ácidos carboxílicos (570-570-670 K), así como el pico relacionado a anhídridos carboxílicos (800 K), disminuyen casi 5 veces al presentado en el tratamiento anterior. Adicionalmente, un nuevo pico a temperaturas intermedias (730 K),

parece ser predominante en el tratamiento a baja severidad, de hecho muy similar al hombro observado para la muestra sin funcionalizar. Este pico ha sido atribuido por algunos autores [23], a grupos lactonas asociados a sitios menos energéticos que los reportados para los tratamientos anteriores. La evolución del espectro de CO, mostrado en la figura 4.10.b, revela un comportamiento similar a los mostrados por los anteriores tratamientos. Una ligera disminución es observada, sin embargo menos acusada que la mostrada para el CO<sub>2</sub>. El perfil de desorción de CO, reveló la presencia de anhídridos carboxílicos, carbonilo/quinonas y a más alta temperatura a posibles grupos tipos cromenos, 800-860, 1050 y 1150 K, respectivamente.

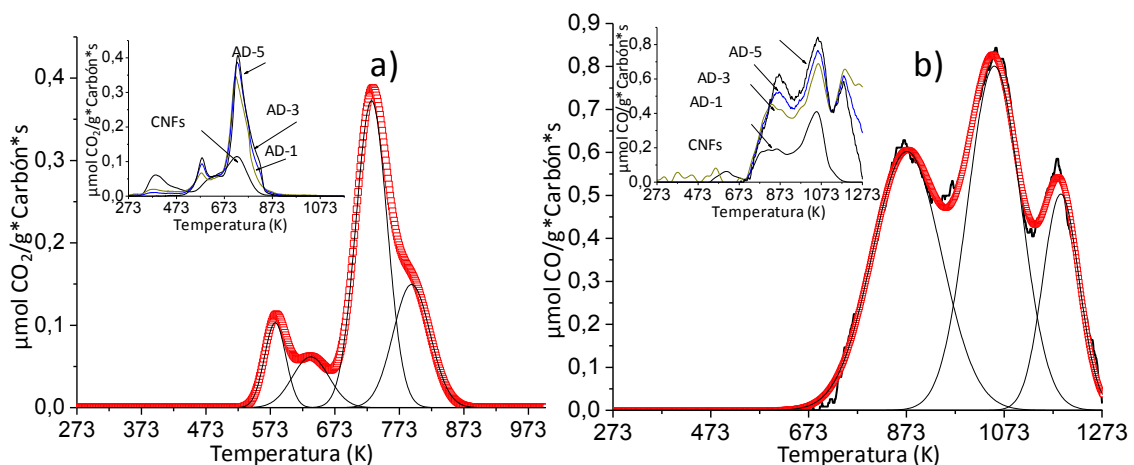


Figura 4.10: Perfil de desorción CO<sub>2</sub> y CO, para muestras tratadas con HNO<sub>3</sub> (1M) durante diferentes tiempos de oxidación a diferentes tiempos de oxidación. (a) Deconvolución del perfil de CO<sub>2</sub> en AD-5 y (b) Deconvolución del perfil de CO en AD-5. En la imagen insertada destacan los diferentes tiempos de tratamiento junto a la muestra sin funcionalizar.

Finalmente en la figura 4.11.a y b se recogen los perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> y CO, respectivamente del soporte funcionalizado por 20 horas con peróxido de hidrógeno. En primer lugar se puede observar que la intensidad de las señales para ambos perfiles es sustancialmente menor a los reportados por los otros tratamientos y ligeramente superior al del soporte sin funcionalizar. El perfil de CO<sub>2</sub> (figura 4.11.a), muestra la deconvolución de tres picos, el más intenso y a

mayor temperatura 700 K, puede estar relacionado a grupos lactonas, y no a grupos anhídridos carboxílicos, debido a que no se observan desorción de CO a esta temperatura. Un segundo pico a 580 K, asociado a ácidos carboxílicos y un pico menos intenso y a baja temperatura, relacionado a CO<sub>2</sub> adsorbido en la superficie del carbón. El espectro de desorción del CO, mostró la presencia de picos relacionados a fenoles, carbonilo/quinonas y grupos tipos cromenos a 800, 1050 y 1170 K, respectivamente.

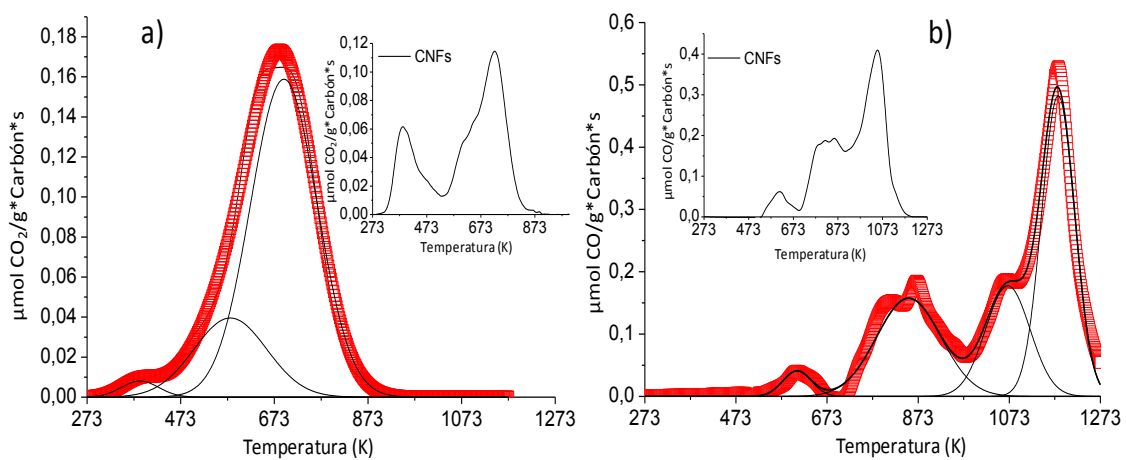


Figura 4.11: Perfil de desorción CO<sub>2</sub> y CO, para la muestra tratada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). (a) Deconvolución del perfil de CO<sub>2</sub> en HP-20 y (b) Deconvolución del perfil de CO en HP-20. En la imagen insertada se observa la muestra sin funcionalizar.

Es posible notar como la variación de la severidad del tratamiento de oxidación, produce pronunciados cambios en cuanto se refiere a la desorción de CO<sub>2</sub>, principalmente afectado la formación de grupos superficiales oxigenados como ácidos carboxílicos, los cuales aumentan al aumentar el tiempo de funcionalización. Mientras que esta variación es menos significativas para la grupos que se descomponen en CO. No obstante, para el soporte estructurado nanocarbonoso tratado con peróxido de hidrógeno, la formación de especies de tipo ácido carboxílico se ve menos favorecida. La formación de especies tipo fenólicas mediante tratamientos con peróxido de hidrógeno ha sido reportado con anterioridad [24-25]. En la tabla 4.2, se recogen la relación de CO/CO<sub>2</sub>,

calculadas mediante la integral de las graficas mostradas anteriormente. Se puede observar como las muestras tratadas con ácido nítrico concentrado con temperatura presentan la menor relación CO/CO<sub>2</sub>, lo cual sugiere que estas presenta la mayor acidez entre todos los tratamientos aplicados, mientras que los tratamientos con peróxido de hidrógeno incrementan ligeramente la basicidad en relación al soporte sin funcionalizar. No obstante, al emplear ácido diluido sin temperatura, la relación CO/CO<sub>2</sub> incrementa el doble o más, con relación al soporte sin funcionalizar, es decir, la menor acidez de todos los tratamientos.

Tabla 4.2: Resumen de los resultados obtenidos mediante caracterización mediante TPD y XPS.

Soporte	μmol /g carbón		(CO/CO <sub>2</sub> ) TPD	O/C		C1s 284.6eV (FWHM)
	CO	CO <sub>2</sub>		XPS	TPD	
CNFs	355	120	3,0	0,03	1,25	0,65
AC-1T	1252	329	3,8	0,17	1,21	0,67
AC-3T	1842	658	2,8	0,22	1,26	0,71
AC-5T	2435	1739	1,4	0,25	1,42	0,87
AD-1T	352	126	2,8	0,05	1,26	0,74
AD-3T	1643	782	2,1	0,09	1,32	0,75
AD-5T	1335	477	2,8	0,10	1,26	0,81
AD-1	1452	202	7,2	0,03	1,12	0,73
AD-3	1565	245	6,4	0,05	1,14	0,73
AD-5	1576	254	6,2	0,07	1,14	0,77
HP-20	564	166	3,4	0,14	1,23	0,75

#### 4.5.2.4.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. (XPS)

El estudio mediante XPS de la superficie del material estructurado nanocarbonoso antes y luego de funcionalizar, muestra la presencia de diversos grupos funcionales. La figura 4.12.a y b muestra el espectro de XPS de la región 1s del carbono y oxígeno, respectivamente. La figura 4.12.a

muestra la deconvolución del espectro de XPS luego del tratamiento con ácido nítrico concentrado (AC-5T), se pudo determinar la presencia de cinco señales o picos correspondiente a enlace C-C ( $sp^2$ ) a 284,6 eV, la presencia de defectos en la estructura de la nanofibra de carbono [26], o al enlace C-NH<sub>2</sub> [27] debido a la incorporación del nitrógeno durante la funcionalización a 285,4 eV, presencia de enlace simple C-O típico de especies fenólicas o alcoholes a 286,7 eV [26, 28], enlace C-O con un total de tres enlace, típico de especies como ácidos carboxílicos (COOH) a 288,7 eV [23, 26-27], y finalmente un pico a 291,5 eV asociado al pico satélite del carbono debido a la transición  $\pi-\pi^*$  en anillos aromáticos [27, 29].

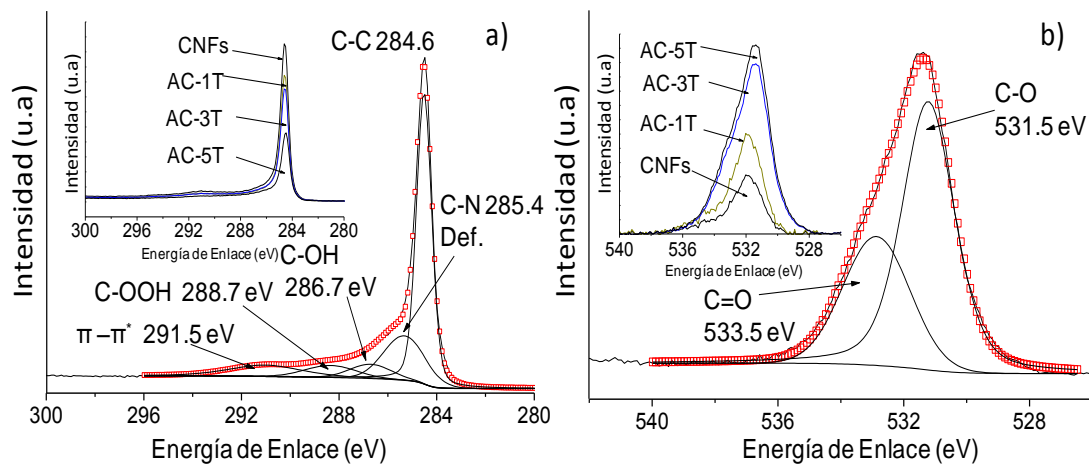


Figura 4.12: Espectro XPS del soporte estructurado nanocarbonoso tratados con HNO<sub>3</sub> (65%) a diferentes tiempos de oxidación a temperatura de ebullición. (a) Deconvolución del espectro XPS del C1s en AC-5T y (b) Deconvolución del espectro XPS del O1s en AC-5T. En la imagen insertada destacan los espectros a diferentes tiempos de tratamiento junto a la muestra sin funcionalizar.

La imagen insertada dentro de la figura 4.12.a, muestra los espectros de toda la serie (AC-XT, X=1,3 y 5 horas) junto al del soporte sin funcionalizar. Se puede observar que la intensidad de la señal de carbono disminuye con el incremento del tiempo de tratamiento de oxidación (CNFs > AC-1T > AC-3T > AC-5T). Adicionalmente, el ancho a la altura media (FWHM) de pico a 284,6 eV (C-C), incrementa también con el tiempo de oxidación. Estas dos



observaciones concuerdan con resultados previos reportados por otros autores donde atribuyen la disminución de la señal y el ensanchamiento del pico a 284,6 eV (C-C) al incremento de la oxidación [30].

El espectro de XPS del nivel 1s del oxígeno (figura 4.12.b), muestra la presencia de dos picos uno a 531,5 eV, el cual puede ser asignado al enlace oxígeno carbono en carbonilos/quinonas (C=O) y otro pico a 533,5 eV, relacionado al enlace oxígeno carbono en anhídridos carboxílicos o lactonas (C-O) [21, 31]. A diferencia que por análisis mediante TPD, en el cual se evidenciaron grandes diferencias en los espectros de desorción obtenidos de los diferentes tratamientos, los espectros de XPS mostraron un comportamiento muy similar, obteniéndose variaciones en la cantidad de los grupos funcionales mencionados anteriormente. En el anexo IV, figura A.4.2, se presentan los espectros de XPS obtenidos de tratamientos de oxidación descritos en este capítulo, adicionalmente se muestra la deconvolución del espectro de XPS del C1s y O1s del soporte funcionalizado con peróxido de hidrógeno (HP-20).

La tabla 4.2, se muestran también la relación atómica O/C calculada por XPS. Nótese, que la relación de O/C obtenida por XPS es sustancialmente menor que la reportada por TPD, lo cual nos indica que la oxidación del material nanocarbonoso no solo se lleva a cabo en la superficie del recubrimiento, sino también que penetra dentro del propio soporte de cordierita, funcionalizando material carbonoso que no es accesible durante el análisis de XPS y si durante el TPD. En el anexo IV, la figura A.4.3 muestra la presencia de nanofibras de carbono en el interior de las paredes del monolito. No obstante, se puede observar que al igual que los resultados de TPD, la relación O/C obtenida por

XPS incrementa a medida que aumenta la agresividad del tratamiento, lo cual está de acuerdo a lo determinado también por el ancho de pico a 284,6 eV relacionado al enlace C-C  $sp^2$ .

#### 4.5.3 Espectroscopia Raman. (Raman)

Es bien conocido que los grupos superficiales oxigenados en un material carbonoso, guardan una estrecha relación con los defectos o imperfecciones presentes en una lámina de grafeno. En tal sentido hemos querido determinar el impacto de los diferentes tratamientos de oxidación en las características microestructurales o defectos del material nanocarbonoso. La figura 4.13, muestra los espectros Raman de los soportes estructurados nanocarbonosos antes y después de tratamientos de funcionalización empleados. Para la caracterización de material carbonoso, dos bandas son principalmente estudiadas, la primera a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , denominada “banda D” relacionada al desorden de la estructura gráfica (relacionada con los átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ ); la segunda banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , denominada “banda G” relacionada al orden de la estructura gráfica (relacionada con los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ ). Por tanto, la relación de intensidades entre las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), fue usada como una estimación de los defectos del material nanocarbonoso antes y después de oxidación.

La tabla 4.3 muestra la relación  $I_D/I_G$  obtenida de la deconvoluciones de las bandas D y G. Se puede observar que la relación  $I_D/I_G$  aumenta a medida que incrementa la agresividad del tratamiento, lo cual concuerda con el ancho de pico de la banda D, la cual aumenta en el mismo sentido. Adicionalmente, en la misma tabla, se presenta el parámetro “ $L_a$ ” empleado para estimar el tamaño

de cristal en dirección paralela a los grafenos y calculado empleando la ecuación empírica propuesta por Tuinstra y cols. [32]:

$$L_a(nm) = \frac{4.35}{R} \quad (5.1)$$

donde R es Id/Ig. Se puede observar que el valor de  $L_a$  (tamaño de cristalito) disminuye ligeramente luego de cualquier tratamiento de funcionalización, y es más acusada a medida que incrementa la agresividad del tratamiento de funcionalización.

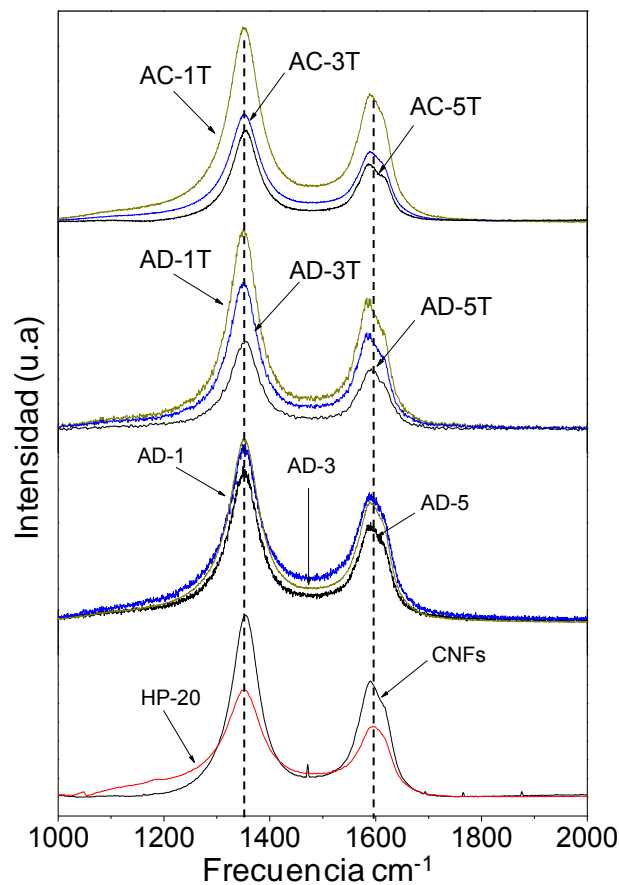


Figura 4.13: Espectros Raman de los soportes estructurados nanocarbonosos antes y luego funcionalización mediante diversos agentes oxidantes: (a) CNFs y HP-20; (b) AD-1, AD-3 y AD-5; (c) AD-1T, AD-3T y AD 5T; (d) AC-1T, AC-3T y AC-5T.

Tabla 4.3: Propiedades estructurales determinadas mediante espectroscopia Raman.

Soporte	$I_D/I_G$ (R)	Ancho de D band $\text{cm}^{-1}$	$L_a$ (nm)	$X_G$ ( $1/1+R$ )
CNFs	1,35	61,7	3,2	0,42
AC-1T	1,50	67,9	2,9	0,40
AC-3T	1,52	69,9	2,9	0,39
AC-5T	1,57	71,3	2,8	0,38
AD-1T	1,45	67,4	3,0	0,41
AD-3T	1,47	68,3	3,0	0,40
AD-5T	1,47	68,9	3,0	0,40
AD-1	1,36	64,3	3,2	0,42
AD-3	1,39	65,1	3,1	0,42
AD-5	1,40	67,0	3,1	0,42
HP-20	1,43	64,5	3,0	0,41

Jawhari y cols. [33], correlacionaron el desorden intersticial a lo largo de la dirección de crecimiento del cristal con las contribuciones amorfas o no gráficas del carbón, encontrando que  $L_a$  disminuía con el aumento del grado amorfo del carbón. Por otra parte, Wang y cols. [34], determinaron que el incremento de la temperatura de pirolisis de las nanofibras de carbono, incrementaba el valor de  $L_a$ , lo cual fue interpretado como un incremento de la fracción gráfica en la nanofibras de carbono. Para una aproximación de primer orden, se puede suponer que  $I_D$  e  $I_G$  tienen el mismo coeficiente de proporcionalidad, por tanto la fracción gráfica ( $X_G$ ) puede ser calculada como:

$$X_G = \frac{1}{1+R} \quad (5.2)$$

Es bien conocido que la oxidación mediante procesos químicos de material carbonoso empleando ácidos fuertes, puede generar la formación de grupos superficiales oxigenados o defectos estructurales en la pared del nanotubo o nanofibra de carbono. De acuerdo a los resultados obtenidos por Raman, y en

concordancia a los reportados anteriormente por XPS y TPD, una ligera disminución de la fracción gráfica ( $X_G$ ) es observada cuando se emplea ácido nítrico concentrado.

La figura 4.14, muestra la correlación obtenida entre la relación  $I_D/I_G$  por Raman y la concentración (% atómico) de oxígeno superficial obtenido por XPS en función del tiempo de funcionalización con los diferentes agentes químicos empleados.

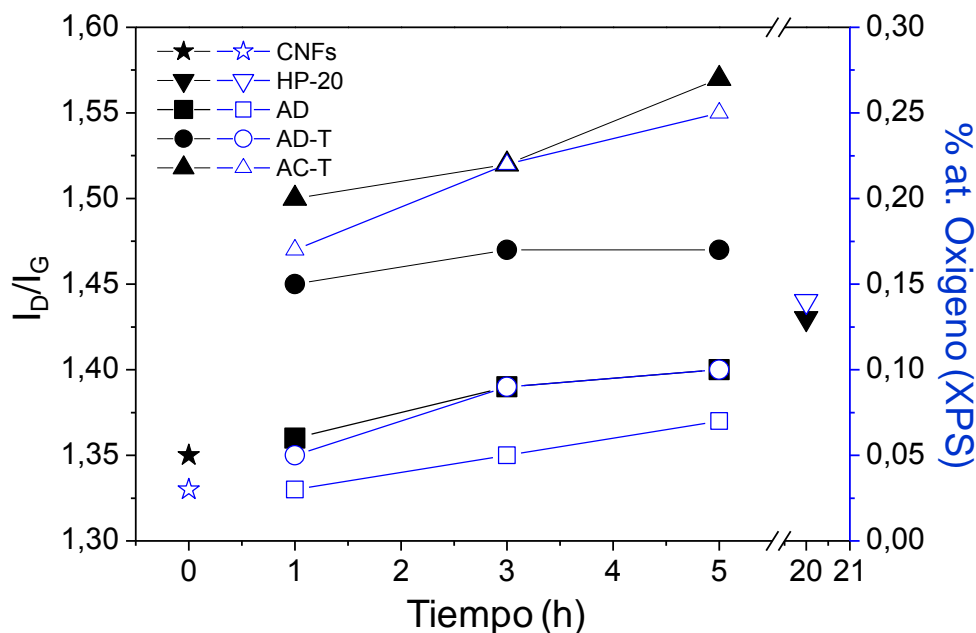


Figura 4.14: Correlación entre agresividad del tratamiento de oxidación con la formación de defectos ( $I_D/I_G$ ) y presencia de grupos funcionales superficiales oxigenados (% at.). Las figuras en negro corresponden a la relación  $I_D/I_G$  y las azules al porcentaje atómico de oxígeno calculado por XPS.

En líneas generales, el incremento del tiempo de oxidación, así como la fuerza del agente oxidante produce un mayor número de defectos en la superficie de las nanofibras a la vez que introduce una mayor concentración de especies oxigenadas, posiblemente relacionadas a la formación de enlaces tipo  $sp^3$  (-COOH).

4.5.4 Análisis Termogravimétrico en aire. (TPO)

La figura 4.15, muestra los resultados del análisis termogravimétrico en atmosfera oxidante (TPO), con la finalidad de determinar la resistencia de los soportes estructurados nanocarbonosos luego de los diversos tratamientos de oxidación. Algunos autores han reportado que durante experimentos de TGA o TPD, que la temperatura de quemado del material carbonoso está relacionado con la concentración de defectos superficiales y/o la presencia de grupos funcionales oxigenados [35].

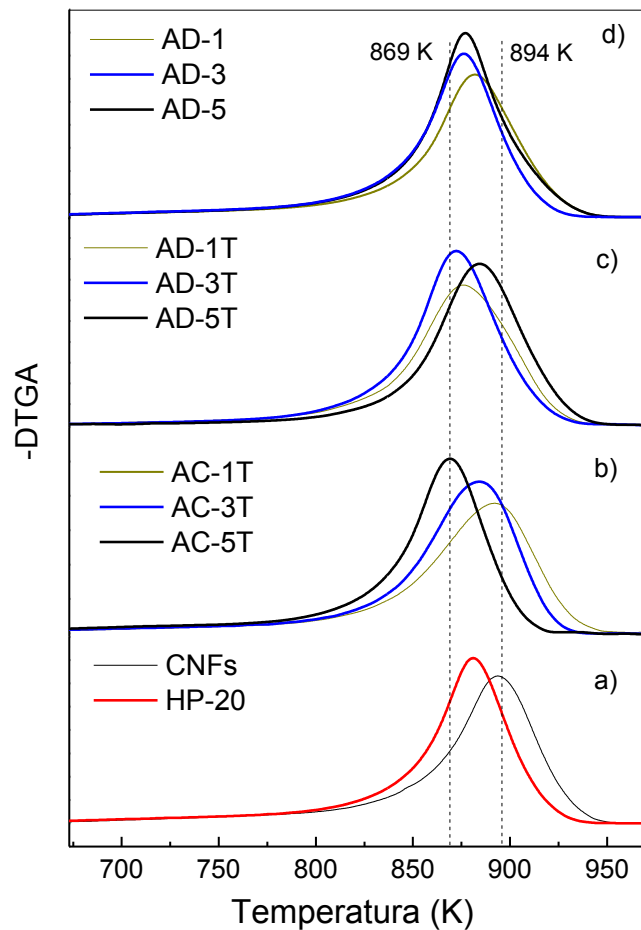


Figura 4.15: Comparación de los perfiles de TPO de los diferentes soportes estructurados nanocarbonosos luego de diferentes tratamientos de oxidación.

A partir de la figura 4.15 se puede observar que el máximo de combustión del material nanocarbonoso ocurre en un rango estrecho de temperatura entre los

869 y 894 K. En primer lugar, se puede notar que el soporte antes de funcionalización presenta la temperatura más alta de combustión (figura 4.15.a), mientras que el tratamiento luego de 5 horas con ácido nítrico concentrado a ebullición (AC-5T), presentó la menor temperatura de combustión. Dentro de estos rangos, la temperatura de combustión de los soportes estudiados presenta un orden de acuerdo al tiempo de tratamiento. No obstante, pequeñas diferencias pueden ser observadas entre las muestras tratadas con ácido diluido y temperatura a diferentes tiempo de oxidación (AD-XT, X=1,3 y 5 horas). Estas pequeñas variaciones pudieran estar asociadas a que tratamientos de funcionalización intermedios, no conllevan la eliminación del metal empleado para el crecimiento de las nanofibras de carbono, sino a la remoción del carbón que encapsula éste y actuando así como catalizador en el proceso de combustión, originando una menor temperatura de combustión que incluso que tratamientos de oxidación más agresivos. En cualquier sentido, es posible relacionar la disminución de la temperatura de combustión con el incremento de los grupos superficiales oxigenados y/o defectos en el material nanocarbonoso.

#### 4.5.5 Impacto de los diferentes tratamientos de oxidación en la adherencia del material carbonoso al soporte estructurado.

Desde un punto de vista de aplicación industrial, es muy importante obtener catalizadores cuya vida útil se pueda prolongar el máximo de tiempo posible. Adicionalmente, que sean mecánica y térmicamente resistentes y que la fase activa (que en algunos casos son metales nobles), pueda ser recuperado de ser necesario.

A continuación se presentan los resultados de los test de adherencia del material nanocarbonoso al soporte estructurado de cordierita, luego de los diferentes tratamientos de oxidación empleados para generar grupos superficiales oxigenados que puedan servir como puntos de anclaje para la deposición de metales activos en la reacción de descomposición de amoníaco. La figura 4.16.a-c muestran los resultados de pérdida de peso (% p/p de recubrimiento), luego de 60 minutos de tratamiento en baño de ultrasonido. La figura 4.16.a muestra el impacto del uso de temperatura durante el tratamiento de funcionalización (AD vs AD-T), en la adherencia del material nanocarbonoso al soporte. Luego de 60 minutos de tratamientos en ultrasonido, aproximadamente 25% del peso es perdido en los tratamientos de oxidación con temperatura mientras solo entre un 5 y 7.5% en aquellos donde no se empleó temperatura.



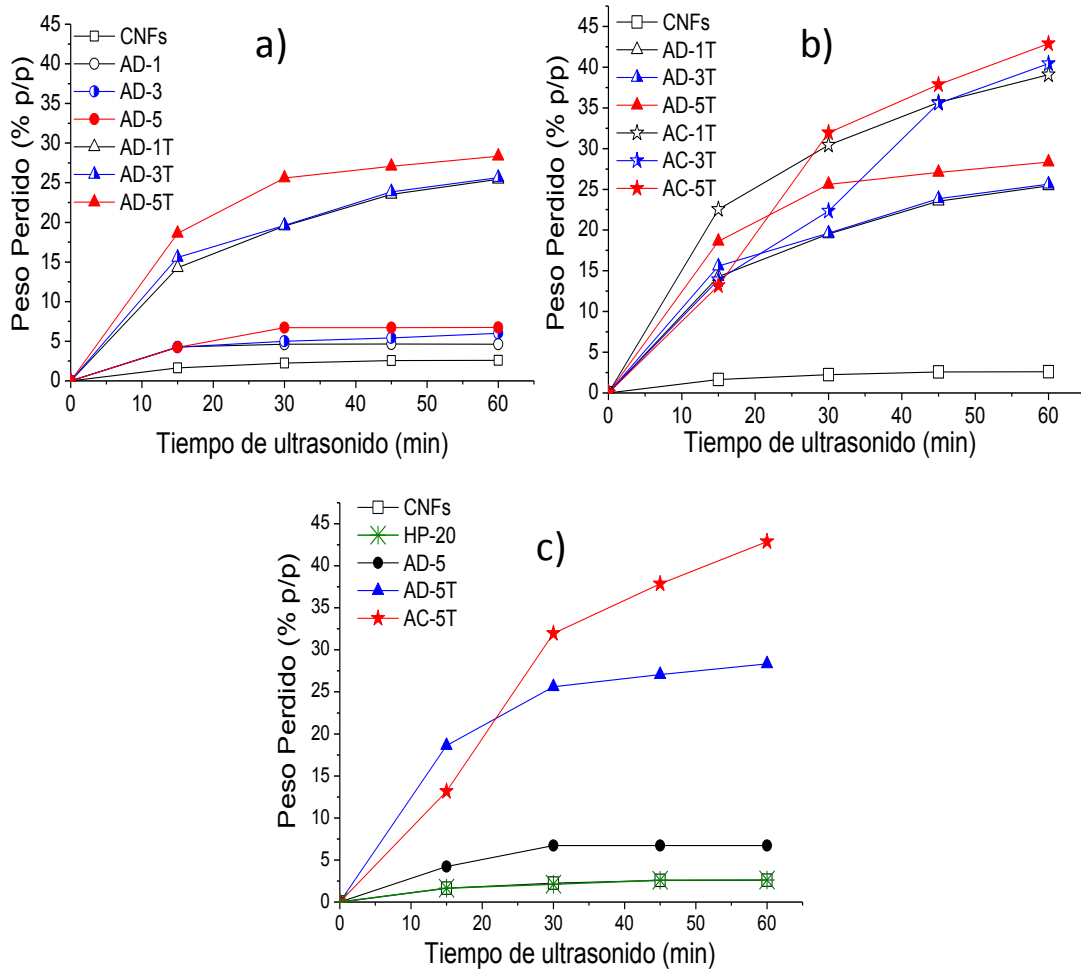


Figura 4.16: Efecto de los tratamientos de oxidación en la adherencia del material nanocarbonoso al soporte estructurado de cordierita medido por ultrasonido. (a) Efectos de la temperatura (AD vs AD-T); (b) Efecto de la concentración del ácido (AD-T vs AC-T); (c) Comparación entre los diferentes tratamientos funcionalización más agresivos empleados.

La figura 4.16.b muestra el efecto de la concentración del ácido nítrico, y se puede constatar que el uso de ácido nítrico concentrado acarrea una pérdida entre 35 y 45 % de peso de recubrimiento del soporte estructurado. Finalmente, la figura 4.16.c muestra la comparación entre los tratamientos más agresivos estudiados junto al soporte funcionalizado con peróxido de hidrógeno por 20 horas (HP-20), se puede observar que tras 60 minutos de tratamiento en ultrasonido, el porcentaje de peso perdido de esta última funcionalización es del mismo orden que la presentada por el soporte sin funcionalizar, aproximadamente un 4%. El análisis mediante ICP-OES, del lixiviado de los

diferentes tratamientos aplicados mostraron que el soporte tratado con peróxido de hidrógeno presenta la menor concentración de metales (Al y Mg), provenientes de la cordierita, mientras que los llevados a cabo con ácido nítrico, se observa que el incremento de metales con la fuerza del tratamiento (ver anexo IV, figura A.4.4).

Los resultados mostrados sobre los diferentes métodos de funcionalización comúnmente empleados en la bibliografía, muestran que efectivamente el uso de ácido nítrico incrementa la formación de especies oxigenadas en el soporte carbonoso en comparación cuando se emplea peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el uso de ácido nítrico, introduce un daño a la macro-estructura del soporte, debilitando la adherencia entre el material nanocarbonoso y el soporte estructurado. Por tanto, es necesario alcanzar un compromiso entre el grado de funcionalización del material carbonoso y el la adherencia de éste. Debido a que la interacción entre el material nanocarbonoso y el soporte es meramente de tipo física, el tratamiento con agentes químicos en fase líquida, ocasiona un desgaste de las propiedades físicas del soporte en sí. Como pudimos observar, el tratamiento con peróxido de hidrógeno no produce prácticamente ningún daño en cuanto se refiere a la adherencia del material carbonoso. No obstante, tanto el porcentaje de grupos funcionales y defectos determinados por XPS y Raman respectivamente, aumentan en comparación al del soporte sin funcionalizar.

#### 4.6 Conclusiones

La descomposición catalítica de  $C_2H_6$  sobre recubrimiento de  $Ni/Al_2O_3$  previamente depositada sobre monolitos de cordierita, es una ruta factible para la inmovilización de nanofibras de carbono sobre soportes estructurados. La obtención de recubrimientos, con espesores y adherencia adecuadas, está fuertemente relacionada con las condiciones de operación. La alimentación de hidrógeno permite la regeneración del catalizador, prolongando la actividad de este. No obstante, la incorporación de hidrógeno en exceso produce una disminución de la cantidad de nanofibras de carbono depositada, debido a efectos de competitivos del hidrógeno y el etano por los centro activos del metal. Adicionalmente, la productividad hacia CNFs incrementa con la temperatura a tiempos cortos de reacción, sin embargo, temperaturas muy elevadas produce un aumento de la velocidad de desactivación del catalizador.

Las propiedades texturales de todos los soportes nanocarbonosos estructurados luego de funcionalización fueron modificadas con relación al soporte sin funcionalizar, incrementado el área superficial a medida que incrementa el tratamiento de oxidación. El uso de tratamientos de oxidación mediante agentes oxidantes como ácido nítrico o peróxido de hidrógeno, incrementan la concentración de grupos superficiales oxigenados en comparación al soporte sin funcionalizar. Los resultados de TPD y XPS muestran que efectivamente la concentración de especies oxigenadas incrementa a medida que aumenta la agresividad del tratamiento. Los resultados de Raman muestra un aumento de la relación  $I_d/I_g$  asociada al

aumento de los defectos estructurales debido al incremento de la oxidación del material nanocarbonoso.

Determinamos que el impacto del uso de agentes oxidante en fase líquida afecta considerablemente la adherencia del material nanocarbonoso, e inclusive la estabilidad mecánica del propio soporte. Los test de adherencia realizados por ultrasonido, mostraron que los tratamientos con ácido nítrico (concentrado y diluido, con temperatura) afectan negativamente a la estabilidad del recubrimiento. Sin embargo, el uso de peróxido de hidrógeno no afecta la adherencia entre el soporte y el recubrimiento (Alúmina+CNFs), presentado una adherencia similar al observado por el soporte sin funcionalizar, con la salvedad que la concentración de grupos oxigenados son mayores.

En el capítulo posterior, evaluaremos la funcionalización del soporte estructurado nanocarbonoso in-situ, mediante la incorporación de grupos nitrogenados, y a su vez utilizaremos éstos como soporte para la reacción de descomposición de amoníaco, junto con el soporte funcionalizado con peróxido de hidrógeno el cual mostró la mayor adherencia.

## 4.7 Referencias

- [1] Dittmeyer R, Höllein V, Daub K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001;173(1–2):135-84.
- [2] Ronald W B. A review of gas–solid dispersion and mass transfer coefficient correlations in circulating fluidized beds. *Powder Technology*. 2006;163(1–2):9-17.
- [3] Groppi G, Tronconi E, Bozzano G, Dente M. Experimental and theoretical study of gas/solid mass transfer in metallic filters as supports for micro-structured catalysts. *Chemical Engineering Science*. 2010;65(1):392-7.
- [4] Cybulski A, Moulijn JA. MONOLITHS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 1994;36(2):179-270.
- [5] Pham-Huu C, Keller N, Ehret G, Charbonniere LcJ, Ziessel R, Ledoux MJ. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions: An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001;170(1–2):155-63.
- [6] Hayes RE, Kolaczowski ST, Li PKC, Awdry S. The palladium catalysed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. *Chemical Engineering Science*. 2001;56(16):4815-35.
- [7] Francisco R-r. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998;36(3):159-75.
- [8] Auer E, Freund A, Pietsch J, Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1998;173(2):259-71.
- [9] Morales-Torres S, Pérez-Cadenas AF, Kapteijn F, Carrasco-Marín F, Maldonado-Hódar FJ, Moulijn JA. Palladium and platinum catalysts supported on carbon nanofiber coated monoliths for low-temperature combustion of BTX. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(3–4):411-9.
- [10] De Jong KP, Geus JW. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 2000;42(4):481-510.
- [11] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2003;253(2):337-58.
- [12] Menon M, Andriotis AN, Froudakis GE. Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls. *Chemical Physics Letters*. 2000;320(5–6):425-34.
- [13] R P. *Chemical & Engineering News*. 1999;1:31.
- [14] Ros TG, van Dillen AJ, Geus JW, Koningsberger DC. Surface Oxidation of Carbon Nanofibres. *Chemistry – A European Journal*. 2002;8(5):1151-62.
- [15] Martínez-Latorre L, Ruiz-Cebollada P, Monzón A, García-Bordejé E. Preparation of stainless steel microreactors coated with carbon nanofiber layer: Impact of hydrocarbon and temperature. *Catalysis Today*. 2009;147, Supplement(0):S87-S93.
- [16] Martínez-Latorre L, Armenise S, Garcia-Bordejé E. Temperature-mediated control of the growth of an entangled carbon nanofiber layer on stainless steel micro-structured reactors. *Carbon*. 2010;48(7):2047-56.
- [17] García-Bordejé E, Kvande I, Chen D, Rønning M. Synthesis of composite materials of carbon nanofibres and ceramic monoliths with uniform and tuneable nanofibre layer thickness. *Carbon*. 2007;45(9):1828-38.
- [18] Monzon A, Lolli G, Cosma S, Mohamed SB, Resasco DE. Kinetic Modeling of the SWNT Growth by CO Disproportionation on CoMo Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008;8(11):6141-52.
- [19] Latorre N, Romeo E, Cazaña F, Ubieta T, Royo C, Villacampa JI, et al. Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(11):4773-82.

- [20] García-Bordejé E, Kvande I, Chen D, Rønning M. Carbon Nanofibers Uniformly Grown on  $\gamma$ -Alumina Washcoated Cordierite Monoliths. *Advanced Materials*. 2006;18(12):1589-92.
- [21] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.
- [22] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;46(12):4110-5.
- [23] Zhou J-H, Sui Z-J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y-C, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*. 2007;45(4):785-96.
- [24] Bandosz TJ, Jagiello J, Schwarz JA. Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons. *Analytical Chemistry*. 1992;64(8):891-5.
- [25] Salame II, Bandosz TJ. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001;240(1):252-8.
- [26] Yang K, Gu M, Guo Y, Pan X, Mu G. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*. 2009;47(7):1723-37.
- [27] Figueiredo JL, Pereira MFR. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*. 2010;150(1-2):2-7.
- [28] Kundu S, Wang Y, Xia W, Muhler M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(43):16869-78.
- [29] Biniak S, Szymański G, Siedlewski J, Świątkowski A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*. 1997;35(12):1799-810.
- [30] Tessonnier J-P, Rosenthal D, Hansen TW, Hess C, Schuster ME, Blume R, et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*. 2009;47(7):1779-98.
- [31] Zhang G, Sun S, Yang D, Dodelet J-P, Sacher E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment. *Carbon*. 2008;46(2):196-205.
- [32] Tuinstra F, Koenig JL. RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE. *Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126-8.
- [33] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*. 1995;33(11):1561-5.
- [34] Wang Y, Serrano S, Santiago-Avilés JJ. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synthetic Metals*. 2003;138(3):423-7.
- [35] Sebastián D, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity. *Carbon*. 2010;48(15):4421-31.

## 5. CAPÍTULO V

---

### **Síntesis, caracterización y estudio cinético de la producción de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF): Control de la Inserción de Grupos Funcionales Nitrogenados.**

En el presente capítulo, se describe los resultados relacionados con la síntesis y caracterización de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), crecidas en monolitos cerámicos, para ser usado como soporte catalítico en la reacción de descomposición de amoníaco. En él se detallan como los diferentes parámetros de crecimiento afectan tanto al contenido de nitrógeno total, así como el tipo de funcionalidad incorporada en el material carbonoso. Mientras que los efectos de la inserción de nitrógeno en la red grafitica serán determinados por diversas técnicas de caracterización. Adicionalmente se realizará un estudio cinético de la formación N-CNF basados en un modelo fenomenológico previamente desarrollado para CNT.

## 5.1 Introducción

Los nanotubos de carbono desde un aspecto estructural, se asemejan a un fullereno a diferencia que los primeros, presentan una estructura tubular cilíndrica y alargada. Debido a su tamaño, las estructuras nanocarbonosas como nanofibras o nanotubos de carbono (CNFs o CNTs), presentan un elevado potencial en aplicaciones electrónicas como “chips”, como aditivo en polímeros “composite”, almacenamiento de gases y como soporte catalítico e inclusive como catalizador [1-2].

Desde un punto de vista catalítico, diferentes tipos de materiales han sido empleados como soporte o como catalizador en diferentes tipos de reacción [3-5]. Las nanofibras de carbono o nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, han mostrado tener un mejor desempeño que sus análogos no dopados, cuando son usado como soporte catalíticos. Por ejemplo, han sido usados como soporte de catalizadores de rutenio para la reacción de descomposición de amoníaco [6-7], o para síntesis de  $H_2O_2$  en catalizadores de paladio [8] o como soporte de catalizadores de oro para la reacción aeróbica selectiva de alcoholes [9], entre otras.

Con la finalidad de extender el rango de aplicabilidad de estos materiales, diferentes metodologías han sido propuestas para modificar las propiedades fisicoquímicas de estos materiales carbonosos. Estas modificaciones pueden ser introducidas mediante la inserción de de heteroátomos como, boro, nitrógeno u oxígeno, dentro de las laminas de grafeno. Por ejemplo, la modificación de la química superficial mediante tratamientos de oxidación, permite generar grupos oxigenados superficiales que pueden actuar como sitios de anclaje [3, 10-11]. Mientras que la incorporación de nitrógeno, el cual



comparado con el átomo de carbono presenta un electrón extra, dentro de la matriz de grafeno, puede resultar en un material con propiedades electrónicas interesantes, así como un incremento en las propiedades básicas.

Existen dos rutas que permiten la inserción de nitrógeno dentro de la lámina de grafeno. Mediante post-síntesis, es decir, una vez obtenido el nanotubo o las nanofibras de carbono, éstas se hacen reaccionar con una molécula que contenga nitrógeno [12-13]. Otra ruta, es la incorporación durante la etapa de crecimiento o síntesis del nanotubo de carbono [14-15]. El principal inconveniente del primer método, es la complejidad con respecto al número de etapas necesaria para la incorporación de cantidades sustanciales de nitrógeno, debido a que previa incorporación de los grupos aminos, es necesario la generación de grupos superficiales oxigenados. Para la incorporación de nitrógeno mediante el segundo método (in-situ), diferentes vías han sido usadas, como por ejemplo: la ablación laser [16-17], por descarga de arco de grafito en presencia de una fuente de nitrógeno [18-19]. Sin embargo, estas técnicas requieren elevadas temperaturas, aproximadamente 1300 K.

La síntesis a temperaturas relativamente bajas entre los 800 y 1000 K pueden ser logradas mediante la pirolisis de compuestos organometálicos que contengan nitrógeno [20], o mediante técnicas como deposición química de vapor (CVD) de un compuesto orgánico nitrogenados, sobre un catalizador soportado de algún metal de transición como hierro o níquel [21-22]. Uno de los desafíos más importantes relacionado con la síntesis de estos materiales, es poder obtener un producto con elevada relación N/C. Mediante técnicas a elevada temperatura como las mencionadas anteriormente, es posible obtener

contenido de nitrógeno sustancialmente elevados (20-30% atómico) [19, 23]. Mientras que métodos a bajas temperaturas como deposición química de vapor (CVD) o pirolisis, permite alcanzar hasta un 20% atómico de nitrógeno. Sin embargo, no siempre es necesario obtener contenidos de nitrógeno muy elevados, es bien sabido que la naturaleza gráfica del material disminuye con el incremento del contenido de nitrógeno, resultando en algunos casos la formación de carbono amorfo [24]. Cálculos teóricos sugieren que la incorporaciones superiores a un 20% atómico, la estructura perdería estabilidad [25-26].

Ha sido ampliamente mencionado en la bibliografía, la presencia de cuatro tipos de especies nitrogenadas en las nanofibras o nanotubos de carbono dopados con nitrógeno [8, 27-28]. En las funcionalidades de tipo piridínicas, el átomo de nitrógeno presenta una hibridación  $sp^2$ , principalmente localizado en los bordes o en los defectos de las láminas de grafeno (figura 5.1.a). Este átomo de nitrógeno presenta un par solitario de electrones localizados, el cual le confiere propiedades básicas [5]. Las funcionalidades pirrónicas, el átomo de nitrógeno presenta una hibridación  $sp^3$ , donde el átomo de nitrógeno forma parte de un anillo de 5 miembros (figura 5.1.b). El nitrógeno tipo cuaternario es aquel que ha sustituido un átomo de carbono en la red gráfica (figura 5.1.c). Un cuarto tipo de funcionalidad y generalmente denotado como N-X, relacionado con especies piridínicas oxidadas (figura 5.1.d) [29-30].

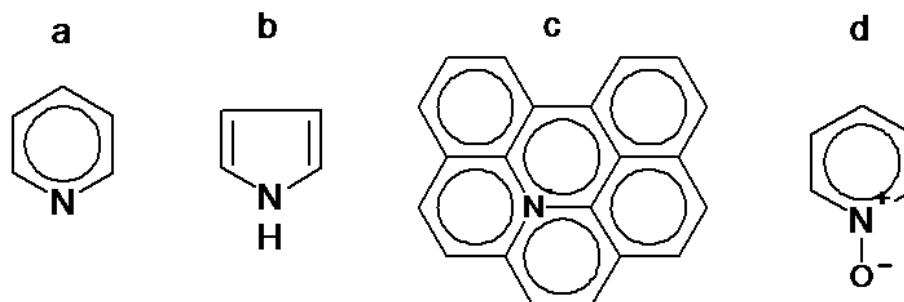


Figura 5.17: Tipos de especies nitrogenadas encontradas en nanofibras o nanotubos de carbono. (a) Piridínicas, (b) pirrólicas, (c) Cuaternarias y (d) Piridina oxidadas o  $N_2$ .

Para aplicaciones prácticas relacionadas con el uso de estos materiales como soporte, la inmovilización del material nanocarbonoso en un reactor estructurado es altamente deseable debido a las ventajas propias del sistema tales como: fácil separación, baja pérdida de carga, distribución de flujos uniformes, entre otras, en comparación al operar en un sistema con tamaños de partículas nanoscópicos. Los monolitos de cordierita son un tipo de reactores estructurados, los cuales son comercialmente disponibles debido a su extensivo uso en los convertidores catalíticos de los vehículos [31].

En capítulos previos hemos mostrado el crecimiento homogéneo de nanofibras de carbono sobre soportes estructurados de cordierita, y como los procesos de funcionalización mediante ácido nítrico concentrado incrementaban la formación de grupos superficiales oxigenados. Sin embargo, causaba daño en cuanto a la adherencia del material nanocarbonoso al soporte. En contraste, el material funcionalizado con ácido nítrico diluido o peróxido de hidrógeno presenta una adecuada adherencia al soporte estructurado, pero el grado de funcionalización obtenido era mucho menor al alcanzado con ácido nítrico concentrado.

Para evitar la necesidad de realizar etapas de funcionalización posterior al crecimiento del material carbonoso, a continuación se presentan los resultados

obtenidos a partir del crecimiento de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno, en la cual la etapa de funcionalización es integrada durante el mismo crecimiento mediante la incorporación de amoníaco y etano, como gas portador de nitrógeno y de carbono, respectivamente.

La incorporación de nitrógeno en el material nanocarbonoso, permitirá no sólo actuar como posible punto de anclaje de posibles fases activas, lo cual ha sido expuesto por algunos autores [7], sino además poder modificar las propiedades electrónicas del soporte, las cuales han mostrado tener considerables efectos sobre la reacción de descomposición de amoníaco.

## 5.2 Síntesis de los soportes catalíticos

El proceso de síntesis de las nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF), crecidas sobre los soportes de cordierita ha sido llevado a cabo mediante el método de descomposición catalítica en fase vapor (CVD), empleando etano y amoníaco, como gas fuente de carbono y nitrógeno, respectivamente. Las muestras han sido denotadas como CNFXAY, donde X e Y son los números que denotan el porcentaje de amoníaco incorporado en la alimentación y la temperatura en la etapa de crecimiento, respectivamente.

El catalizador para la formación de las nanofibras de carbono ha sido el catalizador estructurado de níquel, el cual ha sido sintetizado como se describe en la sección de “*metodología experimental*” de esta tesis y caracterizado en el **capítulo III** de la misma. Previa a la etapa de crecimiento, un periodo de activación (reducción), fue realizado a todos los soportes en atmosfera de  $H_2/N_2$ , igualmente descrito en la “*metodología experimental*”.

Las condiciones de crecimiento del material nanocarbonoso dopado con nitrógeno han sido variadas entre un intervalo de temperatura de 823 a 1023 K. el flujo total de la mezcla de reacción empleado ha sido de 100 mL/min, variando la composición del gas ( $C_2H_6:NH_3$ ) entre 100% y 10% etano, es decir: (100:0), (90:10), (75:25), (63:37), (50:50), (25:75) y (10:90). El crecimiento fue llevado a cabo por tiempos de 3 horas, seguido de enfriamiento en atmosfera inerte.

Adicionalmente, un estudio cinético en cuanto al crecimiento del material dopado con nitrógeno ha sido llevado a cabo, mediante experimentos isotérmicos en termobalanza, empleando un catalizador de níquel soportado en alúmina, preparado con un contenido de níquel de aproximadamente un 30% en peso, ya como es sabido, la cantidad de carbono depositada es proporcional a la concentración del metal en el catalizador [32].

Como gases fuente de carbono y nitrógeno fueron empleados metano y amoníaco, respectivamente. La etapa de reducción o activación previa al crecimiento de las nanofibras de carbono ha sido realizada de igual forma a la descrita para el caso del crecimiento de nanofibras sobre los monolitos cerámicos (descrita en la metodología experimental).

### **5.3 Técnicas de caracterización**

Todos los soportes catalíticos preparados en este capítulo fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas tales como Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM/STEM-EELS), Espectroscopia Raman (Raman), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y análisis elemental (A.E). Para mayor detalle de las condiciones de análisis de cada uno

de las técnicas de caracterización empleadas, así como el sistema de reacción donde fueron llevados a cabo el crecimiento del material nanocarbonoso y las condiciones de los mismos, favor dirigirse al capítulo “*Metodología Experimental*”.

## 5.4 Resultados y Discusión

5.4.1 Influencia de las parámetros de síntesis en el contenido de carbono y nitrógeno.

### 5.4.1.1 Efecto de la temperatura y concentración de amoníaco en el contenido de Carbón y Nitrógeno, determinado por análisis elemental. (A.E)

Tanto el etano como el amoníaco pueden ser descompuestos por la partícula de níquel, de acuerdo a la ecuación global (ec.5.1) y (ec.5.2), respectivamente. Ha sido aceptado ampliamente que el mecanismo de formación de nanotubos o nanofibras de carbono pasa a través de varias etapas: (i) descomposición del gas precursor de carbono sobre la partícula metálica, (ii) difusión de los átomos de carbono al interior de la partícula formando un carburo metaestable, (iii) precipitación del carbón y formación del nanotubo al otro lado de la partícula y (iv) desactivación de la partícula por encapsulamiento, entre otras [33]. Cuando el amoníaco es alimentado junto al etano, la reacción (5.2) tiene lugar y los átomos de nitrógeno producidos interaccionan con los átomos de carbono vecinos introduciendo distorsiones en la lámina de grafeno.



Aunque no está muy claro como se introduce el átomo de nitrógeno dentro de la red, se cree que dos procesos puedan dar a lugar el material dopado, el primero que el nitrógeno difunde a través de la partícula metálica (al igual que el carbono), o que la incorporación del nitrógeno se deba a una difusión superficial.

El efecto de la temperatura y de la concentración de amoníaco alimentado en la productividad de nanofibras de carbono ( N-CNF), así como el contenido de nitrógeno, son mostrados en los diagramas de superficie de las figuras 5.2. y 5.3, respectivamente. El máximo N/C alcanzado en esta investigación fue de 12.8% peso, lo cual es comparable a los preparados mediante síntesis de un sólo paso empleando bases nucleotídicas [34], o por vías de funcionalización *posteriori* [35-36]. La figura 5.2 muestra el porcentaje de carbono (N-CNF) incorporadas en función de la relación de amoníaco alimentado y la temperatura. Nótese que por debajo de 60% de  $\text{NH}_3$ , el contenido de carbón depositado incrementa a medida que incrementa la temperatura. En contraste, para concentraciones superiores al 60% el máximo de productividad no es encontrado a la máxima temperatura estudiada, sino para una temperatura menor, aproximadamente 973 K. La dependencia del contenido de N-CNF alcanzado en función de la concentración de amoníaco alimentado, exhibe un máximo entorno a un 40 % de  $\text{NH}_3$ . Esto puede ser interpretado en relación a que adicionar amoníaco en la alimentación prolonga la vida de la partícula metálica impidiendo su desactivación por coque. Sin embargo, un incremento por encima de un valor dado de amoníaco, (aprox. 40-50%, en este trabajo) disminuye la productividad. Este hecho puede estar relacionado que el amoníaco compite por los mismo sitios activos que la molécula de etano, por

tanto impidiendo su adsorción y posterior reacción. Otra posibilidad es que la descomposición de la molécula de amoníaco promueva la formación de especies activas ( $\cdot\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) que puedan competir con la formación de los enlaces  $\text{sp}^2$  del C-C [32, 37].

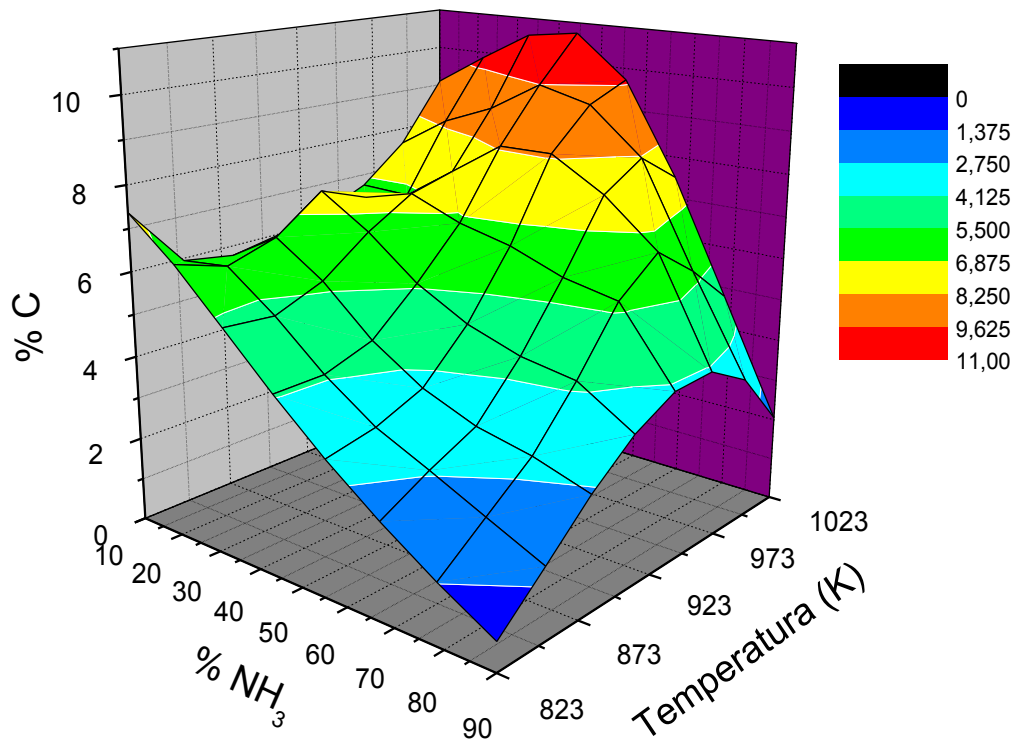


Figura 5.218: Contenido de nanofibras de carbono (N-CNF) incorporadas al soporte estructurado, determinado por análisis elemental. Se muestra la variación del % C depositado en función de la temperatura de crecimiento y el porcentaje de  $\text{NH}_3$  incorporado en la alimentación.

El grado de nitrógeno incorporado dentro de la estructura de las nanofibras es mostrado en la figura 5.3. Se puede observar que presenta un máximo en contenido de nitrógeno para condiciones intermedias de temperaturas, entre 873 y 923 K. Otros investigadores han descrito también que la mayor relación N/C es obtenida en intervalos intermedios de temperatura [8], similares a los determinados en este trabajo. Para intervalos de bajas temperaturas, la cinética de descomposición de amoníaco es relativamente lenta, lo cual da lugar a una pobre incorporación de átomos de nitrógeno en la lámina de grafeno. Por otra



parte, el incrementar la temperatura de reacción favorece la formación del enlace C-C en comparación al enlace C-N. Visto esto, parece existir un intervalo óptimo de síntesis, en el cual la descomposición de amoníaco sea lo suficientemente elevada como para que los átomos de nitrógeno puedan difundir o interactuar con el carbono y formar el enlace C-N, pero sin llegar a ser tan alta que pueda provocar la grafitización de la estructura y por ende formación del enlace C-C.

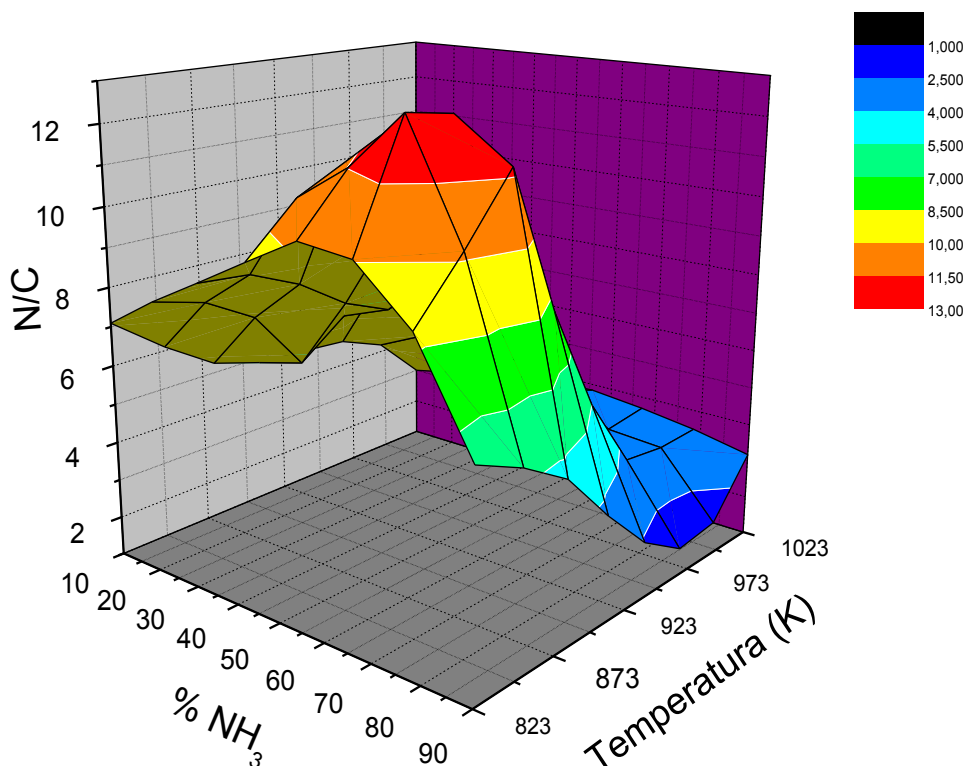


Figura 5.3: Variación del % N/C determinado por análisis elemental en N-CNF, como función de la temperatura de crecimiento y el porcentaje de NH<sub>3</sub> incorporado en la alimentación.

Van Dommele y cols. [38] interpretaron que la disminución del contenido de nitrógeno (N/C) en las nanofibras de carbono con el incremento de la temperatura, estaba posiblemente relacionada por las diferencias entre los valores de  $\Delta G_f^0$  de los respectivos carburos y nitruros; debido a que la formación del carburo metálico es más favorecida que la formación del

respectivo nitruro, el incremento de la temperatura produce una disminución en la incorporación de nitrógeno en la red grafitica.

#### **5.4.1.2 Efecto de la incorporación de nitrógeno en la morfología y estructura primaria del material carbonoso mediante técnicas microscópicas. (SEM/TEM)**

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la sección anterior (5.4.1.1), la figura 5.4.a-c muestra micrografías de SEM de los soportes estructurados crecidos con nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno, bajo las condiciones de síntesis que mostraron mayores cambio en cuanto el contenido de nitrógeno incorporado (823-973 K y 50%NH<sub>3</sub>). Se puede observar que bajo una misma magnificación, la figura 5.4.a (crecimiento a 823 K), presenta una escasa definición del entramado de nanofibras crecidas en comparación que los soportes sintetizados a temperaturas superiores, posiblemente al pequeño tamaño de estas (873 K o 973 K).

El análisis de la estructura primaria de las nanofibras dopadas con nitrógeno realizado mediante TEM, es mostrado en la figura 5.5; junto a estas, se recogen imágenes del soporte nanocarbonoso crecido sin dopar. La figura 5.5.c muestra que las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno presentan tamaños inferiores y estructuras más curvadas que a las nanofibras si dopar (figura 5.5.a).

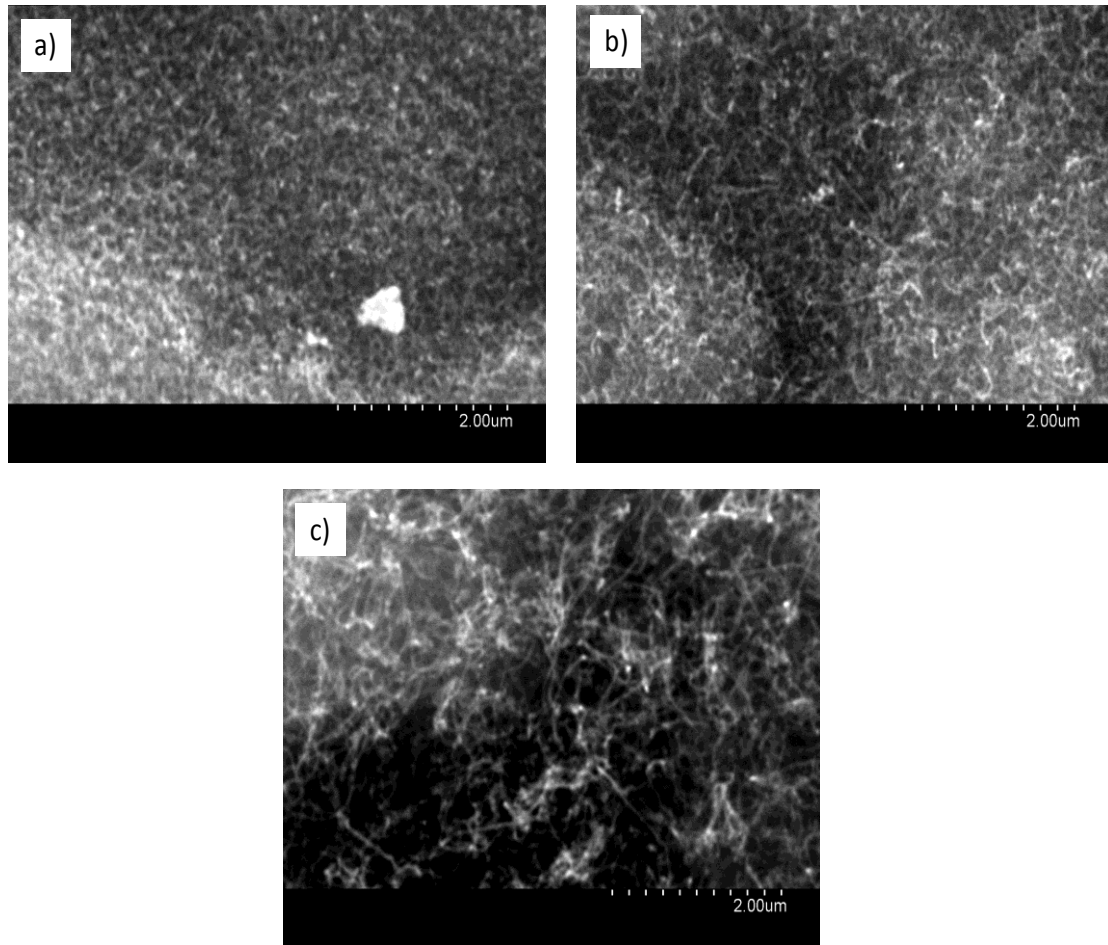


Figura 5.4: Imágenes de SEM de los soportes estructurados con nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno crecidas con 50%  $\text{NH}_3$  en la alimentación. (a) 823 K; (b) 873 K y (c) 973 K.

La inserción de nitrógeno o formación de un enlace C-N dentro de un nanotubo o nanofibra de carbono, produce una distorsión de la red grafitica ordenada, producto de la menor distancia de enlace entre C-N que en C-C ( $1.34 \text{ \AA}$  y  $1.38 \text{ \AA}$ , respectivamente). Adicionalmente, la incorporación de nitrógeno en la red por encima de ciertos valores  $\text{N/C} > 0.17$  ocasiona que el nitrógeno sea incorporado en anillos pentagonales [23], lo cual causa la curvatura de los planos basales del grafito, lo cual trae como consecuencia la formación de estructuras tipo “bambú” o “copas” tal como se observa en la figura 5.5.d [7]. La disposición de los plano grafiticos tanto en las fibras sin dopar como en las dopadas, presentan una estructura de tipo “fishbone”, no obstante, en estas últimas la disposición de los planos son mas paralelos al eje de crecimiento de

la fibra, exhibiendo un espacio o cavidad interior mayor que las mostradas por los soportes sin dopar (figura 5.5.b).

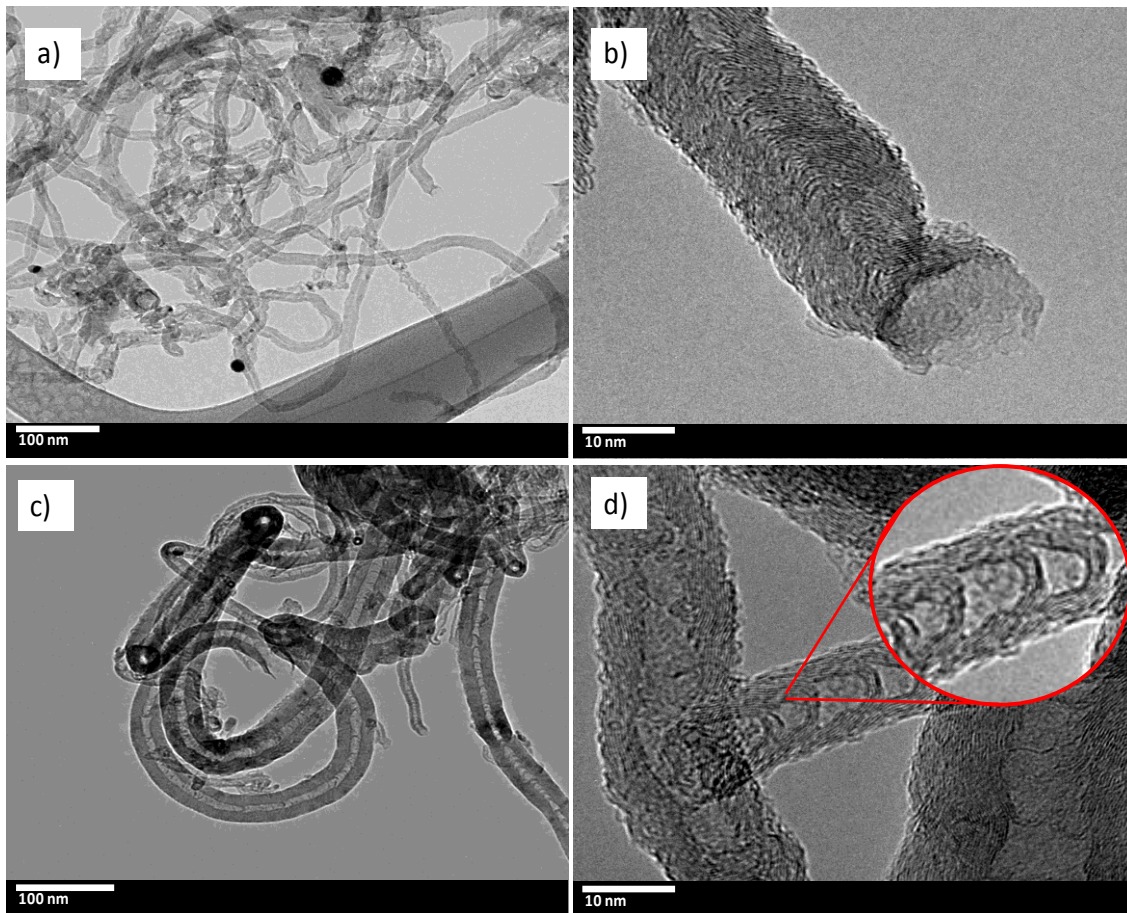


Figura 5.5 Imágenes TEM de diferentes soportes crecidos con nanofibras de carbono. (a, b) Muestra control, crecimiento a 873 K 50:50  $C_2H_6:H_2$ . (c, d) Soporte crecido con nanofibras dopadas con nitrógeno N-CNF, 873 K  $C_2H_6:NH_3$  50:50. Dentro de la imagen d, se muestra una ampliación de la sección tipo “bambú”.

En general, la incorporación de amoníaco en el crecimiento del material carbonoso induce considerables cambios en cuanto a la microestructura y morfología de las nanofibras de carbono. Esto sugiere que posiblemente el mecanismo de crecimiento (descomposición-difusión-precipitación) de los átomos de carbono en la partícula metálica del catalizador, es ligeramente diferente cuando está presente  $NH_3$  durante el crecimiento y cuando no.

El Análisis mediante STEM-EELS fue realizado con la finalidad de corroborar la presencia y distribución espacial del nitrógeno dentro de las nanofibras de

carbono. La figura 5.6.a-c muestra el perfil de concentración, la imagen correspondiente en la dirección que fue realizado el análisis y un espectro de pérdida de energía característico de la muestra en análisis, respectivamente.

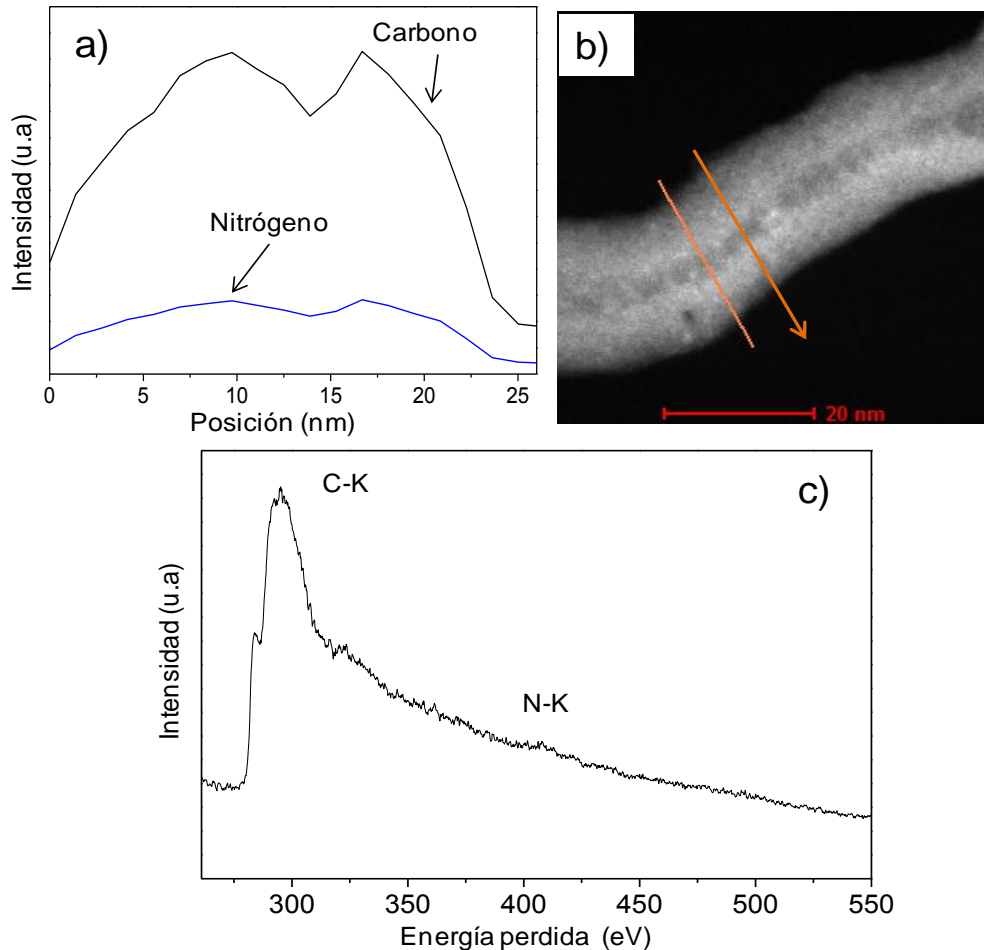


Figura 5.6: (a) Perfil de intensidad para el nitrógeno y carbono N-K y C-K, respectivamente, a lo largo del nanofibra de carbono; (b) Imagen STEM donde fue llevado a cabo el análisis; (c) Espectro de pérdida de electrones característico del análisis realizado. El soporte empleado ha sido N-CNF50A873.

La figura 5.6.a muestra claramente como el perfil de intensidad del nitrógeno sigue una tendencia similar a la mostrada por el perfil del carbono, mostrando una deflexión en el centro relacionada con la cavidad del tubo. Aunque no es posible asegurar con total firmeza que exista un gradiente de concentración entre el interior del tubo y el exterior, debido a que la señal obtenida de nitrógeno es muy pequeña (figura 5.6.c), está claro que la incorporación de los

átomos de nitrógeno, no sólo se lleva a cabo en la superficie más externa, sino también en el interior del material carbonoso.

#### **5.4.1.3 Caracterización de la superficie química de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), mediante técnicas espectroscópicas y termogravimétricas. (Raman, XPS, TPO)**

La espectroscopia Raman es una poderosa herramienta que permite evaluar cuantitativamente el grado de defectos incorporados al material nanocarbonoso debido a la incorporación de átomos de nitrógeno en la red gráfica, mediante la evaluación de las posiciones de los picos y las correspondientes intensidades. Los espectros Raman de las muestras de nanofibras de carbono crecidas variando el porcentaje de amoníaco alimentado, así como la temperatura de síntesis, son presentados en la figura 5.7.a y b, respectivamente, mientras que la cuantificación obtenida a partir de éstos, es mostrada en la tabla 5.1.

El soporte estructurado crecido con nanofibras de carbono sin dopar (CNF0A873, figura 5.7.a), muestra dos picos intensos aproximadamente a  $1351\text{ cm}^{-1}$  y  $1583\text{ cm}^{-1}$ , asociados a las bandas D y G respectivamente; donde la banda G es característica de todos los materiales gráficos con orden cristalino, mientras que la banda D está relacionada a la presencia de defectos o desorden en la estructura gráfica. La banda G muestra un hombro a  $1614\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde a la banda D', causada por la dispersión Raman de segundo orden, originada a partir de las variaciones de la banda D.

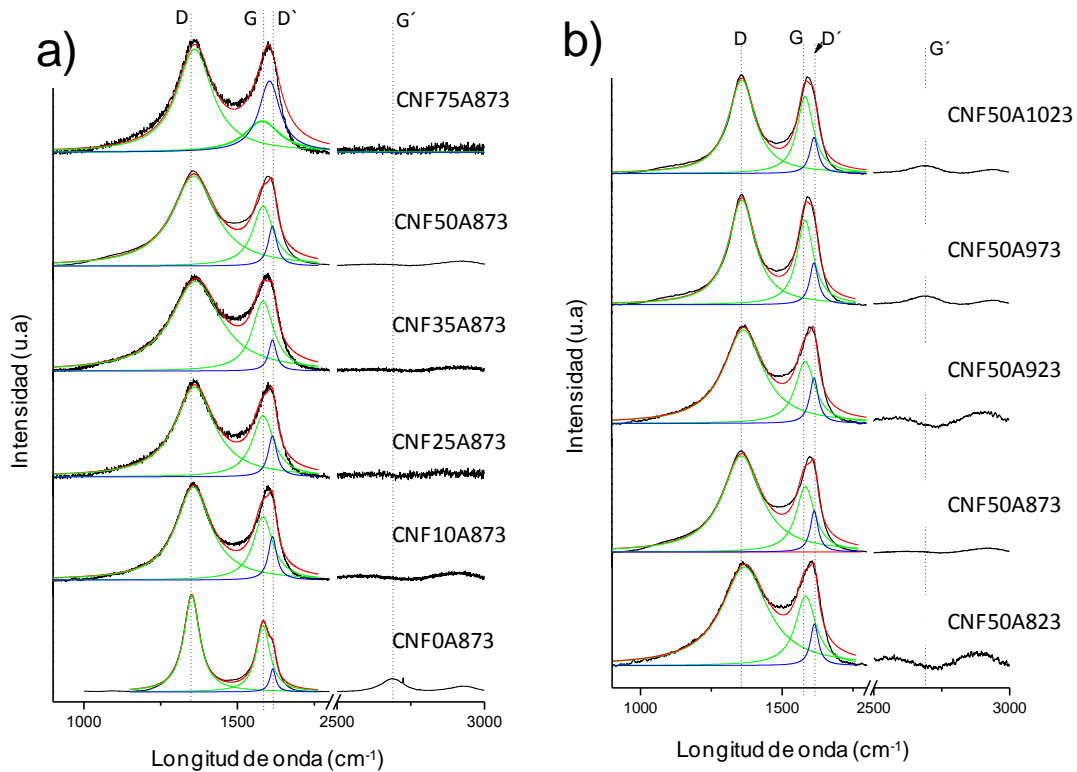


Figura 5.7: Deconvolución de los espectros de Raman para diferentes CNF dopadas con nitrógeno, depositadas sobre monolitos. (a) N-CNF crecidas a diferentes % NH<sub>3</sub> a 873 K. (b) N-CNF crecidas a diferentes temperaturas manteniendo el % NH<sub>3</sub> alimentado.

En la tabla 5.1 se puede observar como para las muestras sintetizadas variando el porcentaje de amoníaco (CNF0A873 a CNF37A873), la posición de la banda D experimenta un incremento de 13 cm<sup>-1</sup>. Kyotani y cols. [39] observaron también un desplazamiento de la banda D hacia mayores longitudes de onda para muestras de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno. Los autores atribuyeron que este desplazamiento es debido a la introducción de nuevos desordenes asociados a la modificación de la estructura debido a la incorporación de de nitrógeno. La posición de la combinación de las bandas G y D' (G+D'), también mostraron un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, de 1583 cm<sup>-1</sup> para la muestra sin dopar a 1601 cm<sup>-1</sup> para las muestras dopadas con nitrógeno. Este cambio puede ser atribuido a una mayor contribución de la D' al pico G+D', a

medida que el contenido de nitrógeno incrementa. Adicionalmente, es posible notar un ensanchamiento de la banda D de las muestras que contienen nitrógeno en relación a la muestra sin dopar. En términos generales se puede ver en la tabla 5.1 que el incremento del ancho de la banda D (FWHM, por sus siglas en inglés), es más acusado en las muestras crecidas con diferentes composiciones de amoníaco (de 62 hasta 194  $\text{cm}^{-1}$ ), que en aquellas en las que se varió la temperatura de síntesis.

La relación de las intensidades de las bandas  $I_D/I_G$  es comúnmente usada como un indicador del grado de desorden o imperfecciones dentro de la estructura gráfica [40]. Algunos autores y sobre todo en algunos tipos de muestras carbonosas, el desestimar la presencia de la banda D' y tomar como único pico la banda G, puede ocasionar conclusiones erróneas; como por ejemplo, si interpretaríamos el pico a 1538  $\text{cm}^{-1}$  como una única banda, la relación  $I_D/I_G$  para las muestras dopadas con nitrógeno (N-CNF) serían menores que para la muestra sin dopar (CNF) [41]. Esto claramente es una interpretación errónea debido a que la introducción de defectos dentro de la red gráfica produce un incremento de la relación  $I_D/I_G$ . En este trabajo hemos ajustado los espectros de Raman a tres picos Lorentzianos, correspondientes a las D, G y D', cuyo ajuste resultó en un coeficiente de correlación de 0.99 (figura 5.7.a-b). Luego del ajuste de las curvas, la relación  $I_D/I_G$  se correlacionó adecuadamente bien con el contenido de nitrógeno. La figura 5.8 se muestra la relación entre el contenido de nitrógeno determinado por análisis elemental y la relación  $I_D/I_G$  determinada por Raman. Se puede observar que a medida que incrementa el porcentaje de nitrógeno incorporado durante la síntesis, la relación  $I_D/I_G$  aumenta. Adicionalmente, dentro de la figura 5.8 se observan algunos de los



resultados obtenidos para diferentes temperaturas empleando el mismo porcentaje de amoníaco alimentado durante el crecimiento. Nótese que el aumento de la temperatura contribuye a un descenso de  $I_D/I_G$ .

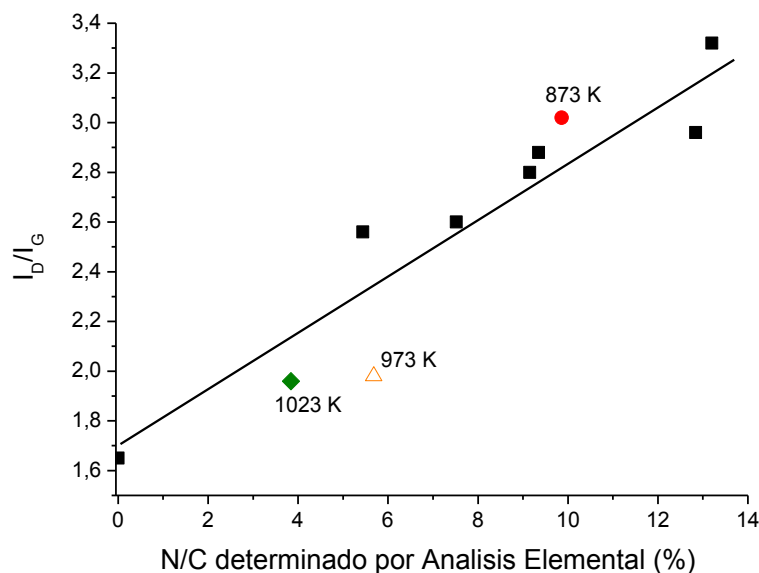


Figura 5.8: Variación de  $I_D/I_G$  en función del porcentaje N/C determinado por análisis elemental.

Tanto la presencia como la intensidad del primer sobretono de la banda D ( $G'$ ), encontrado a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado con el orden gráfico del carbón [42]. En la figura 5.6, la banda  $G'$  es posible encontrarla en la muestra crecida con nanofibras de carbono, sin dopar o altas temperaturas (CNF0A873, CNF50A973 y CNF50A1023), lo cual indica que el mayor ordenamiento gráfico de estas muestras. Diferencias en cuanto al ancho de pico (FWHM, por sus siglas en inglés) también pueden aportar información sobre el nivel ordenamiento de la estructura gráfica de las muestras dopadas, en comparación a la sin dopar. Delhaes y cols. [43], correlacionaron el ancho de bandas con el ordenamiento de los cristalitas en las láminas de grafeno, proponiendo que el ancho de banda disminuía a medida que incrementaba la grafitización del nanotubo con el incremento de la temperatura.

Tabla 5.1: Resultados obtenidos de la caracterización mediante Raman de las muestras presentadas en la figura 5.7.

Muestra	NH <sub>3</sub> %	Temperatura Crecimiento K	N/C <sup>a</sup> %	banda D		banda G		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
				posición	FWHM	G+D' position	FWHM	
CNF0A873	0	873	0	1351	62	1583	54	1,65
CNF10A873	10	873	5,44	1356	138	1600	78	2,56
CNF25A873	25	873	7,52	1360	155	1601	86	2,60
CNF37A873	37	873	9,15	1364	194	1601	85	2,80
CNF50A873	50	873	12,84	1357	170	1601	82	2,96
CNF75A873	75	873	13,20	1360	156	1604	77	3,32
CNF50A823	50	823	9,86	1367	195	1601	87	3,02
CNF50A923	50	923	9,35	1364	168	1600	68	2,88
CNF50A973	50	973	5,68	1359	114	1592	69	1,98
CNF50A1023	50	1023	3,84	1359	114	1590	61	1,96

<sup>a</sup> Medido por análisis elemental.

La figura 5.9.a-b, muestra la deconvolución de los espectros de XPS del nivel 1s del nitrógeno (N 1s) de los soportes crecidos con nanofibras dopadas con nitrógeno variando el porcentaje de amoníaco alimentado en la mezcla de reacción y la temperatura, respectivamente. La señal del nitrógeno ha sido calibrada empleando como referencia la señal 1s del carbono y 2p del aluminio, a 284.6 y 74.0 eV respectivamente. Los resultados obtenidos de las deconvoluciones son mostrados en la tabla 5.2. Cuatro regiones o picos característicos de enlaces N-C han sido identificados [29-30, 44-47], (i) un primer pico correspondiente a grupos piridínicos (N1, 398.2-398.8 eV), el átomo de nitrógeno está enlazado a dos átomos de carbonos adyacentes, generalmente localizados en los bordes o sitios de defectos de la lámina de grafeno, contribuyendo con un electrón al sistema  $\pi$ ; (ii) nitrógeno pirrólico o lactama (N2, 400.1-400.5 eV), en el cual el átomo de nitrógeno pertenece a un anillo de cinco miembros con una hibridación  $sp^2$ ; (iii) nitrógeno cuaternario

(N3, 401.3-401.9 eV), donde el átomo de nitrógeno es incorporado dentro de la lámina de grafeno y sustituye un átomo de carbono, finalmente una cuarta y última especie de nitrógeno, asociada por algunos autores como especies oxidadas de nitrógeno y/o moléculas de nitrógeno intercaladas en la red gráficas (404.0-405.0 eV) [30, 48]. Otros autores también han referido este último pico a satélite ( $\pi-\pi^*$ ) [15, 49].

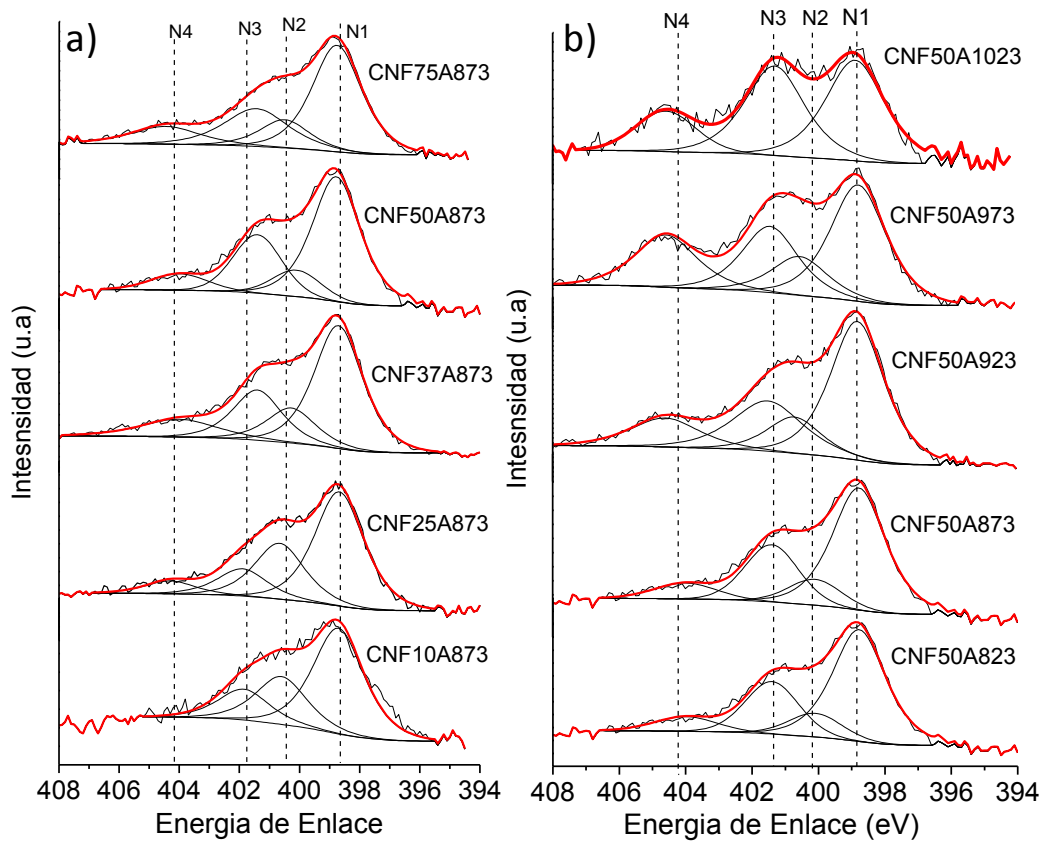


Figura 5.9: Deconvolución de los espectro de XPS de la región 1s del nitrógeno de los soportes crecidos con N-CNF bajo diferentes condiciones: (a) N-CNF crecidas usando diferente composición de  $\text{NH}_3$  a 873 K; (b) N-CNF crecidas a diferentes temperatura empleando una composición constante de  $\text{NH}_3$  (50% $\text{NH}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

Tabla 5.2: Resultados determinados mediante análisis por XPS mostrados en la figura 5.9 del nivel 1s del nitrógeno.

Muestra	N/C <sup>a</sup> A.E %	N/C XPS %	Pico N1 398.2-398.8 %	Pico N2 400.1-400.5 %	Pico N3 401.3-401.9 %	Pico N4 404.0-404.7 %
CNF10A873	5,44	4,0	57,4	25,9	16,7	0,0
CNF25A873	7,52	5,9	53,8	17,6	21,3	7,3
CNF37A873	9,15	6,2	52,1	14,8	21,2	11,8
CNF50A873	12,84	7,4	52,5	14,4	25,2	7,8
CNF75A873	13,20	8,3	51,4	13,6	23,3	11,7
CNF50A823	9,86	5,0	56,2	11,1	24,6	8,0
CNF50A923	9,35	4,4	50,2	13,1	23,3	13,2
CNF50A973	5,68	2,6	41,8	13,9	20,6	23,7
CNF50A1023	3,84	1,3	38,9	0,0	34,6	26,3

<sup>a</sup> Medido por análisis elemental.

La figura 5.10 muestra la variación en cuanto al % área se refiere de cada grupo nitrogenado (N1, N2, N3 y N4), en función de la temperatura de síntesis (ver tabla 5.2). Se puede observar que la intensidad del pico relacionado con especies piridínicas (N1) disminuye a la vez que incrementa la proporción de especies de nitrógeno intercalado o especies oxidadas de piridina (N4), con el aumento de la temperatura. No obstante, debido a las condiciones reductoras durante la etapa de crecimiento, es más probable que este pico esté relacionado con especies de N<sub>2</sub> intercaladas, que con especies oxidadas. La proporción de especies pirrónicas y cuaternarias (N2 y N3) permanecen casi invariables hasta 973 K. A temperaturas superiores (1023 K), el pico de nitrógeno cuaternario (N3) incrementa a expensa de la disminución de las especies piridínicas y pirrónicas (N1 y N2).

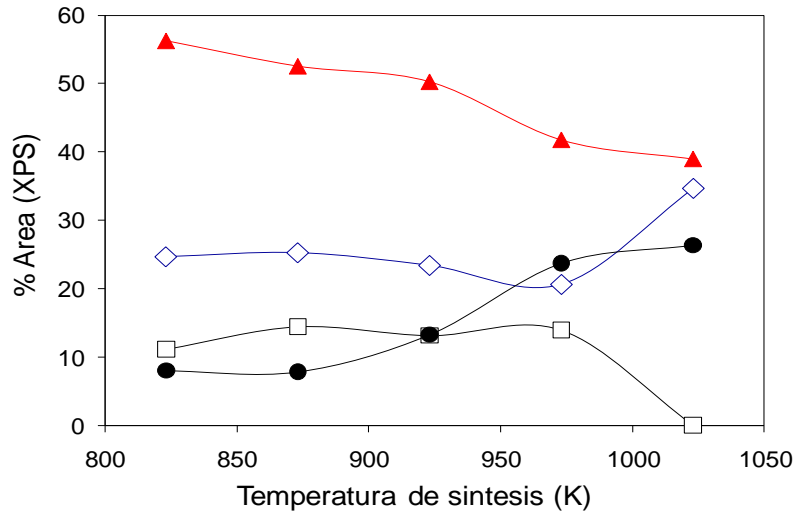


Figura 5.10: Contribución de los diferentes picos deconvolucionados por XPS (N1s) en función de la temperatura de síntesis de N-CNF: (□) N1, piridínicos (398.2-398.9 eV); (●) N2, pirrólicos (400.1-400.5 eV); (◇) N3, cuaternarios (401.3-401.9 eV); (□) N4, nitrógeno (404.0-404.7).

La deconvolución de los espectros de la región 1s C, realizados mediante XPS a los soportes nanocarbonosos crecidos a diferentes temperaturas de síntesis, así como a diferentes concentraciones de NH<sub>3</sub>, son mostrados en la figura 5.11.a-b, respectivamente. Los espectros fueron deconvolucionados en cinco contribuciones. Los picos centrados a 284.6 y 285.6 eV, fueron asociados a especies de carbono con hibridación sp<sup>2</sup> (C-C) e hibridación sp<sup>3</sup>, respectivamente, solapándose con la señal del carbono sp<sup>2</sup> enlazado con nitrógeno, C-N [50], también asociados por algunos autores a la presencia de defectos en las paredes del nanotubo [51]. Los picos centrados a 287.5, 288.7 eV, fueron atribuidos a grupos superficiales oxigenados [50], (C=O, -COO, respectivamente). Un último pico entre 291.4-291.7 eV, asociado al pico satélite del carbono [11, 52]. Un pico adicional en el soporte sintetizado a 823 K ha sido deconvolucionado y asignado a C-O [50].

En el caso de los soportes crecidos a diferentes temperatura, se determinó que el incremento de la temperatura de síntesis de las nanofibras de carbono, producía un estrechamiento del ancho del pico correspondiente al enlace C-C a 284.6 eV, lo cual ratifica el incremento de la grafitización del material carbonoso y la disminución de la intensidad de los picos asociados a grupos superficiales oxigenados. Adicionalmente, se observó que la señal correspondiente al enlace C-N (285.6 eV) en los soportes sintetizados a 973 y 1023 K, incrementó ligeramente en comparación a los sintetizados a menor temperatura. Sin embargo, la cuantificación en términos absolutos corrobora la disminución de la concentración de especies C-N (285.6 eV), con el incremento de la temperatura de síntesis. La variación del porcentaje de amoníaco en el crecimiento de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno, mostró que el incremento de la concentración de  $\text{NH}_3$ , favorecía ligeramente el aumento del ancho de pico a 284.6 (C-C), de 1.4 a 1.6, para las muestras crecidas con 25, 50 y 75% de amoníaco, respectivamente.

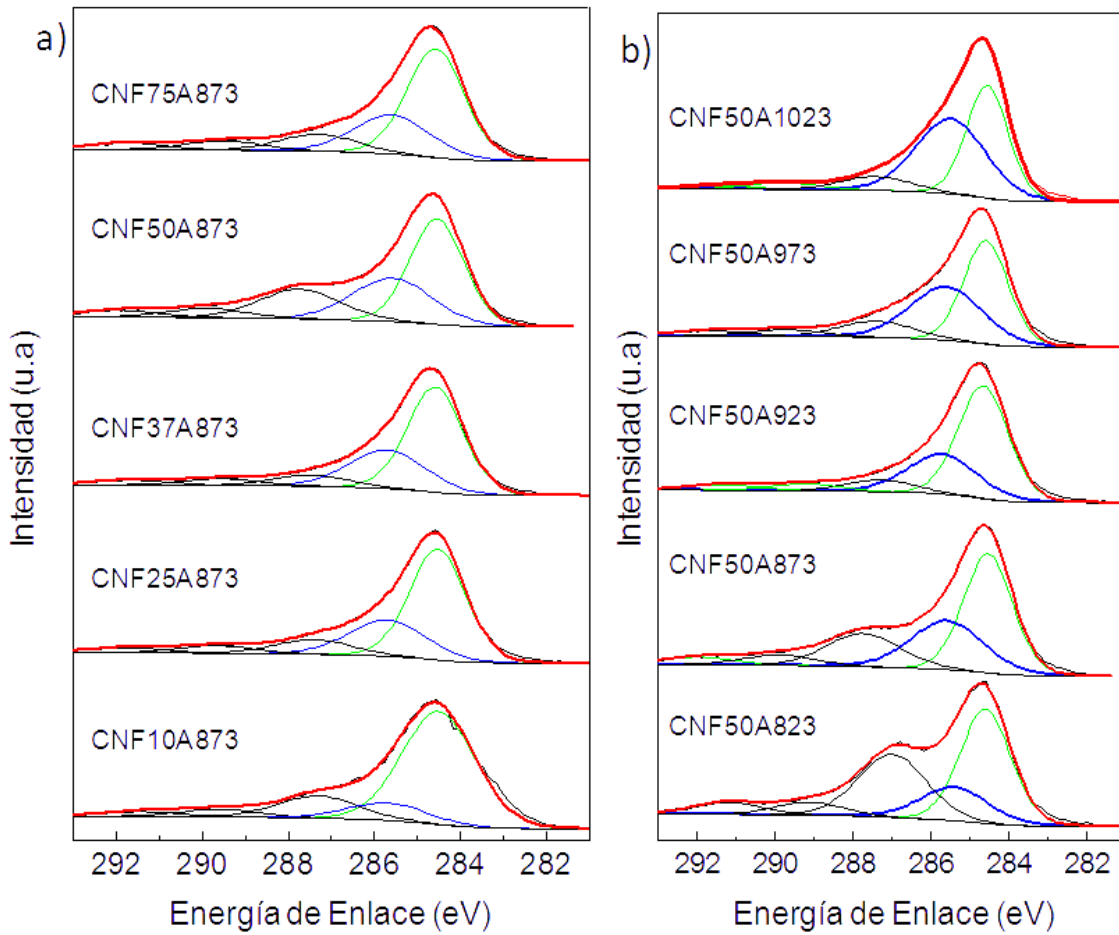


Figura 5.11: Deconvolución de los espectro de XPS de la región 1s del carbono de los soportes crecidos con N-CNF bajo diferentes condiciones: (a) N-CNF crecidas usando diferente composición de  $\text{NH}_3$  a 873 K; (b) N-CNF crecidas a diferentes temperatura empleando una composición constante de  $\text{NH}_3$  (50% $\text{NH}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

El incremento del contenido de especies piridínicas con la disminución de la temperatura (y viceversa), ha sido observado por otros grupos de investigación como el principal contribuyente del incremento del desorden determinado por Raman [53]. La figura 5.12 muestra la variación de la relación  $I_D/I_G$  y % N1, a medida que incrementa la temperatura de síntesis, se puede observar que tanto la grafitización medida por Raman (disminución de  $I_D/I_G$ ), como el porcentaje de nitrógeno incorporado en forma piridínico, disminuyen paulatinamente con el incremento de la temperatura.

Nótese que en los resultados presentados tanto de Raman como XPS, la caracterización del soporte carbonoso sintetizado con un 90%  $\text{NH}_3$ , no han sido mostrados. El análisis de Raman realizado en tres zonas del material, mostró diferencias muy notorias en cuanto a la homogeneidad del material carbonoso crecido, mientras que el XPS reveló un contenido de nitrógeno prácticamente nulo. Este hecho pudiera estar relacionado que al alimentar concentraciones muy altas de amoníaco durante el crecimiento, éste inhibe la deposición de carbón en la nanopartícula y por ende la formación de la nanofibra de carbono.

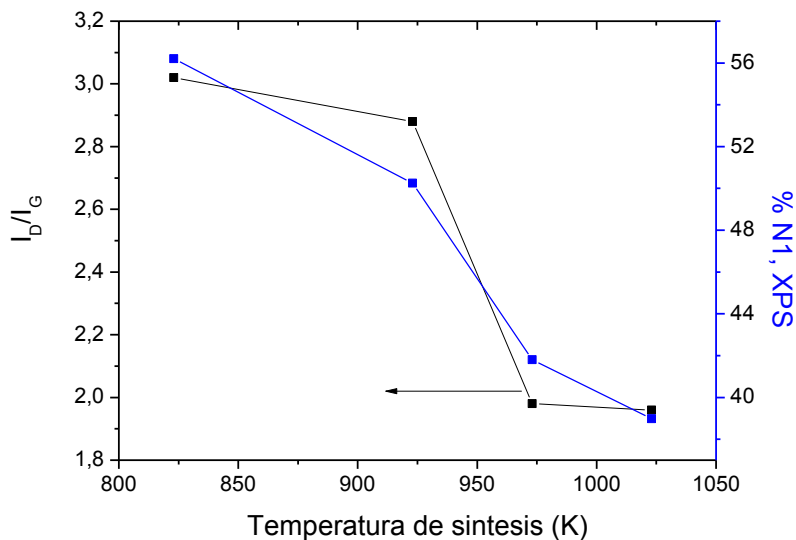


Figura 5.12: Variación de la relación  $I_D/I_G$  y % (Área) de N1 (N-piridínicos) en función de la temperatura de síntesis, alimentando 50%  $\text{NH}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

En Las figuras 5.13 y 5.14 se comparan las relaciones N/C medidos por XPS y análisis elemental de las muestras con N-CNF crecidas variando la composición y la temperatura, respectivamente. En ambas figuras (figura 5.13 y 5.14) se puede observar que la relación N/C determinada por ambas técnicas siguen tendencias similares. Sin embargo, los valores determinado por XPS son menores a los determinados por análisis elemental. Esto parece indicar que la superficie de las nanofibras de carbono (CNF), presentan un menor



contenido de nitrógeno que las zonas más internas, pudiendo ser estas diferencias inclusive más notorias a medida que incrementa el grosor de la fibra. Trasobares y cols. [54], observaron mediante HR-EELS una variación de la distribución de nitrógeno a través del nanotubo, con un decrecimiento del contenido de nitrógeno en la superficie externa.

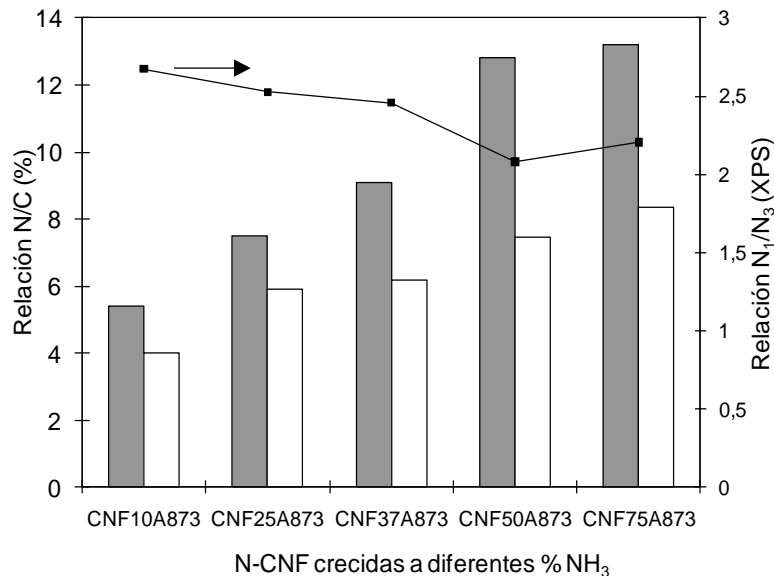


Figura 5.13: Comparación de la relación N/C obtenida mediante análisis elemental (barras grises) y XPS (barras blancas), para N-CNF preparadas variando el %  $\text{NH}_3$  alimentado a 873 K. El gráfico de línea (eje derecho) corresponde a la relación  $\text{N}_1/\text{N}_3$  obtenida por XPS.

Las figuras 5.13 y 5.14, también muestran la dependencia de la relación entre los grupos piridínicos y cuaternarios ( $\text{N}_1/\text{N}_3$ ; eje Y) en función del contenido total de nitrógeno. En líneas generales, la relación  $\text{N}_1/\text{N}_3$  disminuye ligeramente de 2.7 a 2.0, a medida que incrementa el porcentaje de amoníaco alimentado (figura 5.13). Sin embargo, la variación de la relación  $\text{N}_1/\text{N}_3$  es más acusada a medida que incrementa la temperatura de síntesis, disminuyendo de 2.3 a 1.1 (figura 5.14).

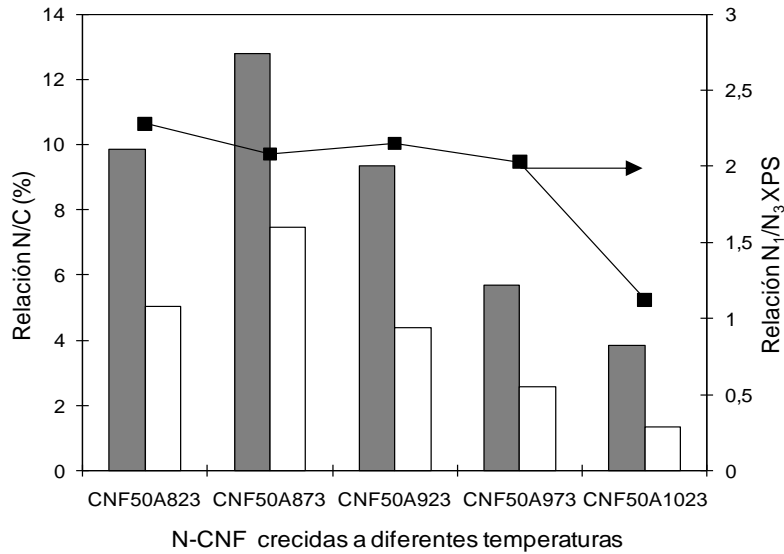


Figura 5.14: Comparación de la relación N/C obtenida mediante análisis elemental (barras grises) y XPS (barras blancas), para N-CNF preparadas variando la temperatura de síntesis (50%NH<sub>3</sub>). El gráfico de línea (eje derecho) corresponde a la relación N<sub>1</sub>/N<sub>3</sub> obtenida por XPS.

La reactividad y estabilidad de los diferentes soportes nanocarbonosos dopados con nitrógeno ha sido llevado a cabo mediante análisis de oxidación a temperatura programada (TPO). Está bien establecido que la reactividad del material carbonoso, está íntimamente relacionado con el grado de desorden de sus cristalitas en la red grafitica, que a su vez está relacionado con la presencia de heteroátomos o impurezas en la estructura de la misma. Por tanto, la temperatura de oxidación del material carbonoso aumentará a medida que aumente la cristalinidad del material carbonoso, o lo que lo mismo, que disminuyan la concentración de defectos en su superficie [55]. La figura 5.15.a muestra los perfiles de TPO obtenidos de los soportes sintetizados a diferentes temperatura de crecimiento con 50% NH<sub>3</sub>.

Se puede observar como a medida que incrementa la temperatura de síntesis, tanto la cantidad de carbono depositado como la temperatura a la cual se produce la gasificación del carbón aumenta, este efecto más pronunciado en

los soportes crecidos a 973 y 1023 K. Este incremento de la temperatura de gasificación concuerda con la disminución de la relación  $I_D/I_G$  determinada por Raman. No obstante, en los casos de los soportes nanocarbonosos crecidos a 873 K a diferentes porcentajes de amoníaco (figura 5.15.b), pocas diferencias en cuanto a los máximos de oxidación han sido observados. De acuerdo a los resultados mostrados por Raman, cabría esperarse una ligera disminución de la temperatura de oxidación a medida que incrementaba la concentración de  $NH_3$  empleada para el crecimiento, sin embargo no ocurre. Esto podría suponer que el efecto de la modificación del %  $NH_3$  empleado en el crecimiento, tiene menos impacto en las propiedades finales del soporte, que la variación de la temperatura de crecimiento del material nanocarbonoso. Este aumento de la estabilidad, podría estar relacionado a dos factores principalmente, (i) al incremento intrínseco de la grafitización del material carbonoso, a causa del aumento de la temperatura y (ii) a la disminución de la concentración de especies piridínicas tal como se mostró en la figura 5.14.

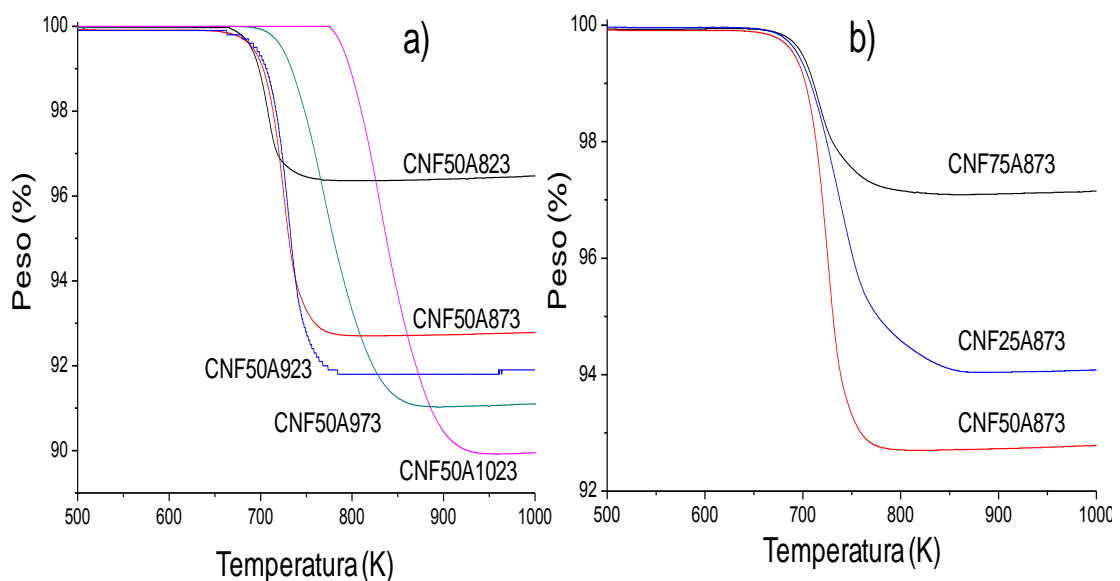


Figura 5.15: Perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO), de los soportes sintetizados: (a) con 50%  $NH_3$  a diferentes temperaturas; (b) a 873 K a diferentes %  $NH_3$ .

## 5.5 Cinética de crecimiento de N-CNF

El modelado cinético del crecimiento de N-CNF se ha desarrollado a partir de modelos fenomenológicos previamente desarrollados en nuestro grupo de investigación. La caracterización del material carbonoso ha sido llevada a cabo mediante Análisis elemental, STEM/EELS y XPS a fin de determinar el contenido de nitrógeno y la distribución de éste en las fibras, así como las posibles diferencias obtenidas con los crecimientos llevados a cabo en los monolitos cerámicos recubierto de níquel ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ ).

### 5.5.1 Caracterización del catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

El análisis mediante reducción a temperatura programada (figura 5.16) mostró un comportamiento similar al observado por el catalizador de níquel soportado en alúmina (polvo) al presentado en el **capítulo III** de esta tesis. Mostrando solo un pico de reducción entre los 900-1150 K, relacionado con especies de níquel interaccionando fuertemente con el soporte.

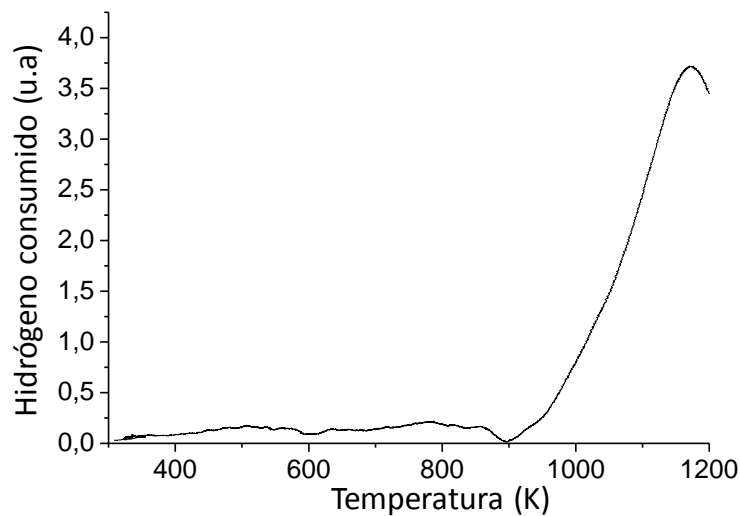


Figura 5.16: Perfil de reducción a temperatura programada del catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  empleado en el crecimiento de N-CNF.

El análisis de área superficial (BET), mostró valores de áreas superficiales y volúmenes de poros de 211 m<sup>2</sup>/g y 0,19 cm<sup>3</sup>/g, ligeramente inferiores a las mostradas en el **capítulo III**, posiblemente debido a la mayor cantidad de níquel depositado, el cual podría taponar los poros de la alúmina. Sin embargo, el análisis de un soporte tras el crecimiento de las N-CNF, mostró un comportamiento característico de isothermas tipo HIII con poros cilíndricos, con un área superficial de 450 m<sup>2</sup>/g carbón y volumen de poro de 0,81 cm<sup>3</sup>/g carbón.

En cuanto a los resultados de difracción de rayos X, en la figura 5.17 se muestra el difractograma del soporte de níquel (figura 5.17.a), junto con el del catalizador tras reacción (figura 5.17.b). Se puede observar que para el catalizador antes de crecimiento presenta picos de difracción a  $2\theta = 37,3$  y  $66,4$  asociados con níquel en forma de NiO y a  $44,4$  asociado a Ni<sup>0</sup> (JCPDS 47–1049). Tras el crecimiento de las nanofibras de carbono, se puede observar un pico a  $2\theta = 26,1$  característico de carbono grafitizado. Adicionalmente, se puede observar que el catalizador después de crecimiento presenta señales de especies NiO, similares a las obtenidas antes de crecimiento de N-CNF, así como de especies Ni<sup>0</sup> correspondiente a valores  $2\theta$  de  $45,6$  y  $51,7$  (JCPDS 04-0850).

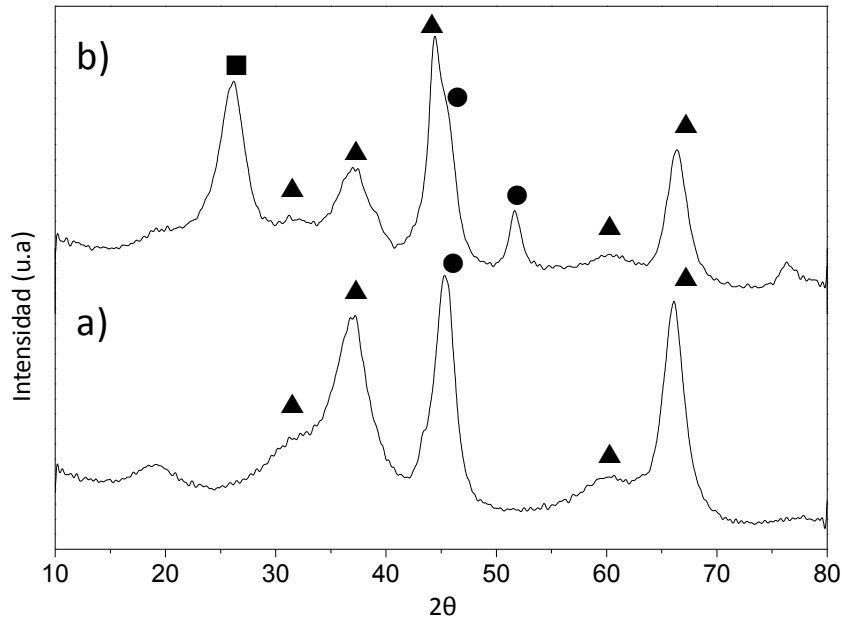


Figura 5.17: Patrón de difracción de rayos X del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, antes y después de crecimiento de N-CNF, (a) y (b) respectivamente. Donde: ■, ▲ y ●, están asociados a la difracción característica de carbono, NiO y Ni<sup>0</sup>, respectivamente.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, figura 5.18), de la muestra tras reacción, reveló la presencia de racimos de nanofibras alineadas, de varias decenas de micras de longitud y con diámetros bastantes homogéneos, similares a la sintetizadas por otros autores mediante CVD [56-58].

De forma similar a los resultados mostrados en la figura 5.6, el análisis realizado por espectroscopia EELS, indican que el nitrógeno se encuentra distribuido de manera uniforme, a través de la sección transversal de las nanofibras, al igual que en el caso de las N-CNF soportadas en monolitos cerámicos.

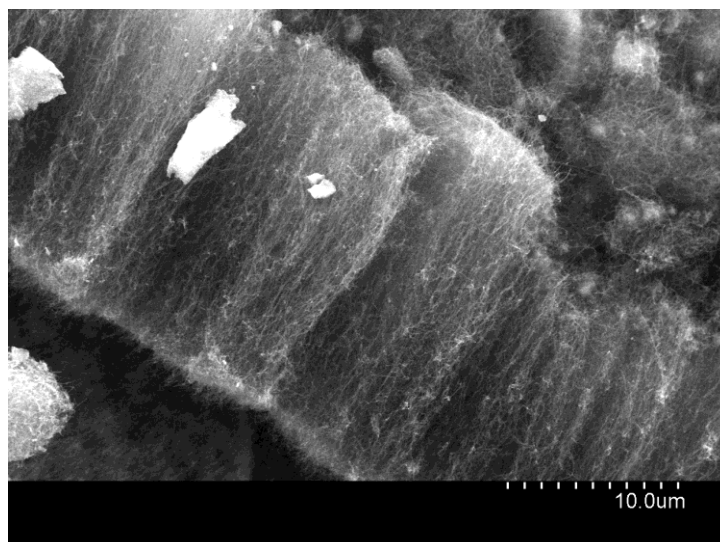


Figura 5.18: Imagen SEM del catalizador después de crecimiento de N-CNF.

La figura 5.19.a, muestra una imagen típica de una nanofibra de carbono, donde se observa la zona en la cual donde ha sido realizado el análisis mediante EELS. Como se puede observar a partir de la figura 5.19.b, el perfil de la señal de nitrógeno (multiplicada por un factor de 20) a través de la nanofibras, varía de forma similar al obtenido para el carbono, incluso en la parte central del tubo, cuya deflexión de la señal es prácticamente igual tanto para el nitrógeno, como para el carbono. Sin embargo, en ciertas zonas de la muestra, el espectro EELS mostró un incremento de la señal de nitrógeno en el interior del tubo, en comparación que en el exterior del mismo (5.19.c). Esto implica que posiblemente la distribución del nitrógeno no sea homogénea y que la similitud entre las señales de carbono y del nitrógeno sea atribuido a una mayor contribución del ruido de fondo en el análisis (Señal/Ruido), debido a la baja señal del nitrógeno. Cabe destacar que previo análisis de la muestra fue necesario la realización de un tratamiento denominado “Beam Shower”, para evitar la deposición de material orgánica en el punto de análisis. Esto consigue que la deposición de materia orgánica (contaminación) sobre la muestra sea

distribuida uniformemente, permitiendo poder llevar a cabo el análisis. Por tanto, contribuyendo al empeoramiento de la relación señal/ruido.

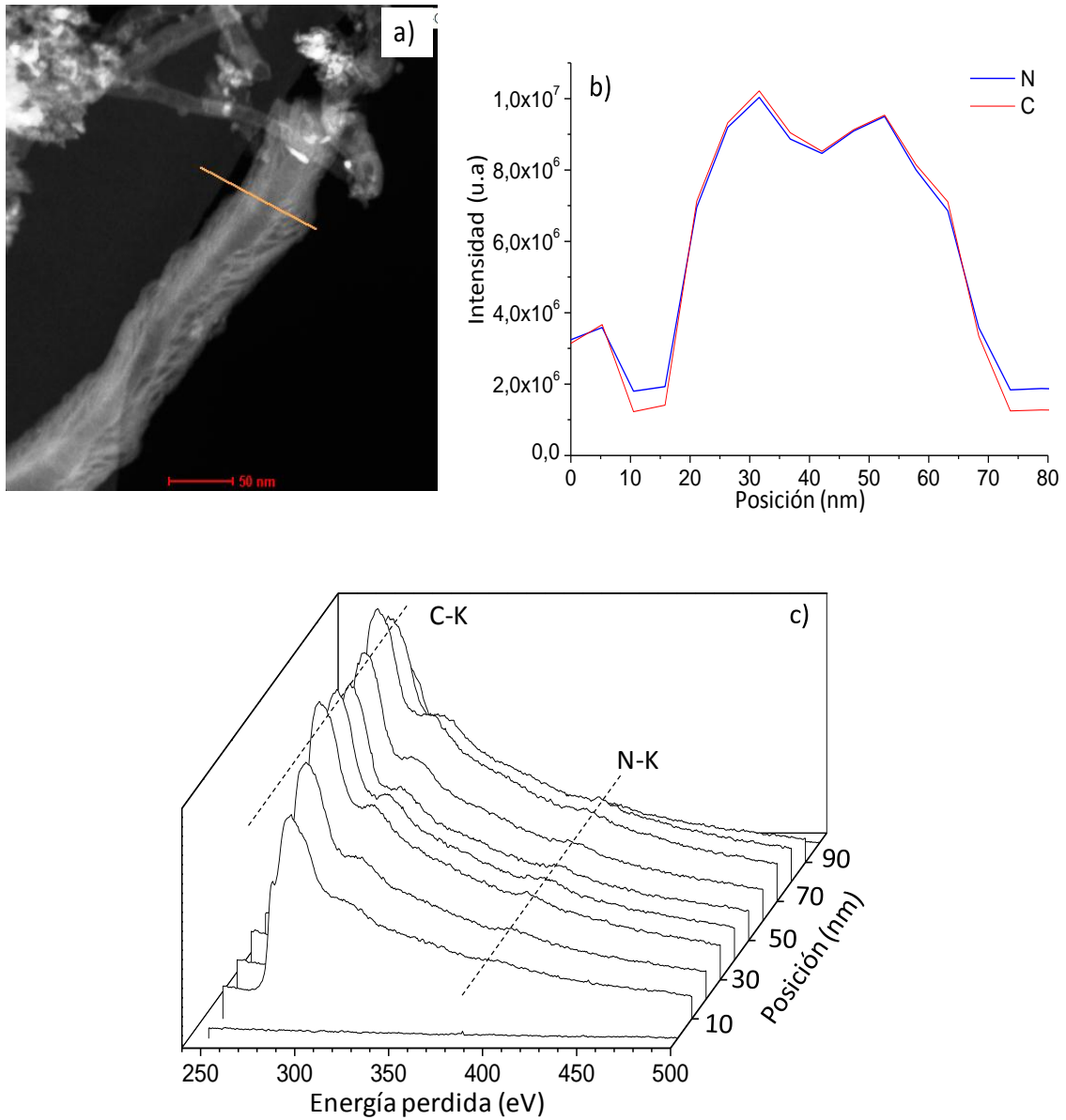


Figura 5.19: (a) Imagen STEM donde fue llevado a cabo el análisis (b) Perfil de intensidad para de la señal de nitrógeno y carbono N-K y C-K, respectivamente, a lo largo del nanofibra de carbono; (c) Secuencia espacial de 11 espectros EELS tomados en la línea mostrada en la figura 5.19.a.



### 5.5.2 Efecto de la presión parcial de amoníaco

Los ensayos para estudiar el efecto de la presión parcial de amoníaco en la alimentación, han sido realizado a temperatura constante (923 K) y con una presión parcial de metano fija (16.67%). La presión parcial de amoníaco ha sido variada desde 0% hasta un 16.67%.

La figura 20.a-b, muestra el efecto de la variación parcial de amoníaco sobre el contenido de material carbonoso y la velocidad de crecimiento de N-CNF. A partir de la figura 20.a, se puede observar que la incorporación de amoníaco en la alimentación, conlleva un aumento de la cantidad de carbono depositada, en comparación al ensayo donde no se alimenta amoníaco al reactor. Este efecto puede explicarse en relación a que el hidrógeno proveniente de la molécula de amoníaco, luego de su descomposición, ayuda a gasificar el coque depositado en la partícula metálica, el cual produciría la desactivación del catalizador, este efecto ha sido también observado por otros investigadores [59-60], empleando hidrógeno en lugar de amoníaco. Sin embargo, se puede observar que el incremento de la presión parcial de amoníaco por encima de 8.33%, produce una disminución del contenido de carbono, en lugar de incrementar. Este hecho, puede ser debido a que el amoníaco, y el hidrógeno producto de su descomposición, compiten por los mismos sitios activos que el metano, por tanto dificultando la reacción de formación de nanofibras, similares observaciones han sido mostradas por otros autores empleando hidrógeno en lugar de amoníaco [56, 59].

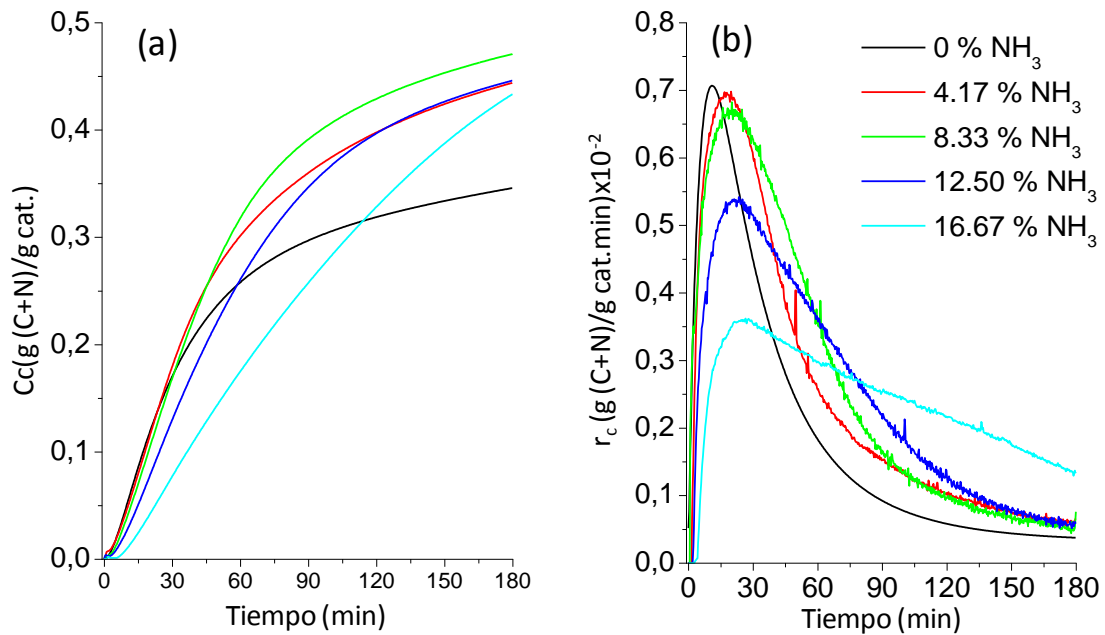


Figura 5.19: Influencia de la presión parcial de amoníaco en: (a) Contenido material nanocarbonoso N-CNF; (b) Velocidad de formación de N-CNF. Presión parcial de  $\text{CH}_4 = 16.67\%$  a 923 K.

En la figura 20.b, se puede observar el efecto de la presión parcial de amoníaco sobre la velocidad de formación de nanofibras de carbono. Para el caso en el cual no se alimenta amoníaco, puede observarse que la velocidad incrementa rápidamente en los instantes iniciales de la reacción, pero disminuye igualmente rápido, perdiendo casi por completo su actividad, posiblemente a causa de la deposición de carbono amorfo sobre el catalizador. Sin embargo, al incorporar amoníaco (4.17-8.33%) la velocidad de formación se hace máxima, mientras que a concentraciones superiores, tanto la velocidad de formación como la de desactivación se ralentizan. Monzón y cols.[59], y Pérez-Cabrero y cols.[61], justificaron que esto podría estar relacionado con un doble efecto: a bajas presiones parciales de hidrógeno este actúa gasificando el coque depositado en la partícula, pero a altas presiones puede competir por los sitios activos y retardar la formación de las nanofibras de carbono.

### 5.5.3 Efecto de la presión parcial de metano.

En relación al efecto de la variación de la presión parcial de metano en la alimentación, se puede observar en la figura 21.a-b, que el incremento de esta, resulta en un aumento de la velocidad de crecimiento de nanofibras de carbono. Sin embargo, se puede observar que a medida que la velocidad de formación de nanofibras aumenta, la velocidad de desactivación también incrementa. Este hecho puede explicarse a causa que el incremento de la presión de metano mejora la difusión del carbono a través de la partícula, pero a su vez también promueve la formación de especies encapsulantes y por ende favoreciendo la desactivación. Adicionalmente, algunos autores [59], han atribuido el aumento de la desactivación con el incremento de la presión parcial del hidrocarburo, debido a que se reduce la adsorción del hidrógeno (en nuestro caso amoníaco), el cual es responsable de la remoción de posibles oligómeros de carbono que pudieran desactivar la partícula.

En la figura 5.21.a, se puede ver que a medida que disminuye la presión de metano, el tiempo de inducción o de inicio de deposición aumenta. Villacampa y cols. [62], encontraron que este período de inducción se hacía mayor a medida que disminuía la presión del hidrocarburo, indicando que la etapa inicial de carburización-nucleación, estaba controlada por la alimentación de los átomos de carbono a la superficie de la nanopartícula de Ni.

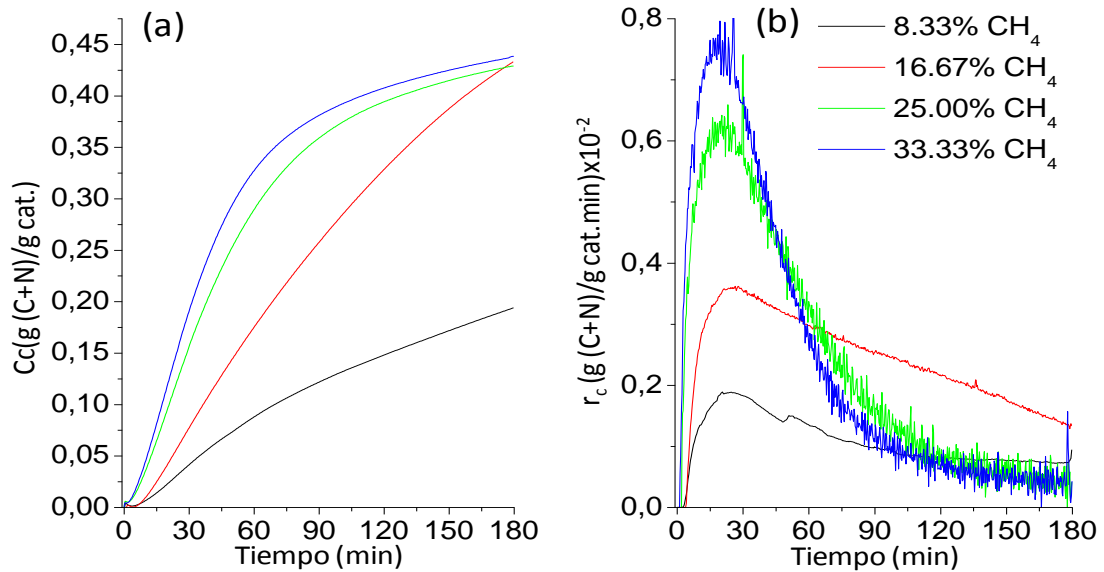


Figura 5.21: Influencia de la presión parcial de metano en: (a) Contenido material nanocarbonoso N-CNF; (b) Velocidad de formación de N-CNF. Presión parcial de  $\text{NH}_3$  =16.67%, a 923 K.

La tabla 5.3 muestra la variación del contenido de nitrógeno determinado por análisis elemental tanto para los materiales sintetizados con diferentes presiones parciales de amoníaco (figura 5.20), así como los obtenidos para diferentes presiones parciales de metano (Figura 5.21). En dicha tabla, se puede observar, que la relación  $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$  no varía de forma significativa (5-8%), alcanzando un máximo en contenido de nitrógeno para presiones parciales de amoníaco intermedias. Sin embargo, en el caso en el cual se modificó la presión parcial de metano, se pudo notar una mayor variación en el contenido de  $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$ , obteniendo un valor máximo de 11.2 % muy similar al 12.8 al obtenido en la síntesis de N-CNF sobre monolitos cerámicos. Concentraciones similares de nitrógeno han sido obtenidas por otros autores empleando metano y amoníaco sobre catalizadores de Fe [53].

Tabla 5.3: Contenido de carbono y nitrógeno determinado por análisis elemental, para diferentes presiones de amoníaco y metano (figuras 5.20 y 5.21).

%NH <sub>3</sub> <sup>b</sup> Alimentado	%CH <sub>4</sub> <sup>b</sup> Alimentado	A.E <sup>a</sup>		
		%C	%N	%N/(N+C)
4,17		92,6	5,7	5,80
8,33	16,67	91,2	7,4	7,51
12,50		91,4	7,0	7,11
16,67		92,6	5,6	5,70
	8,33	86,1	10,8	11,2
	16,67	92,6	5,6	5,7
16,67	25,00	89,6	8,8	8,9
	33,33	90,3	8,3	8,4

<sup>a</sup> el balance es cerrado con Hidrógeno (%H); <sup>b</sup> N<sub>2</sub> de cabeza cierra el balance de gases alimentado a la termobalanza (%NH<sub>3</sub>+%CH<sub>4</sub>+%N<sub>2</sub>).

#### 5.5.4 Efecto de la temperatura de reacción.

La figura 5.22.a-b, muestra la evolución del contenido de carbono depositado y la velocidad, para diferentes temperaturas de reacción y una misma composición de gases (25% CH<sub>4</sub> y 16,67% NH<sub>3</sub>). Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de reacción, el contenido de carbono depositado aumenta paulatinamente. A partir de la figura 5.22.b, se puede observar, que tanto la formación del material carbonoso, así como la desactivación del catalizador, son fenómenos que están fuertemente activados por la temperatura. Nótese que a medida que la temperatura de reacción aumenta (873-1023 K), la pendiente de la curva se hace mayor, hasta alcanzar un máximo de velocidad en los primeros minutos de la reacción, que posteriormente le acompaña un fuerte descenso de la velocidad y una velocidad de formación de nanofibras o actividad residual, muy similares entre todas las temperaturas.

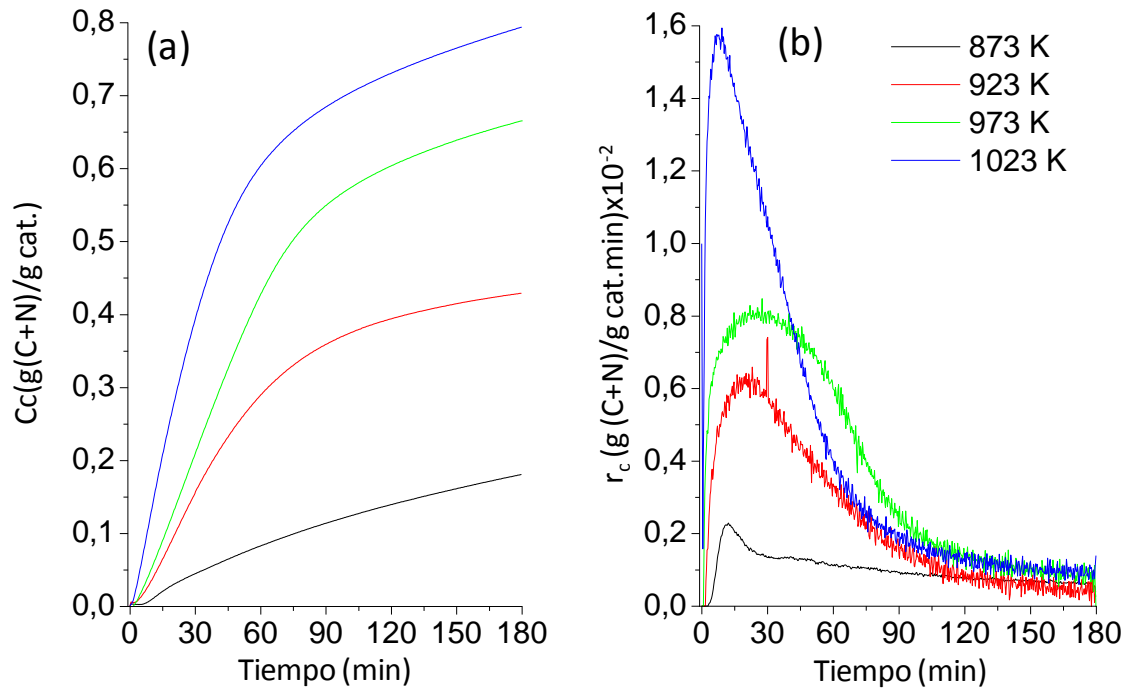


Figura 5.20: Evolución de la masa total de N-CNF depositadas y de la velocidad de crecimiento a diferentes temperaturas de reacción. Composición de la alimentación 25%  $\text{CH}_4$  y 16.67%  $\text{NH}_3$ .

En la tabla 5.7, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización mediante A.E y XPS. Se puede observar que a medida que incrementa la temperatura de reacción, el contenido de nitrógeno determinado tanto por análisis elemental como por XPS, disminuye paulatinamente. Estos resultados concuerdan con los mostrados por otros autores [32] y con los mostrados en la sección anterior (N-CNF soportadas sobre monolitos cerámicos) del presente capítulo.

Tabla 5.4: Variación del contenido de carbono y nitrógeno obtenido para diferentes temperaturas de crecimiento, empleando un 25% CH<sub>4</sub> y un 16.67% NH<sub>3</sub>.

Temperatura de Crecimiento (K)	A.E <sup>a</sup>			XPS		
	%C	%N	%N/(N+C)	%C	%N	%N/(N+C)
873	80,3	15,0	15,7	91,5	8,5	8,5
923	89,6	8,9	9,0	93,7	6,3	6,3
973	94,4	4,7	4,8	96,2	3,8	3,8
1023	95,1	4,4	4,4	97,3	2,7	2,7

<sup>a</sup> el balance es cerrado con hidrógeno (%H).

A partir de los datos mostrados en la tabla 5.4, es posible estimar el grado de enriquecimiento (XPS / A.E) de la superficie en C y N, los cuales son mostrados en la tabla 5.5. Se puede observar que la relación superficie/bulk (XPS/A.E) es aproximadamente igual a 1 en el caso del carbono, lo cual significa que se encuentra distribuido homogéneamente, mientras que la obtenida para el nitrógeno es menor, lo cual se traduce en un mayor enriquecimiento de especies nitrogenadas la parte interna, que en el exterior del tubo. Estos resultados no suponen del todo una contradicción de las observaciones realizadas por EELS, ya como fue mostrado anteriormente (figura 5.19.c), mostró un ligero incremento de la señal de nitrógeno. Sin embargo, creemos que se requiere un análisis más riguroso y sistemático a fin de determinar la distribución del nitrógeno a través del tubo.

Tabla 5.5: Variación del enriquecimiento de C y N, calculados a partir de la tabla 5.4.

Temperatura de Crecimiento (K)	C_XPS/C_A.E	N_XPS/N_A.E
873	1,14	0,567
923	1,05	0,709
973	1,02	0,803
1023	1,02	0,621

Al comparar los resultados comentados anteriormente, con los obtenidos empleando etano como fuente de carbono para diferentes temperaturas (ver tabla 5.2), se puede observar que las tendencias mostradas empleando metano son similares a las obtenidas con etano, tanto para XPS como para análisis elemental. Van Dommele y cols.[5, 38, 63], demostraron mediante cálculos que el  $\Delta G^\circ_f$  para el nitruro metálico (NiN) aumentaba con la temperatura (500-1200 K), mientras que el valor del respectivo carburo disminuía. Esto implica que la formación del carburo era más favorable a mayor temperatura que la del nitruro, lo cual podría explicar la presencia de un máximo en el contenido de nitrógeno. Conclusiones similares han sido expuestas por Park y cols. [15].

La figura 5.23.a-b, recoge los resultados mostrados en la tabla 5.4 y en la cual se puede ver con más detalle como el incremento de la temperatura causa una disminución del contenido de nitrógeno, hasta alcanzar un plató en el caso del análisis elemental (figura 5.23.a), mientras que para XPS (figura 5.23.b) la disminución del contenido de nitrógeno parece ser menos brusca y alcanzando aparentemente el mismo plató de forma menos marcada.

La figura 5.24 muestra la deconvolución de los espectros de XPS de la región N 1s, para la muestras crecidas a diferentes temperaturas. La deconvolución de la señal permitió conocer la presencia de cuatro especies nitrogenadas, N1, N2, N3 y N4, asociadas a nitrógeno en sustitución piridínica (398,2-398,9 eV), nitrógeno pirrólico (400,1-400,5 eV), nitrógeno cuaternario (401,3-401,9 eV) y finalmente nitrógeno intercalado o atrapado en la red del grafito (404,0-404,7 eV), respectivamente.



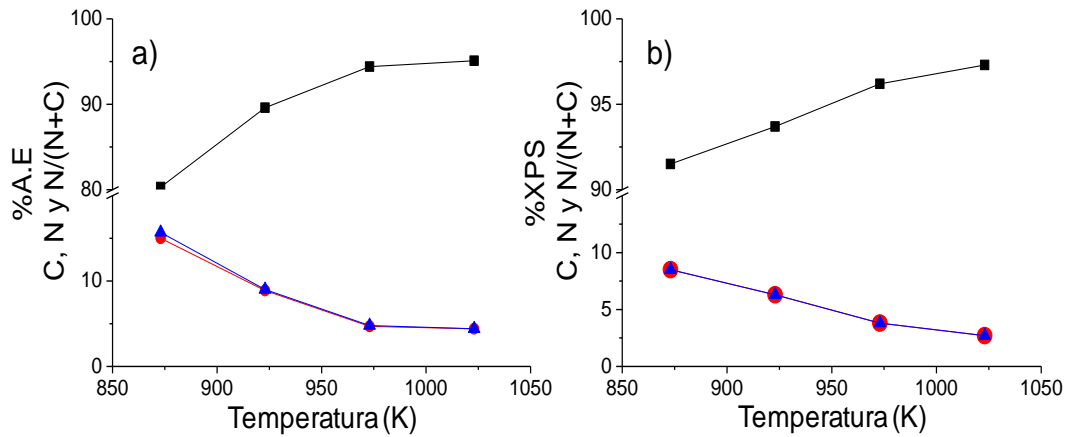


Figura 5.21: Variación del contenido de nitrógeno y carbón en función de la temperatura de síntesis de las N-CNF, empleando un 25% CH<sub>4</sub> y un 16.67% NH<sub>3</sub>. Medido por: a) análisis elemental y b) XPS. Donde (■), (●) y (▲) son los porcentajes de C, N y N/(N+C), respectivamente.

En primera instancia al comparar los espectros obtenidos es posible apreciar que a medida que la temperatura de crecimiento aumenta, la relación Señal/Ruido se hace menor, es decir, disminuye efectivamente la concentración de nitrógeno incorporado a la matriz carbonosa. No obstante, como se puede observar en la figura 5.25, la disminución del contenido de nitrógeno parece estar más fuertemente influenciado por la disminución de especies piridínicas que por los otros grupos nitrogenados, causado posiblemente por la mayor reactividad de este grupo funcional [57]. Similares tendencias fueron obtenidas empleando etano como gas fuente de carbono y mostradas anteriormente en el presente capítulo.

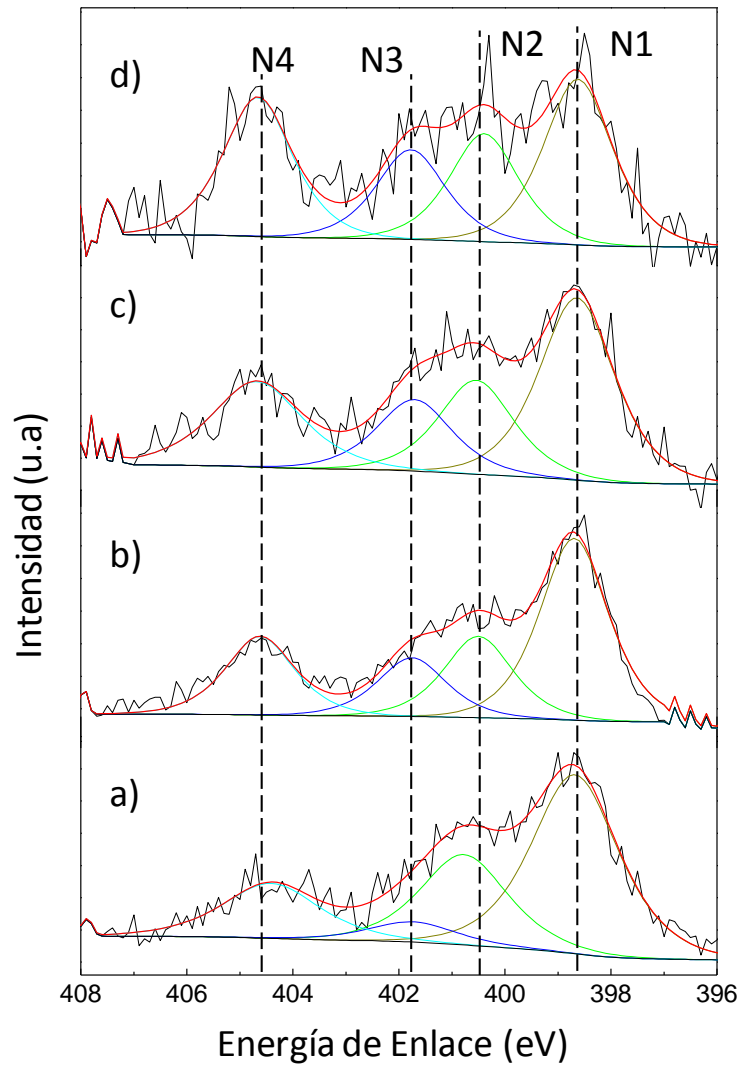


Figura 5.24: Espectros de XPS de la región del nitrógeno 1s, obtenidos a partir de muestras crecidas a diferentes temperaturas: (a) 873 K; (b) 923 K; (c) 973 y (d) 1023 K.

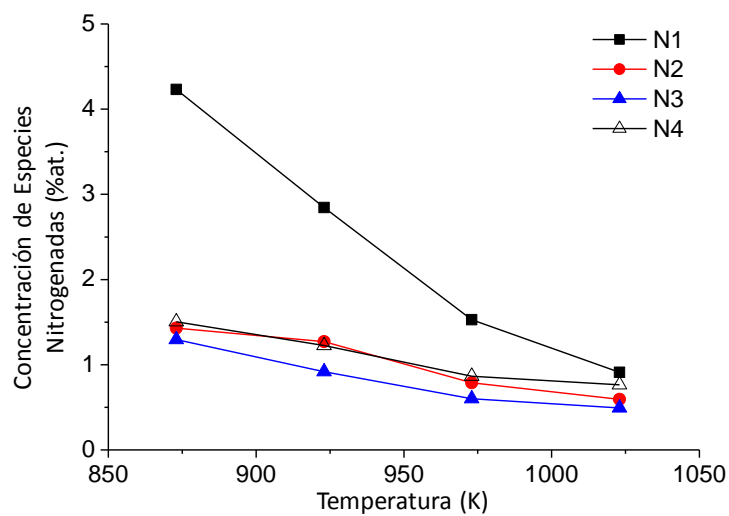


Figura 5.25: Contribución de los diferentes picos deconvolucionados por XPS (N1s) en función de la temperatura de síntesis de N-CNF: (■) N1, piridínicos; (●) N2, pirrólicos; (▲) N3, cuaternario; (△) N4, nitrógeno intercalado.

#### 5.5.5 Efecto del tiempo total de reacción.

La evolución de la contenido de total de material carbonoso depositado, así como la concentración de nitrógeno ha sido investigado mediante una serie de experimentos a diferentes tiempos de reacción, para los cuales se emplearon las siguientes condiciones experimentales: 25.00% CH<sub>4</sub>, 16.67 % NH<sub>3</sub> y 58.33% de N<sub>2</sub> de cabeza. La temperatura de reacción en todos los casos ha sido 923 K.

La tabla 5.6 muestra los resultados de la caracterización mediante XPS y análisis elemental, obtenido a diferentes tiempos de reacción. Los resultados de análisis elemental muestran que para tiempos muy cortos de reacción entre 2.5-10 minutos, el contenido de nitrógeno es considerablemente elevado, lo cual se pudiera pensar que existiera un enriquecimiento del material carbonoso con nitrógeno para tiempos muy cortos. Sin embargo, observando el porcentaje de hidrógeno, se puede apreciar que para intervalos de tiempos similares, la relación H/N es aproximadamente igual que en la molécula de NH<sub>3</sub> (H/N =3). Este hecho hace pensar, que para tiempos muy cortos, el porcentaje tan elevado de nitrógeno determinado por análisis elemental se deba posiblemente amoníaco adsorbido en la superficie del catalizador e inclusive en el carbón formado por la descomposición de metano.

Tabla 5.6: Variación del contenido de carbón y nitrógeno a diferentes tiempos de reacción, 25% CH<sub>4</sub>, 16% NH<sub>3</sub> a 923 K.

Tiempo de Crecimiento (min)	A.E			XPS (%at.)		
	%C	%N	%H	%C	%N	%N/(N+C)
2,5	33,2	18,7	48,1	94,9	5,1	5,1
5,0	43,5	18,8	37,7	93,9	6,1	6,1
7,5	60,2	18,0	21,8	92,3	7,7	7,7
10,0	62,5	15,6	21,8	94,2	5,8	5,8
20,0	87,6	8,8	3,5	95,7	4,3	4,3
60,0	89,7	8,3	1,9	94,5	5,5	5,5
180,0	91,7	7,2	1,1	95,4	4,6	4,6

<sup>a</sup> Medida realizada mediante análisis elemental.

Se puede observar que el contenido de N/(N+C) para XPS incrementa de 5.1–7.7%, en los primeros minutos de reacción (2.5-7.5). Sin embargo, el incremento del tiempo de reacción, no conlleva a una mayor incorporación de nitrógeno en el material carbonoso, por el contrario, existe una pequeña disminución con el incremento del tiempo de reacción, hasta alcanzar valores prácticamente constantes. Shalagina y cols. [32], han atribuido este hecho, a una posible eliminación del nitrógeno a causa de la formación de un material carbonoso cuya composición variaba con relación a la obtenida en la fase inicial del crecimiento. Por los resultados obtenidos, es posible estimar que la etapa crítica de crecimiento de las N-CNF ocurra en los primeros minutos de reacción. Estos resultados son necesarios para el modelado cinético del crecimiento de las N-CNF presentado en el siguiente apartado.

## 5.6 Modelado cinético de la formación N-CNF

El desarrollo de técnicas microscópicas en la décadas de los 50, ha permitió el descubrimiento de la formación de diferentes tipos de depósitos carbonosos, con propiedades físicas y químicas muy interesantes. Dado esto, el estudio de los métodos y mecanismos por los cuales estos materiales podrían ser sintetizados, ha venido cobrando mayor importancia con el tiempo.

Actualmente, es aceptado que el mecanismo de formación de nanofibras o nanotubos de carbono sigue un mecanismo controlado por la difusión [33, 64] y aunque no exista un acuerdo generalizado de cuál, o cuáles, son las etapas críticas del proceso de crecimiento, la mayoría de los autores concuerdan que las principales etapas del crecimiento son las siguientes (i) adsorción y descomposición del hidrocarburo sobre la partícula catalítica, (ii) difusión del carbón a través o sobre la partícula (formación de un carburo metaestable [33, 59-60, 62], (iii) precipitación-nucleación del carbón en la interfase partícula-soporte, formando el nanotubo o nanofibra de carbono y (iv) cese de la formación de nanofibras a causa de la desactivación del catalizador por deposición de coque, por efectos estéricos, o por la sinterización de las partículas catalíticas, entre otros. Lógicamente, en este mecanismo no se describe como el nitrógeno es capaz de incorporarse dentro del filamento carbonoso. En la actualidad, no existen pruebas suficientes para comprender como se produce la difusión del átomo de nitrógeno en la partícula catalítica, sin embargo, algunos autores [14, 54, 65], asumen que la se realiza de manera similar a la de los átomos de carbono.

Xu y cols. [57], proponen que la formación de los compartimientos periódicos formados en el interior de la fibra, dando lugar a la formación de estructuras tipo “*bambú*,” se debe a diferentes velocidades de difusión del nitrógeno y del carbono, y la longitud de los compartimiento está afectada por la concentración de nitrógeno en el tubo, explicando así el gradiente de concentración de nitrógeno hallado en los mismos. Trasobares y cols.[66], encontraron mediante EELS un enriquecimiento de nitrógeno en el interior del tubo en relación a la superficie más externa. No obstante, Lim y cols.[65], basados en sus resultados, proponen que la difusión del nitrógeno es más lenta que la del carbón a través de la partícula, encontrando que el nitrógeno estaba homogéneamente distribuido en la estructura de la nanofibra.

La figura 5.26 muestra de forma esquematizada, los dos procesos descritos en la bibliografía en cuanto a la formación de las N-CNF: (i) difusión a través de la partícula (tipo bulk), formando el respectivo nitruro del metal, y (ii) difusión superficial.

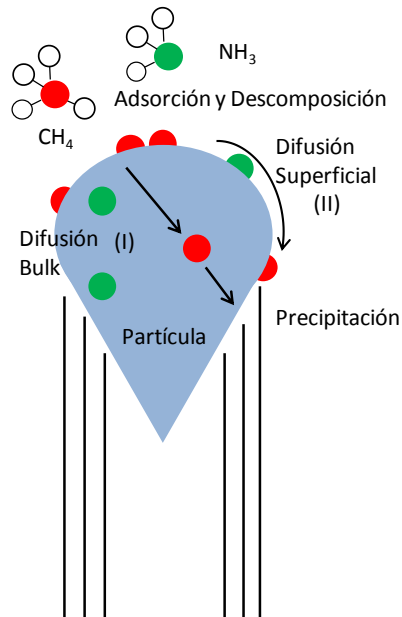


Figura 5.26: Esquematización de la incorporación del nitrógeno en la nanofibra de carbono.

### 5.6.1 Modelo cinético de crecimiento de N-CNF.

El modelo cinético empleado para el análisis de los datos experimentales está basado en modelos fenomenológicos propuestos por Monzón y cols.[33, 67-69]. Este modelo considera que los átomos de carbono difunden a través de la partícula metálica gracias a la fuerza impulsora producida por la diferencia de concentración entre la interfase gas-partícula y la interfase partícula-soporte. Tras esto, una vez que los átomos de C han difundido, bien por el interior o bien por la superficie, se produce la nucleación de estos y precipitan formando los CNT.

Basados en los resultados de %N obtenidos por XPS y análisis elemental, para diferentes tiempos de reacción mostrados anteriormente, en el cual el contenido de nitrógeno puede considerarse aproximadamente constante a lo largo del tiempo, y que la incorporación de estos dentro del nanotubo se efectúa de forma similar que las de los átomos de carbono, es decir, mediante la formación de un nitruro metálico metaestable, el modelo propuesto por

Monzón [60], puede ser rescrito considerando que la masa total de N-CNF como la masa de los átomos de carbono ( $m_C$ ) más la de nitrógeno ( $m_N$ ).

$$m_{N-CNF} = m_C + m_N \quad (5.3)$$

Por otra parte, los resultados de XPS mostrados en el apartado anterior, indican que dentro de los márgenes de errores experimentales, el % de N en la masa total de la fibra es constante, por tanto queda que:

$$m_N = K_N \cdot m_{N-CNF} \quad \Leftrightarrow \quad m_N = m_C \cdot \frac{K_N}{1 - K_N} \quad (5.4)$$

Donde  $K_N$  es el contenido de nitrógeno, (% peso), determinado experimentalmente (ver Tabla 5.5). Esta relación implica que en estas condiciones las cinéticas de acumulación de C y N siguen la misma tendencia y pueden ser descritas por las mismas ecuaciones. Así, suponiendo que el proceso de carburización–nucleación sigue un proceso autocatalítico, [33, 70], y que el proceso de nitruración de las partículas de Ni puede englobarse dentro de la expresión de velocidad de dicho proceso. A partir de estas consideraciones, las etapas de crecimiento son:

#### 5.6.1.1 Carburización-nucleación

Tras la descomposición de metano en la superficie de la nanopartícula, los átomos de carbono pueden reaccionar con ésta, dando paso a la formación de un carburo superficial metaestable. Al igual que el metano, la descomposición de amoníaco sobre la partícula, puede dar paso a la formación de un nitruro, que junto a los átomos de carbono puede formar un carbonitruro, que de acuerdo a las condiciones de reacción, estos átomos de carbono y nitrógeno



pueden introducirse dentro de la partícula metálica [70], determinando la concentración del carbono y nitrógeno en la interfase [71], la cual hemos denotado como  $(CN)_S$ . Este término comprende tanto la formación del carburo como del nitruro, sin embargo no quiere decir que ambos procesos sean llevados a la misma velocidad.

$$r_s = \frac{d(CN)_S}{dt} = \psi_s \cdot (1 + K_s \cdot (CN)_S) \cdot ((CN)_{S_m} - (CN)_S) \quad (5.5)$$

En esta expresión, el término  $(CN)_S [g_{N-CNF}/g_{Cat}]$  es la concentración de ambos elementos en la superficie de la partícula metálica del catalizador;  $\psi_s [tiempo^{-1}]$  es la función cinética intrínseca de formación del carburo y del nitruro, la cual depende de las condiciones de operación (temperatura, composición de la alimentación, composición y tipo de catalizador, etc.).  $K_s [g_{Cat}/g_{N-CNF}]$  es un factor que determina el efecto autocatalítico de este proceso, de forma que cuanto mayor es  $K_s$ , más se retarda la formación del carbonitruro superficial. Finalmente  $C_{S_m} [g_{N-CNF}/g_{Cat}]$  es la concentración máxima de C y N que puede haber en la superficie del catalizador. Asumiendo que el reactor opera a baja conversión de metano, es decir en condiciones diferenciales, los términos  $\psi_s$  y  $K_s$  pueden considerarse constantes y por tanto la ecuación 5.5 tiene solución analítica

$$(CN)_S = \frac{(CN)_{S_m} \cdot (1 - \exp(-\psi_C \cdot t))}{1 + K_s \cdot \exp(-\psi_C \cdot t)} \quad ; \quad \psi_C = \psi_s \cdot (1 + K_s \cdot (CN)_{S_m}) \quad (5.6)$$

Esta expresión permite conocer la evolución de la concentración de C y N en la interfase gas-metal y que en última instancia determina la magnitud de la fuerza impulsora.

### 5.6.1.2 Difusión-Precipitación

La velocidad intrínseca de formación de nanofibras de  $((r_{N-CNF})_0)$ , está determinada por la velocidad del proceso de difusión-precipitación. Asumiendo que el transporte de los átomos de carbono y nitrógeno a través de la partícula es un proceso difusivo unidireccional, la velocidad inicial puede ser expresada en términos de un proceso difusivo clásico como [33, 71]:

$$(r_{N-CNF})_0 = \left. \frac{d(m_{N-CNF})}{dt} \right|_{t=0} = k_C \cdot ((CN)_S - (CN)_F) \cong k_C \cdot (CN)_S \quad (5.7)$$

donde  $(r_{N-CNF})_0$  [ $g_{N-CNF}/(g_{Cat} \cdot tiempo)$ ] es la velocidad de crecimiento de las N-CNFs producidos sobre el catalizador,  $m_{N-CNF}$  [ $g_{N-CNF}/g_{Cat}$ ] es la masa de N-CNFs formada,  $k_C$  [ $tiempo^{-1}$ ] es el coeficiente global de transferencia de materia de C y N a través de las cristalitas de Ni, y  $(CN)_F$  [ $g_{N-CNF}/g_{Cat}$ ] es la concentración de C y N en la interfase entre la partícula metálica-soporte.

De los resultados experimentales mostrados anteriormente, se puede observar que se produce una desaceleración en la velocidad de formación de N-CNFs, producida por una desactivación del catalizador, probablemente por deposición reversible de coque de coque encapsulante. En estas condiciones, la velocidad de desactivación puede expresarse como [59, 71]:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \psi_d \cdot a^d - \psi_r \cdot (a^{d_m} - a) \quad (5.8)$$

siendo  $a$ , la actividad del catalizador,  $\psi_d$  [ $tiempo^{-1}$ ] es la función cinética intrínseca de desactivación y  $\psi_r$  [ $tiempo^{-1}$ ] es la función cinética intrínseca de regeneración del coque formado. Los valores  $d$  y  $d_m$  dependen del número de centros activos involucrados en las etapas controlantes de la reacción principal

y de desactivación mecanismo de reacción. Para este caso, según Monzón y cols.[71-72] tienen valores de  $d=1$  y  $d_m= \frac{1}{2}$ . La integración de la ecuación 5.8 permite tener la evolución de la actividad del catalizador con el tiempo[59]:

$$a = \left( a_s + (1 - a_s) \exp\left(-\frac{\Psi_G}{2} \cdot t\right) \right)^2 \quad (5.9.a)$$

donde  $a_s$  es la actividad residual del catalizador y  $\Psi_G$  es la función global de desactivación. Ambos parámetros dependen de  $\Psi_d$  y  $\Psi_r$  según las siguientes ecuaciones:

$$a_s = \left( \frac{\Psi_r}{\Psi_r + \Psi_d} \right)^2 \quad ; \quad \Psi_G = \Psi_r + \Psi_d \quad (5.8.b)$$

Por otra parte, según la disminución de la actividad, la velocidad de reacción a tiempo  $t$  puede calcularse como:

$$(r_{N-CNF})_t = (r_{N-CNF})_0 \cdot a = k_c \cdot (CN)_s \cdot a \quad (5.8.c)$$

Sustituyendo las ecuaciones 5.6 y 5.8.b en la ecuación 5.8.c, se obtiene la expresión de velocidad de crecimiento de la N-CNF:

$$(r_{N-CNF})_t = \left. \frac{d(m_{N-CNF})}{dt} \right|_t = j_{CN_0} \cdot \frac{1 - \exp(-\Psi_C \cdot t)}{1 - K_s \cdot \exp(-\Psi_C \cdot t)} \cdot \left( \frac{\Psi_r}{\Psi_G} + \frac{\Psi_d}{\Psi_G} \cdot \exp\left(-\frac{\Psi_G}{2} \cdot t\right) \right)^2 \quad (5.9)$$

Donde el término  $j_{CN_0}$  es definido como:

$$j_{CN_0} = k_c \cdot (CN)_{s_m} \quad (5.10)$$

$j_{\text{CNO}}$  tiene unidades de (g(C+N)/g cat.min) y puede ser considerado como flujo máximo de carbono y nitrógeno a través de la partícula catalítica en ausencia de desactivación.

Los parámetros del modelo son:  $j_{\text{CO}}$ , y  $\Psi_s$ ,  $K_s$ ,  $\Psi_d$ , y  $\Psi_r$  son parámetros que consideran tanto los fenómenos de carburización como de nitruración de la partícula metálica de manera simultánea. Sin embargo, en el ajuste de los datos el valor de  $K_s$  ha sido desestimado debido a que en todos los casos tomó valores inferiores a  $1 \times 10^{-8}$ .

El ajuste de estos parámetros ha sido realizado mediante el método de regresión no-lineal multivariable, minimizando la suma de los residuos al cuadrado (SRC), la cual es definida como:

$$\overline{\text{SRC}} = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc.}})}{y_{\text{exp}}} \quad (5.11)$$

Donde  $y_{\text{exp}}$  e  $y_{\text{calc.}}$  es el peso de N-CNF experimental y teórico calculado a partir del modelo propuesto.

### 5.6.2 Aplicación del modelo cinético

La figura 5.27 muestra los valores de los parámetros cinéticos, obtenidos del ajuste de los experimentos en el cual la presión parcial de amoníaco ha sido variada.

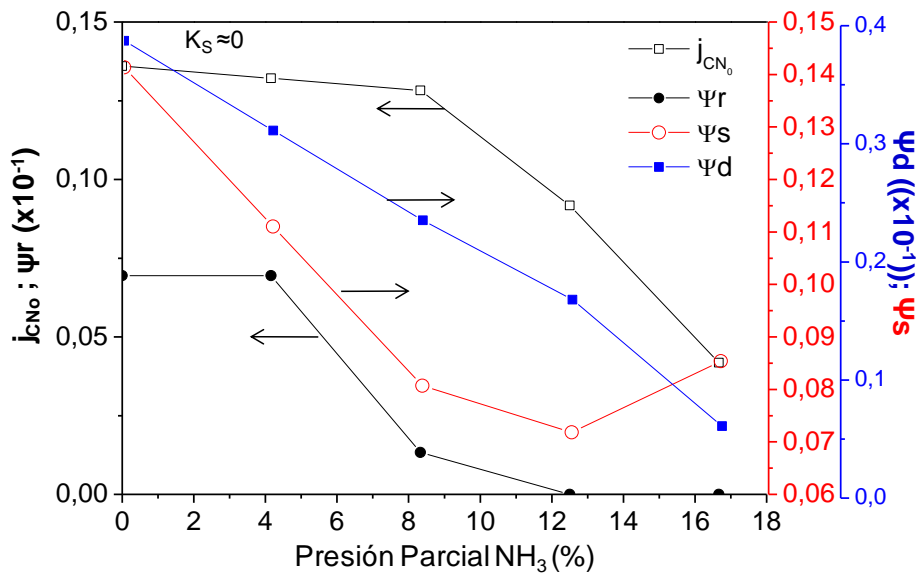


Figura 5.27: Influencia de la presión de amoníaco en los parámetros cinéticos.  $p_{CH_4} = 16,67\%$ .

Se puede observar que a medida que la presión parcial de amoníaco aumenta, tanto  $j_{CO}$ ,  $\psi_r$ ,  $\psi_d$  y  $\psi_s$  disminuyen. Esto puede explicarse en el sentido que, al aumentar la presión de amoníaco el número de sitios libre para llevar a cabo la descomposición de metano disminuyen, retardando así la formación la formación del carburo. Aunque es posible que la formación del respectivo nitruro aumente a medida que incrementa la presión de amoníaco, no se podrá formar nanofibras de carbono a menos que el proceso de carburización ocurra. Por tanto, parece lógico pensar que tanto la función cinética de regeneración, como la de desactivación disminuyan con el incremento de la presión parcial de amoníaco.

En cuanto a la presión parcial de metano, en la figura 5.28, se observa el efecto de ésta variable de operación en los parámetros cinéticos del crecimiento de las N-CNF.

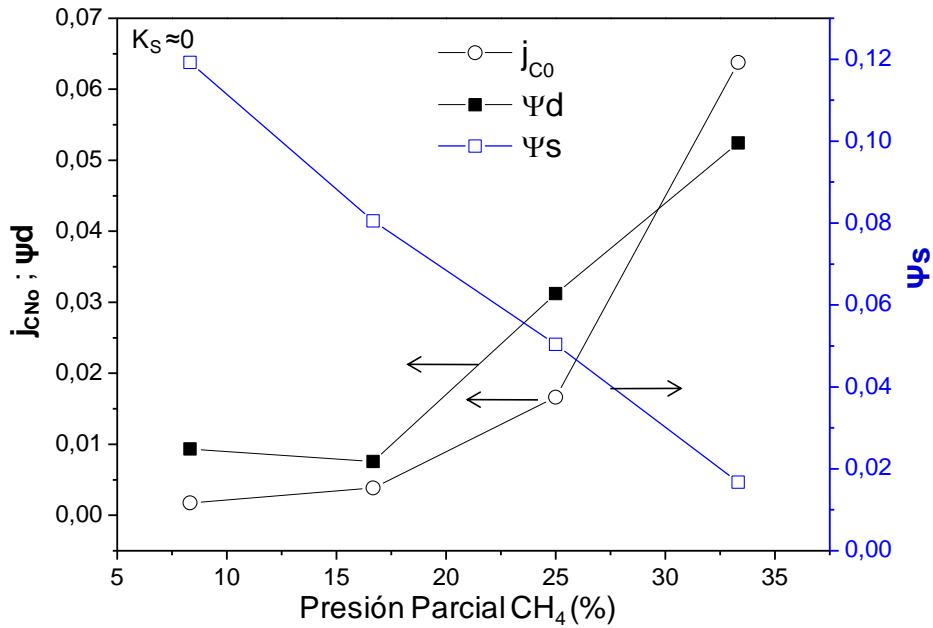


Figura 5.28: Influencia de la presión de metano en los parámetros cinéticos. pNH<sub>3</sub> 16,67%.

Se puede observar que al incrementar la presión parcial de metano, aumenta la cantidad de átomos de carbono en la superficie de las nanopartícula de Ni, favoreciéndose la transferencia de materia a través de la partícula, lo que se traduce en un incremento de  $j_{CN_0}$ . De igual forma, se observa que a medida que la presión parcial de metano aumenta, la desactivación por deposición de coque también incrementa, lo cual es lógico, puesto que ambos procesos se llevan a cabo de forma simultánea y están favorecidos por el incremento del número de átomos de carbono que hay en la superficie de la partícula.

La tabla 5.7 recoge los resultados obtenidos del ajuste cinético de los datos, calculados mediante regresión no lineal multivariable, empleando una temperatura de parametrización o temperatura media ( $T_m = 948 \text{ K}$ ) de la serie de experimentos realizados. Por ejemplo para  $j_{CN_0}$ :

$$j_{CN_0} = k_{CN_0} \cdot \exp(-E_{j_{CN_0}} \cdot VT) \quad (5.12)$$

$$\psi_s = k_{s_0} \cdot \exp(-E_s \cdot VT) \quad (5.13)$$

$$\psi_d = k_{d_0} \cdot \exp(-E_d \cdot VT) \quad (5.14)$$

$$\psi_r = k_{r_0} \cdot \exp(-E_r \cdot VT) \quad (5.15)$$

$$VT = \frac{(T_m - T)}{R \cdot T \cdot T_m} \quad (5.16)$$

Donde VT es la temperatura de parametrización, R es 8,314 J/mol K.

Es posible observar que  $j_{CN0}$  presenta una energía de activación (292.0 kJ/mol) considerablemente más alta en comparación a los 32 kJ/mol obtenidos para el mismo parámetro en la formación de CNT en catalizadores Ni-Mg-Al, para temperaturas mayores a 848 K, obtenido por Monzón [59] en estudios previos. Nótese que  $j_{CN0}$  es el flujo máximo de átomos de C y N a través de la partícula, lo que implica que una alta energía de activación de este proceso, esté posiblemente asociado que a altas temperaturas de reacción, la descomposición de amoníaco esté más favorecida que la reacción de descomposición de metano sobre la partícula, afectando la formación del carburo en interfase partícula-gas, es decir al término “ $C_{Sm}$ ”, lo cual concuerda con los resultados mostrados por van Dommele [5].

Con respecto tanto a  $\Psi_r$  como  $\Psi_d$ , se puede observar que ambas muestran energías de activación muy similares entre sí (67.5-68.5 kJ/mol), del orden de las determinadas por Monzón y cols. [59], para nanotubos de carbono no dopado. La similitud entre estos dos parámetros, explica porque el incremento de la temperatura no conlleva a una variación apreciable de la actividad residual, tal como ha sido observado en la figura 5.22. Adicionalmente se

puede observar que el factor pre-exponencial  $k(\Psi_d)$  es 17.5 veces superior al de  $k(\Psi_r)$ , lo que muestra la clara tendencia a la desactivación del catalizador (ver tabla 5.10). La disminución de  $\Psi_s$  con la temperatura ( $E(\Psi_s)$  negativa), indica que el fenómeno de carbunitración esta inhibido por la temperatura, es decir, que la fase metaestable superficial es más fácilmente formada a bajas temperaturas.

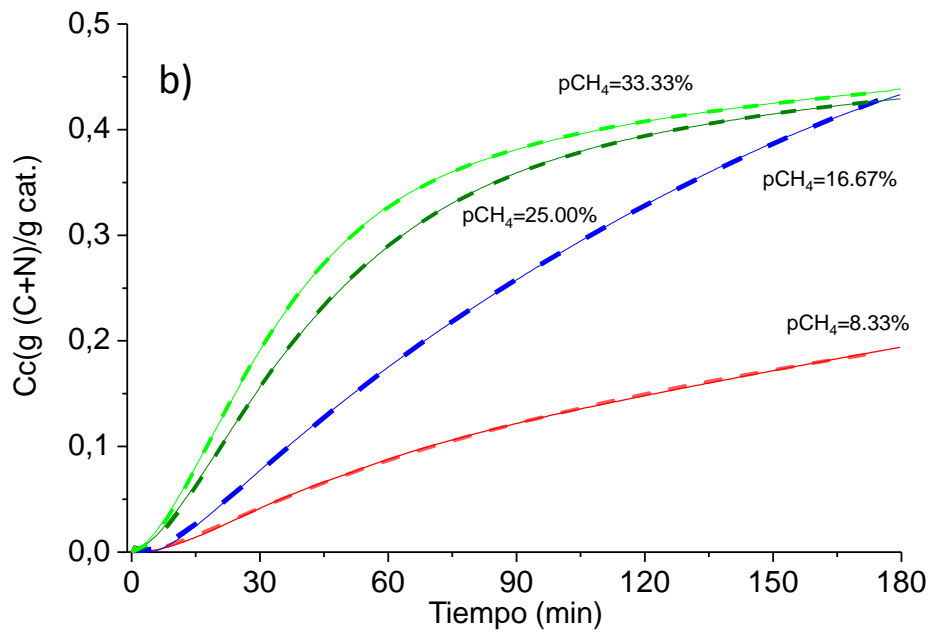
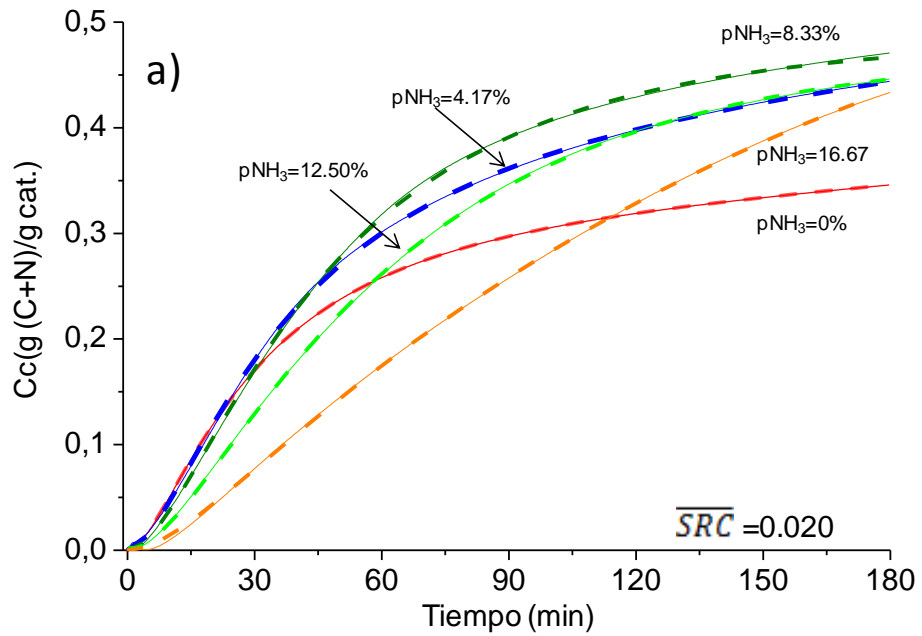
Tabla 5.7: Energías de activación y factores pre-exponenciales obtenidos del ajuste de los parámetros cinéticos ( $T_m=948$  K).

Parámetro	Valor
$E(j_{CO})$ (kJ/mol)	$292.0 \pm 5.0$
$k(j_{CO})$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0.0958 \pm 0.0022$
$E(\Psi_r)$ (kJ/mol)	$68.5 \pm 9.0$
$k(\Psi_r)$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0.00224 \pm 8 \times 10^{-5}$
$E(\Psi_d)$ (kJ/mol)	$67.5 \pm 4.2$
$k(\Psi_d)$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0.0391 \pm 1 \times 10^{-3}$
$E(\Psi_s)$ (kJ/mol)	$-157.8 \pm 7.2$
$k(\Psi_s)$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0.0093 \pm 4 \times 10^{-3}$

En la figura 5.29.a-c, muestran las comparaciones de los resultados en cuanto al contenido de N-CNF obtenido experimentalmente y el determinado mediante el modelo cinético mencionado anteriormente, para los casos estudiados ( $pNH_3$ ,  $pCH_4$  y *temperatura*, a, b y c respectivamente). Al pie de cada grafico se muestra el valor de la suma de los residuos al cuadrado ponderados, obtenido para cada ajuste. Se puede notar que en líneas generales, tanto para la presión de amoníaco, así como para la presión parcial de metano, el  $\overline{SRC}$  alcanzado es



bajo. Sin embargo, no lo es tan bueno para el caso de la temperatura, posiblemente debido a que el número de datos empleados en el ajuste, es ligeramente inferior que en los casos anteriores.



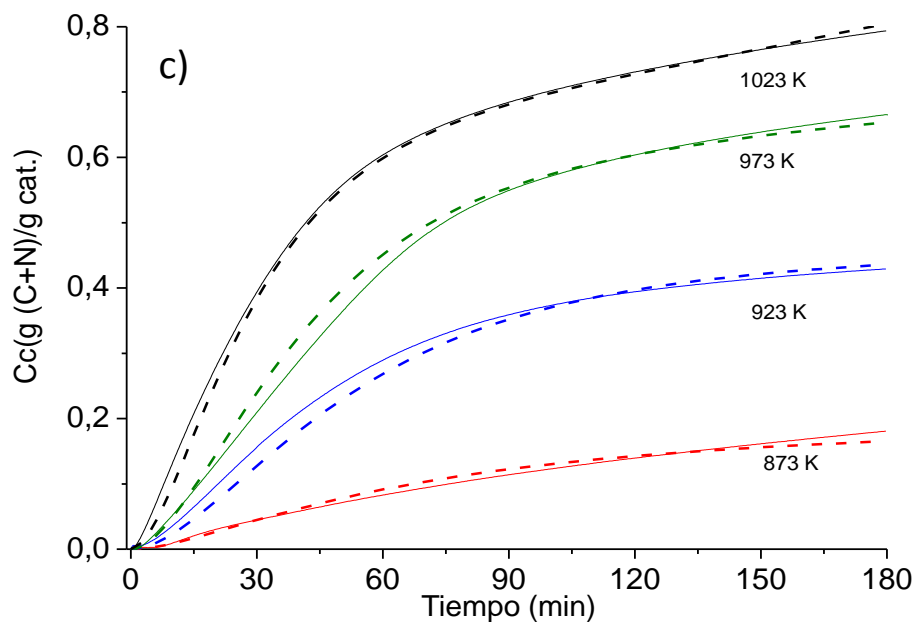


Figura 5.29: Comparación entre el contenido de N-CNF obtenido experimentalmente y el calculado con el modelo. a) Variación de la presión de  $\text{NH}_3$ ; b) Variación de la presión de  $\text{CH}_4$  y c) Influencia de la temperatura de crecimiento. Líneas continuas representan al valor experimental y las discontinuas el calculado.

## 5.7 Conclusiones

En este capítulo se han presentados los resultados de la síntesis de nanofibras de carbono sobre soportes estructurados de cordierita, las cuales han sido dopadas con nitrógeno durante la etapa de crecimiento. El crecimiento del material nanocarbonoso, así como la concentración de nitrógeno incorporado en él (3-13 %N/C), pueden ser modulados ajustando las condiciones de operación durante la síntesis.

Se ha determinado que tiene un mayor impacto sobre las propiedades finales del material carbonoso formado, la variación de la temperatura de síntesis (823-1023 K), que la variación del porcentaje de amoníaco alimentado en la etapa de crecimiento (10-90 % NH<sub>3</sub>).

La incorporación de amoníaco durante la etapa de crecimiento, permite la prolongación de la vida del catalizador de níquel, evitando la desactivación por deposición de coque. No obstante, la incorporación de amoníaco por encima del óptimo hallado en esta investigación (50%), supone una disminución del contenido de nanofibras crecidas, a causa de la competencia entre el NH<sub>3</sub> y el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> por los sitios activos del catalizador.

Principalmente la incorporación de nitrógeno en forma piridínica, está favorecida en el intervalo más bajo de temperaturas estudiadas (823-923 K), mientras que la formación de nitrógeno cuaternario aumenta con la temperatura de síntesis.

La posibilidad de modular el contenido final de nitrógeno, así como el tipo de funcionalidad, abre un abanico de posibilidades en cuanto al uso de estos materiales como catalizadores, soporte catalítico, entre otras aplicaciones.

Se ha determinado mediante XPS/A.E, que existe un enriquecimiento de nitrógeno en la parte interior del tubo, lo cual pudiera estar relacionado con un mecanismo de difusión a través de la partícula, en lugar sobre ella.

El modelado cinético del crecimiento de N-CNF realizado asumiendo que la incorporación de nitrógeno en el tiempo es constante, muestra una elevada adecuación.

El efecto de la composición de la alimentación en la evolución del contenido de N-CNF, mostraron que el incremento de la presión parcial de  $\text{NH}_3$  hasta cierto valor ( $p_{\text{NH}_3}$ ) produce un incremento del contenido de N-CNF formado. Sin embargo, luego de este la formación disminuye posiblemente a causa de la competencia entre el  $\text{H}_2$  (proveniente de la descomposición de  $\text{NH}_3$ ) y  $\text{CH}_4$  por los sitios activos del catalizador.

En relación al efecto de la variación de la presión parcial  $\text{CH}_4$ , se observó que el incremento de esta conlleva a una disminución del periodo de inducción, así como un aumento de la velocidad de formación de N-CNF y de la velocidad de desactivación.

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo fenomenológico son consistentes con la evolución de las curvas de producción de N-CNF.

## 5.8 Referencias

- [1] Ray H, Baughman, Anvar A, Zakhidov a, Heer WAd. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science*. 2002;297:787-92.
- [2] Phaeton A. Carbon nanotube electronics. *Chemical Physics*. 2002;281(2–3):429-45.
- [3] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2003;253(2):337-58.
- [4] De Jong KP, Geus JW. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 2000;42(4):481-510.
- [5] van Dommele S, de Jong KP, Bitter JH. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts. *Chemical Communications*. 2006(46):4859-61.
- [6] Chen J, Zhu ZH, Wang S, Ma Q, Rudolph V, Lu GQ. Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(2):404-10.
- [7] García-García FR, Álvarez-Rodríguez J, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction. *Carbon*. 2010;48(1):267-76.
- [8] Chizari K, Janowska I, Houllé M, Florea I, Ersen O, Romero T, et al. Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction. *Applied Catalysis A: General*. 2010;380(1–2):72-80.
- [9] Villa A, Wang D, Spontoni P, Arrigo R, Su D, Prati L. Nitrogen functionalized carbon nanostructures supported Pd and Au–Pd NPs as catalyst for alcohols oxidation. *Catalysis Today*. 2010;157(1–4):89-93.
- [10] Figueiredo JL, Pereira MFR. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*. 2010;150(1–2):2-7.
- [11] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.
- [12] Li J, Vergne MJ, Mowles ED, Zhong W-H, Hercules DM, Lukehart CM. Surface functionalization and characterization of graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *Carbon*. 2005;43(14):2883-93.
- [13] Ramanathan T, Fisher FT, Ruoff RS, Brinson LC. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chemistry of Materials*. 2005;17(6):1290-5.
- [14] Terrones M, Redlich P, Grobert N, Trasobares S, Hsu W-K, Terrones H, et al. Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Nanofibers. *Advanced Materials*. 1999;11(8):655-8.
- [15] Choi HC, Park J, Kim B. Distribution and Structure of N Atoms in Multiwalled Carbon Nanotubes Using Variable-Energy X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(10):4333-40.
- [16] Hu J, Yang P, Lieber CM. Nitrogen-driven sp<sup>3</sup> to sp<sup>2</sup> transformation in carbon nitride materials. *Physical Review B*. 1998;57(6):R3185-R8.
- [17] Le Normand F, Hommet J, Szörényi T, Fuchs C, Fogarassy E. XPS study of pulsed laser deposited CN<sub>x</sub> films. *Physical Review B*. 2001;64(23):235416.
- [18] Droppa Jr R, Hammer P, Carvalho ACM, dos Santos MC, Alvarez F. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002;299–302, Part 2(0):874-9.
- [19] Rodil SE, Milne WI, Robertson J, Brown LM. Maximized sp<sup>3</sup> bonding in carbon nitride phases. *Applied Physics Letters*. 2000;77(10):1458-60.
- [20] Lee YT, Kim NS, Park J, Han JB, Choi YS, Ryu H, et al. Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C. *Chemical Physics Letters*. 2003;372(5–6):853-9.

- [21] Suenaga K, Johansson MP, Hellgren N, Broitman E, Wallenberg LR, Colliex C, et al. Carbon nitride nanotubulite – densely-packed and well-aligned tubular nanostructures. *Chemical Physics Letters*. 1999;300(5–6):695-700.
- [22] Tang C, Bando Y, Golberg D, Xu F. Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide. *Carbon*. 2004;42(12–13):2625-33.
- [23] Hellgren N, Johansson MP, Broitman E, Hultman L, Sundgren J-E. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN<sub>x</sub> thin films by reactive magnetron sputtering. *Physical Review B*. 1999;59(7):5162-9.
- [24] Qiu Y, Gao L. Chemical synthesis of turbostratic carbon nitride, containing C-N crystallites, at atmospheric pressure. *Chemical Communications*. 2003(18).
- [25] Miyamoto Y, Cohen ML, Louie SG. Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms. *Solid State Communications*. 1997;102(8):605-8.
- [26] dos Santos MC, Alvarez F. Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms. *Physical Review B*. 1998;58(20):13918-24.
- [27] Wiggins-Camacho JD, Stevenson KJ. Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(44):19082-90.
- [28] Ismagilov ZR, Shalagina AE, Podyacheva OY, Ischenko AV, Kibis LS, Boronin AI, et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*. 2009;47(8):1922-9.
- [29] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Find J, Wild U, Schlögl R. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. *Carbon*. 2002;40(4):597-608.
- [30] Pels JR, Kapteijn F, Moulijn JA, Zhu Q, Thomas KM. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*. 1995;33(11):1641-53.
- [31] Cybulski A, Moulijn JA. MONOLITHS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 1994;36(2):179-270.
- [32] Shalagina AE, Ismagilov ZR, Podyacheva OY, Kvon RI, Ushakov VA. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture. *Carbon*. 2007;45(9):1808-20.
- [33] Monzón A, Lolli G, Cosma S, Mohamed SB, Resasco DE. Kinetic Modeling of the SWNT Growth by CO Disproportionation on CoMo Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008;8(11):6141-52.
- [34] Yang W, Fellinger T-P, Antonietti M. Efficient Metal-Free Oxygen Reduction in Alkaline Medium on High-Surface-Area Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons Made from Ionic Liquids and Nucleobases. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;133(2):206-9.
- [35] Hong Kang, Jeong S. Nitrogen doping and chirality of carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005;5(9):1345.
- [36] Glerup M, Castignolles M, Holzinger M, Hug G, Loiseau A, Bernier P. Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*. 2003(20).
- [37] Susi T, Lanzani G, Nasibulin AG, Ayala P, Jiang T, Bligaard T, et al. Mechanism of the initial stages of nitrogen-doped single-walled carbon nanotube growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(23).
- [38] van Dommele S, Romero-Izquierdo A, Brydson R, de Jong KP, Bitter JH. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes. *Carbon*. 2008;46(1):138-48.
- [39] Yang Q-H, Hou P-X, Unno M, Yamauchi S, Saito R, Kyotani T. Dual Raman Features of Double Coaxial Carbon Nanotubes with N-Doped and B-Doped Multiwalls. *Nano Letters*. 2005;5(12):2465-9.
- [40] Tuinstra F, Koenig JL. RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE. *Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126-&.

- [41] Cho YJ, Kim HS, Baik SY, Myung Y, Jung CS, Kim CH, et al. Selective Nitrogen-Doping Structure of Nanosize Graphitic Layers. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(9):3737-44.
- [42] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*. 1990;2(5):557-63.
- [43] Delhaes P, Couzi M, Trinquescoste M, Dentzer J, Hamidou H, Vix-Guterl C. A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 2006;44(14):3005-13.
- [44] Kundu S, Wang Y, Xia W, Muhler M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(43):16869-78.
- [45] Casanovas J, Ricart JM, Rubio J, Illas F, Jiménez-Mateos JM. Origin of the Large N 1s Binding Energy in X-ray Photoelectron Spectra of Calcined Carbonaceous Materials. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(34):8071-6.
- [46] Matter PH, Zhang L, Ozkan US. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*. 2006;239(1):83-96.
- [47] Szymański GS, Grzybek T, Papp H. Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Catalysis Today*. 2004;90(1-2):51-9.
- [48] Schlögl R, Boehm HP. Influence of crystalline perfection and surface species on the X-ray photoelectron spectra of natural and synthetic graphites. *Carbon*. 1983;21(4):345-58.
- [49] Lahaye J, Nansé G, Bagreev A, Strelko V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. *Carbon*. 1999;37(4):585-90.
- [50] Nagaiah TC, Bordoloi A, Sánchez MD, Muhler M, Schuhmann W. Mesoporous Nitrogen-Rich Carbon Materials as Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution. *ChemSusChem*. 2012:n/a-n/a.
- [51] Yang K, Gu M, Guo Y, Pan X, Mu G. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*. 2009;47(7):1723-37.
- [52] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;46(12):4110-5.
- [53] Lee YT, Kim NS, Bae SY, Park J, Yu S-C, Ryu H, et al. Growth of Vertically Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Control of the Nitrogen Content over the Temperature Range 900–1100 °C. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(47):12958-63.
- [54] Trasobares S, Stephan O, Colliex C, Hsu WK, Kroto HW, Walton DRM. Compartmentalized CN<sub>x</sub> nanotubes: Chemistry, morphology, and growth. *The Journal of Chemical Physics*. 2002;116(20):8966-72.
- [55] Nieto-Márquez A, Lazo JC, Romero A, Valverde JL. Growth of nitrogen-doped filamentous and spherical carbon over unsupported and Y zeolite supported nickel and cobalt catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2008;144(3):518-30.
- [56] Martínez-Hansen V, Latorre N, Royo C, Romeo E, García-Bordejé E, Monzón A. Development of aligned carbon nanotubes layers over stainless steel mesh monoliths. *Catalysis Today*. 2009;147, Supplement(0):S71-S5.
- [57] Xu E, Wei J, Wang K, Li Z, Gui X, Jia Y, et al. Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration. *Carbon*. 2010;48(11):3097-102.
- [58] Kim T-Y, Lee K-R, Eun KY, Oh K-H. Carbon nanotube growth enhanced by nitrogen incorporation. *Chemical Physics Letters*. 2003;372(3-4):603-7.
- [59] Latorre N, Romeo E, Villacampa JI, Cazaña F, Royo C, Monzón A. Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni-Mg-Al catalyst by CCVD of methane: Influence of catalyst deactivation. *Catalysis Today*. 2010;154(3-4):217-23.

- [60] Latorre N, Cazaña F, Martínez-Hansen V, Royo C, Romeo E, Monzón A. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane. *Catalysis Today*. 2011;172(1):143-51.
- [61] Pérez-Cabero M, Romeo E, Royo C, Monzón A, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach. *Journal of Catalysis*. 2004;224(1):197-205.
- [62] Villacampa JI, Royo C, Romeo E, Montoya JA, Del Angel P, Monzón A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis A: General*. 2003;252(2):363-83.
- [63] van Dommele S, de Jong KP, Romero-Izquierdo A, Bitter JH. Synthesis of heterogeneous base catalysts: nitrogen containing carbon nanotubes. In: E.M. Gaigneaux MDDEDVSHPAJJAM, Ruiz P, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier 2006, p. 29-36.
- [64] Baker RTK, Barber MA, Harris PS, Feates FS, Waite RJ. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*. 1972;26(1):51-62.
- [65] Lim S, Yoon S-H, Mochida I, Jung D-H. Direct Synthesis and Structural Analysis of Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers. *Langmuir*. 2009;25(14):8268-73.
- [66] Trasobares S, Stephan O, Colliex C, Hsu WK, Kroto HW, Walton DRM. Compartmentalized CN[<sub>x</sub>] nanotubes: Chemistry, morphology, and growth. *The Journal of Chemical Physics*. 2002;116(20):8966-72.
- [67] Herrera JE, Balzano L, Borgna A, Alvarez WE, Resasco DE. Relationship between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation. *Journal of Catalysis*. 2001;204(1):129-45.
- [68] Herrera JE, Resasco DE. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co-Mo interaction in the catalyst. *Journal of Catalysis*. 2004;221(2):354-64.
- [69] Monzon A, Lolli G, Cosma S, Mohamed SB, Resasco DE. Kinetic Modeling of the SWNT Growth by CO Disproportionation on CoMo Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008;8(11):6141-52.
- [70] Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni · Cu alloy catalysts. *Journal of Catalysis*. 1988;109(2):241-51.
- [71] Latorre N, Romeo E, Cazaña F, Ubieta T, Royo C, Villacampa JI, et al. Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(11):4773-82.
- [72] Rodríguez JC, Peña JA, Monzón A, Hughes R, Li K. Kinetic modelling of the deactivation of a commercial silica—alumina catalyst during isopropylbenzene cracking. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. 1995;58(1):7-13.



## 6. CAPÍTULO VI

---

### **Descomposición catalítica de amoníaco en catalizadores de Rutenio soportados en nanofibras dopadas con nitrógeno.**

En este capítulo se determinan las propiedades de los catalizadores de Rutenio soportados en nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF) en la reacción de descomposición de amoníaco. Se evaluará el efecto de los grupos piridínicos como posibles sitios de anclaje de las partículas metálicas, mientras que se intentará correlacionar la actividad mostrada por lo sólidos, con las propiedades medidas por diferentes técnicas fisicoquímicas.

## 6.1 Introducción

El uso de amoníaco como “carrier” de hidrógeno es actualmente una de las más atractivas formas de producir hidrógeno libre de  $\text{CO}_x$ . La descomposición catalítica de amoníaco produce solo  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , y el amoníaco no convertido puede ser fácilmente removido (<200 ppb) mediante el uso de un adsorbente adecuado [1]. Otra característica importante del amoníaco, es su elevada capacidad de almacenamiento de hidrógeno (17.7%peso) y su alta densidad de energía (3000 Wh/kg) inclusive superior a otros hidrocarburos. Desde un punto de vista económico, la producción de hidrógeno a partir de  $\text{NH}_3$ , es más viable que a partir del reformado de  $\text{CH}_4$  [2]. Adicionalmente, por ser uno de los productos con mayor producción a nivel mundial, los aspectos relacionados con su producción, transporte y comercialización se encuentran bien desarrollados [3]. Todos estos aspectos hacen que el amoníaco sea un candidato ideal para ser empleado como “carrier” o almacenador de hidrógeno, para su uso en celdas de combustible.

Yin y cols. [4], estudiaron la reacción de descomposición de amoníaco sobre catalizadores de rutenio promovidos (K, Na, Li, Ba y Ca), y sobre diferentes soportes (CNT, MgO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y carbón activado), encontrando que el catalizador promovido con potasio y soportado en nanotubos de carbono, presentaba el mejor desempeño. Recientemente, los materiales nanocarbonosos como nanofibras o nanotubos de carbono y en especial, los dopados con nitrógeno, han recibido una considerable atención para ser empleados como soporte catalítico en esta reacción [5-6]. La modificación de las propiedades del soporte a causa de la introducción de heteroátomos como

nitrógeno, puede cambiar las propiedades del catalizador. Por ejemplo, el nitrógeno tiene un electrón adicional comparado con el átomo de carbono, lo cual puede afectar la banda de conducción electrónica del soporte. De hecho, la incorporación de nitrógeno (comúnmente denominado como dopado) dentro de la lámina de grafeno de la estructura carbonosa, modifica la composición química, lo cual resulta en un cambio estructural y electrónico en comparación al material no dopado. Estos cambios son principalmente originados a causa de las diferencias entre las distancias de los enlace C-N ( $1.34\text{\AA}$ ) y C-C ( $1.38\text{\AA}$ ) en la lámina de grafeno, lo que genera distorsiones en la matriz del carbono. La incorporación del nitrógeno en anillos pentagonales, causa la deflexión o curvamiento de los planos basales de las láminas de carbono, generando la característica “copa” en estos sistemas [7]. Actualmente, existen diferentes formas de introducir nitrógeno dentro de la matriz carbonosa y las cantidades de nitrógeno introducidas dependen del método y de las condiciones de síntesis empleadas. Las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno sintetizadas mediante técnicas como pulverización catódica (magnetron sputtering) o ablación laser [7-8], son capaces de introducir mucho más nitrógeno ( $\text{N/C} > 20\%$ ), que otras técnicas como CVD. Glerup y cols. [9] o Tang y cols. [10], han logrado incorporar concentraciones de N/C del 20% y 10%, respectivamente, usando un compuesto C-N con enlaces no saturados. Ambos autores exponen que un incremento de la temperatura de síntesis del material, conllevaba a una disminución del contenido de nitrógeno incorporado a la matriz carbonosa y que la estabilidad térmica disminuía a medida que el contenido de nitrógeno incrementaba. Al igual que el contenido de nitrógeno puede variar con el método de síntesis, el tipo de especies nitrogenadas

también puede hacerlo. Sin embargo, estas últimas pueden ser bien identificadas y asociadas a: especies tipo piridínicas, pirrónicas, nitrógeno cuaternario y nitrógeno oxidado o intercalado en la estructura carbonosa (ver figura 5.1, capítulo V).

A lo largo de este capítulo mostraremos los resultados concernientes a la reacción de descomposición de amoníaco, empleando Ru como fase activa, y como soportes, los materiales nanocarbonosos soportados sobre monolitos cerámicos, sintetizados durante los capítulos IV y V del presente trabajo. Adicionalmente, correlacionaremos los resultados catalíticos con las propiedades experimentales medidas de dichos catalizadores, teniendo en cuenta el tipo de tratamiento de funcionalización realizado, el tamaño de partícula, el efecto del soporte, entre otras propiedades.

## **6.2 Síntesis de los catalizadores**

Este capítulo está enfocado en la reacción de descomposición de amoníaco sobre catalizadores de rutenio, soportados en monolitos cerámicos de cordierita recubiertos de nanofibras de carbono, obtenidas en los capítulos IV y V. Para el estudio de la actividad catalítica se emplearon las nanofibras de carbono funcionalizadas con peróxido de hidrógeno, las cuales presentaron los mejores resultados de adherencia y fueron mostrados en el capítulo IV. Para el caso de los catalizadores soportados sobre las nanofibras dopadas con nitrógeno (capítulo V), se emplearon los soportes crecidos a diferentes temperaturas, empleando una composición fija de  $\text{NH}_3$  en la alimentación (50%), los cuales presentaron las mayores diferencias en cuanto al contenido de nitrógeno incorporado, así como en su grafitización.

La fase activa empleada para la síntesis de los catalizadores ha sido rutenio nitrosilnitrato (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)), el cual ha sido depositado en los soporte por el método de impregnación incipiente de una mezcla etanol-agua con posterior calcinación en N<sub>2</sub>. Debido a que la cantidad de nanofibras de carbono varían dependiendo del método de síntesis, el porcentaje de rutenio depositado (0.1%), ha sido calculado en base a la masa total de catalizador. Previa a la etapa de deposición del rutenio, todos los soportes fueron triturados y tamizados a un tamaño de partícula menor de 200 µm. Los test catalíticos de la reacción de descomposición de amoníaco, han sido llevados a cabo empleando 5% NH<sub>3</sub>/Ar, en un reactor de lecho fijo (200 mg), similar al empleado en el **capítulo III**.

Todos los test catalíticos han sido realizados por duplicado, para asegurar que el catalizador no presentaba desactivación a causa de sinterización, o gasificación del soporte. Adicionalmente cada medida de conversión fue realizada por triplicado. Las medidas de conversión, han sido calculadas tomando en consideración la expansión de volumen debido al incremento de moles en la reacción.

Posteriormente, el catalizador en lecho fijo que mostró el mejor desempeño ha sido escalado en forma de monolito, y probado en la reacción de descomposición de amoníaco (NH<sub>3</sub> 100%); la deposición del rutenio ha sido realizada mediante “adsorción electrostática”. Para más detalles de la metodología consultar el **capítulo II** “Metodología Experimental”.

### 6.3 Técnicas de caracterización

Los resultados derivados de la aplicación de diferentes técnicas de caracterización serán referidas a los correspondientes capítulos presentados anteriormente. No obstante, análisis mediante adsorción de nitrógeno (BET), microscopia electrónica de transmisión (STEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), han sido realizados a lo largo de las diferentes etapas de síntesis del catalizador, con la finalidad de evaluar el tamaño de partícula, dispersión y la variación de los grupos nitrogenados antes y después de reacción.

### 6.4 Resultados y Discusión

6.4.1 Propiedades texturales y análisis mediante microscopia electrónica de transmisión de los catalizadores soportados en nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF). (BET, STEM).

Los resultados de la caracterización del material carbonoso empleado como soporte, será referenciado a los capítulos pertinentes presentados en el presente trabajo (capítulo IV y V). Las propiedades texturales de los catalizadores preparados, han sido analizadas mediante adsorción de nitrógeno y cuyos resultados son suministrados en la tabla 6.1. El área superficial ha sido calculada tomando en consideración el peso de alúmina y de nanofibras (carbón) depositado. Se puede observar que el área superficial de los catalizadores soportados en nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF), presenta menores áreas superficiales que las no dopadas (CNF), o incluso las oxidadas con peróxido de hidrógeno (CNF<sub>OX</sub>). Esto pudiera estar relacionado con que el contenido de carbono depositado en los soportes dopados con

nitrógeno, es considerablemente menor al depositado en las muestras sin dopar, como puede observarse en la figura 5.2 del **capítulo V**.

Tabla 6.1: Área superficial (BET) y caracterización de las nanopartículas de rutenio medidas por STEM.

Catalizador	% NH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	% C (N-CNF)	% N/C <sup>b</sup>	BET m <sup>2</sup> /g(Al+C)	D(% <sup>a</sup> )	dp (nm) <sup>a</sup>	(%) Partículas 1.5-2.1nm
Ru/CNF	---	16,5	---	153	77	1,30	10,4
Ru/CNF <sub>ox</sub>	---	16,5	---	162	59	1,68	19,5
Ru/N-CNF25A873	25	7,1	1,75	135	100	0,83	3,0
Ru/N-CNF50A873	50	6,4	5,04	127	79	1,26	12,8
Ru/N-CNF75A873	75	2,7	2,09	186	70	1,42	10,4
Ru/N-CNF50A923	50	5,0	2,44	100	76	1,31	14,3
Ru/N-CNF50A973	50	8,7	2,88	89	72	1,38	18,6
Ru/N-CNF50A1023	50	10,1	1,91	97	70	1,42	20,7

<sup>a</sup> Calculados a partir de los análisis de STEM. <sup>b</sup> Calculado por XPS. <sup>c</sup> %NH<sub>3</sub> empleado para la síntesis del soporte

Las figuras 6.1, 6.2 y 6.3, muestran las imágenes de STEM de los catalizadores de rutenio luego de reacción, junto con la distribución de tamaños de partículas medida para cada uno de los catalizadores. La figura 6.1.a-b, muestra las imágenes obtenidas de los catalizadores soportados en nanofibras de carbonos sin dopar (CNF) y funcionalizadas con peróxido de hidrógeno (CNF<sub>ox</sub>). Se puede observar que el tamaño medio de partícula calculado para el catalizador depositado sobre nanofibras oxidadas, es mayor que el de la muestra no funcionalizada. Es bien sabido que los grupos funcionales superficiales, y en especial los oxigenados, pueden actuar como sitios de anclajes para la deposición de partículas metálicas, y en algunos casos, responsable también de la agregación, formando partículas de mayor tamaño [11]. Como fue mostrado en el **capítulo IV**, la muestra funcionalizada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostró una mayor concentración de especies que se descomponían en grupos CO, es decir, grupos como fenoles o quinonas. Es posible que el ligero incremento del

tamaño medio de partículas en este catalizador, pueda ser ocasionado a una menor interacción entre el precursor metálico y los grupos oxigenados superficiales (ver tabla 6.1).

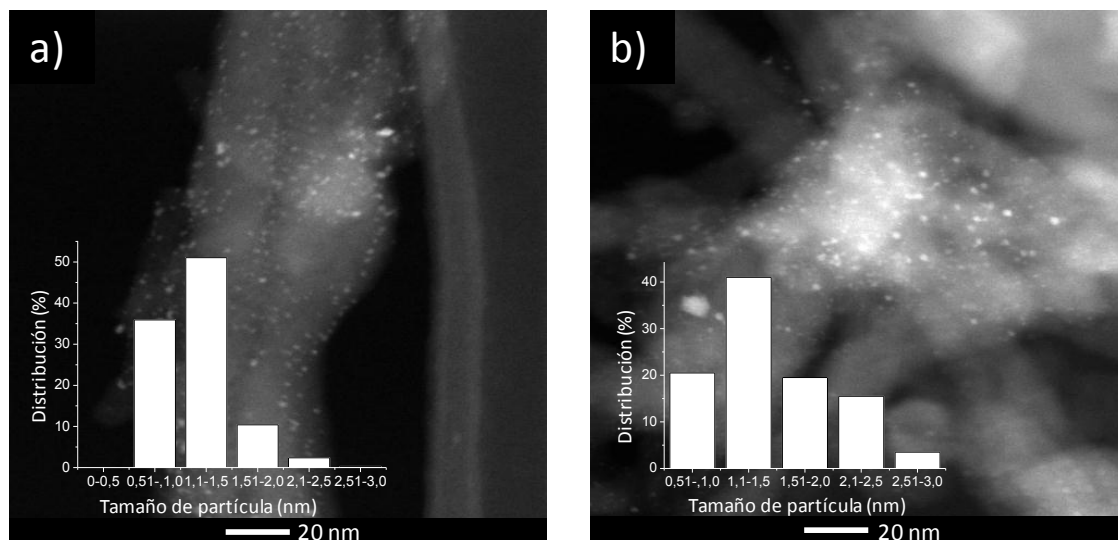


Figura 6.1: Micrográficas de STEM de los catalizadores de rutenio soportados en: (a) Nanofibras sin dopar (Ru/CNF); (b) Nanofibras funcionalizadas con peróxido de hidrógeno (Ru/CNF<sub>ox</sub>).

Se puede observar que para los catalizadores soportados en las nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF), el incremento de la temperatura de síntesis del material nanocarbonoso (figura 6.2.a-d), conduce a un aumento del tamaño medio de partícula, a la vez que una mayor porcentaje de partícula con tamaño entre 1.5-2.1 nm (ver tabla 6.1).



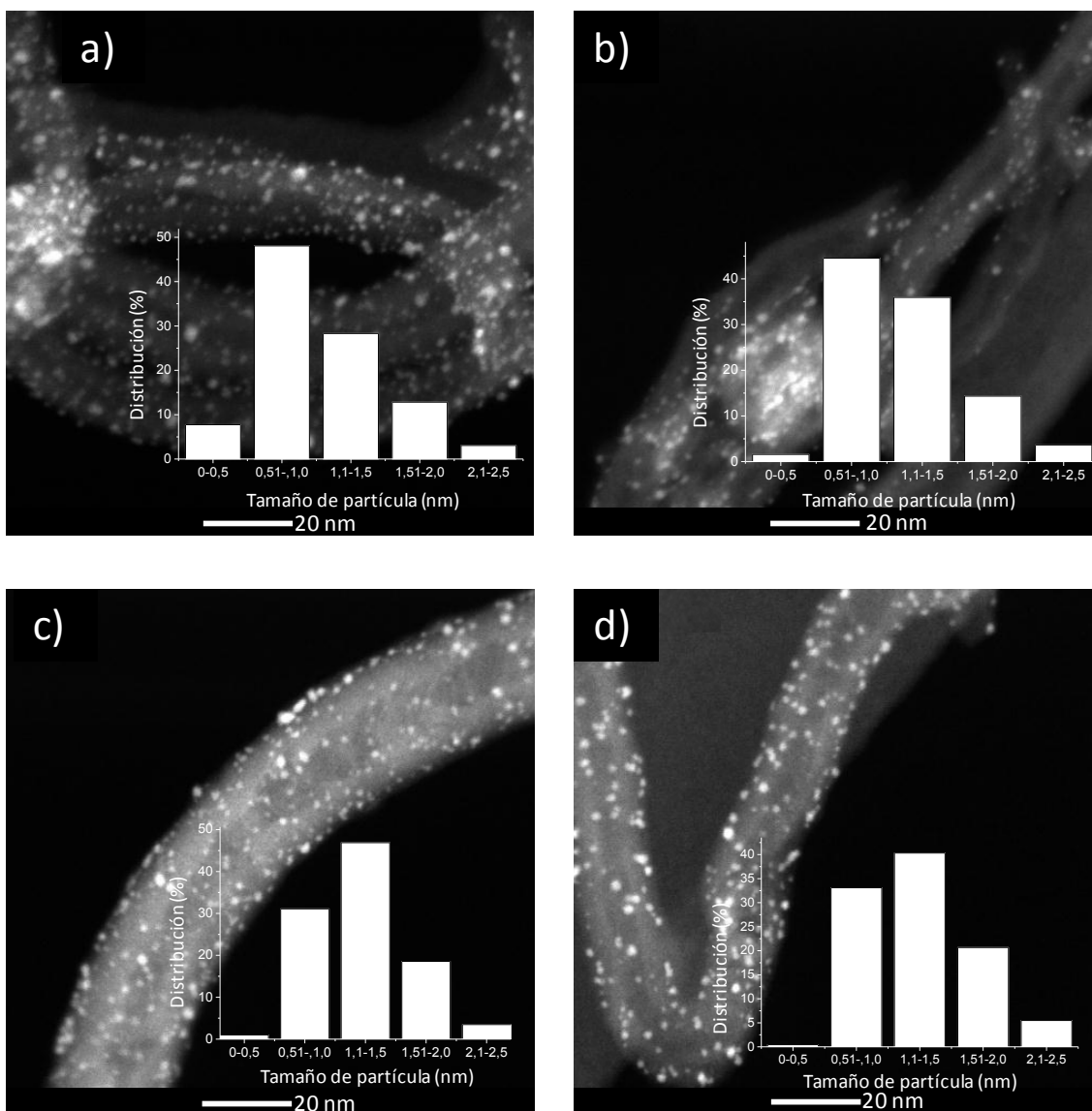


Figura 6.2: Micrografías de STEM de los catalizadores de rutenio soportados en nanofibras de carbono sintetizadas con un 50%  $\text{NH}_3$  a diferentes temperaturas: (a) 873 K; (b) 923 K; (c) 973 K; (d) 1023 K.

La figura 6.3.a-b, muestra las micrografías correspondientes a los catalizadores soportados en las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), sintetizadas con diferentes porcentajes de amoníaco 25% y 75% y a temperatura constante de 873 K, figura 6.3.a y 6.3.b respectivamente. La correspondiente al 50% de  $\text{NH}_3$  es mostrada en la figura 6.2.a. Se puede observar que el tamaño de partícula incrementa de 0.80 nm a 1.26 y 1.42 nm, a medida que aumenta el porcentaje de amoníaco alimentado 25%, 50% y 75%

respectivamente. Una simple inspección visual de las imágenes de TEM muestra que los catalizadores soportados sobre nanofibras dopadas con nitrógeno, presentan un recubrimiento más homogéneo de partículas de rutenio, comparado al de los catalizadores soportados en las nanofibras sin dopar, o las funcionalizadas con peróxido de hidrógeno.

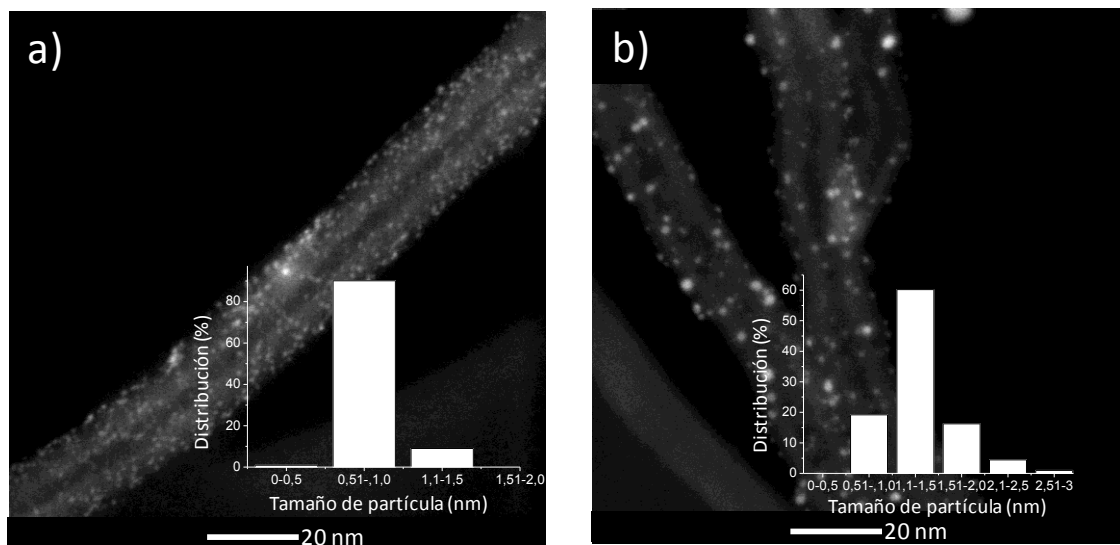


Figura 6.3: Micrografías de STEM de los catalizadores de rutenio soportados en nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno, sintetizadas a 873 K usando diferentes porcentajes de amoníaco en la síntesis: (a) 25% $\text{NH}_3$ ; (b) 75%  $\text{NH}_3$ . La micrografía relacionada al 50%  $\text{NH}_3$  es presentada en la figura 6.2.a.

Como ha sido mencionado en diferentes apartados durante esta tesis, la presencia de diferentes grupos superficiales (O, N), pueden actuar como sitios de anclaje de las partículas metálicas. El control adecuado de la interacción entre la superficie del soporte y el precursor metálico puede conllevar a la obtención de sistemas altamente dispersos. Sin embargo, en algunos casos, como por ejemplo la descomposición catalítica de amoníaco, cuya reacción es sensible a la estructura, más que una elevada dispersión, la obtención de partículas con un tamaño específico, es uno de los requisitos primordiales para la obtención de catalizadores con una mayor conversión.

#### 6.4.2 Influencia de los grupos superficiales nitrogenados en el tamaño de partícula obtenido.

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que la interacción de entre un nanotubo de carbono y nanopartículas metálicas, es débil [12]. Sin embargo, esto puede cambiar significativamente introduciendo modificaciones químicas o estructurales en las paredes del nanotubo. Zamudio y cols. [13], estudiaron la interacción entre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y átomos de plata, mediante cálculos DFT, basándose únicamente en las estructuras tipo piridínicas o de nitrógeno cuaternario, los cuales han sido propuestos como los principales modificadores de las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono [14]. Zamudio determinó que los grupos piridínicos favorecían el anclaje del metal sobre la superficie de los nanotubos, mediante la interacción entre el átomo metálico y el átomo de nitrógeno. Chen y cols. [15], propusieron que los grupos nitrogenados tipo piridínicos que se encontraban localizados en los bordes de los planos gráfiticos, podían interactuar más fácilmente con los iones de Ru<sup>3+</sup> y poder absorberlos en la superficie del CNT, mediante la interacción del par de electrones libre del grupo piridínico con el orbital vacío del rutenio, por tanto evitando la aglomeración o sinterización durante etapas de calcinación o reducción.

La figura 6.4 muestra la variación del contenido de nitrógeno referido a especies piridínicas antes y después de depositar rutenio en los soportes sintetizados a diferentes temperaturas. Se puede observar que el porcentaje atómico de especies piridínicas tras la deposición de rutenio disminuye sustancialmente en los soportes sintetizados a 873 y 923 K, los cuales

presentaron el mayor contenido de especies piridínicas en comparación a los sintetizados a 973 y 1023 K.

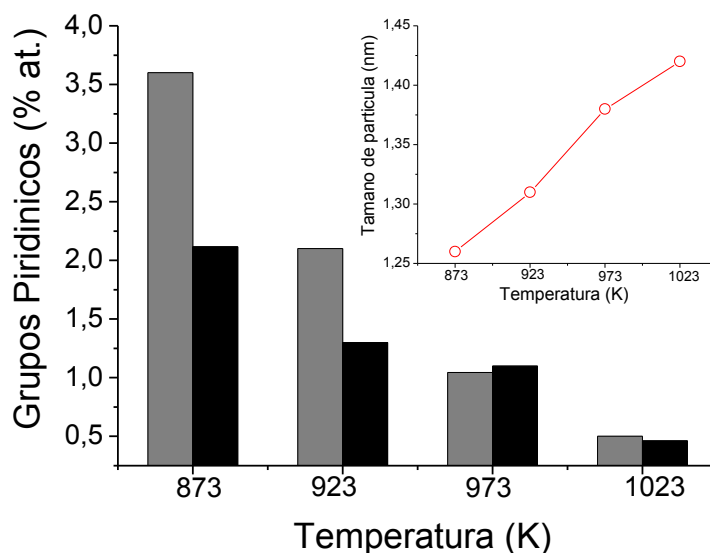


Figura 6.4: Variación del porcentaje atómico de grupos piridínicos antes (barra gris) y luego de depositar rutenio (barra negra), sobre N-CNF sintetizados a diferentes temperaturas. Como imagen insertada se observa la variación del tamaño medio de partícula calculado por STEM.

Es posible que la menor variación del porcentaje atómico de especies piridínicas en estos catalizadores (973 y 1023 K), sea ocasionado debido a que la deposición no solo ocurra en grupos piridínicos, sino también en otros grupos funcionales. A diferencia que Zamudio, el cual estudió teóricamente la deposición de plata sobre un único grupo funcional a la vez, es posible que las variaciones del orden gráfico también afecten la deposición del metal.

En la imagen insertada en la figura 6.4, se muestra la variación del tamaño de partícula en función de la temperatura de síntesis del soporte. Nótese que el tamaño de partícula medio aumenta a medida que aumenta la temperatura de síntesis, o lo que es lo mismo, a medida que disminuye la concentración de especies piridínicas en el soporte o incrementa la grafitización del mismo.

Resultados similares en cuanto al tamaño de partícula relacionado con la grafitización del soporte, ha sido observado por otros autores [16]. Adicionalmente, de acuerdo a los resultados mostrados en el capítulo anterior, relacionados con la variación del orden grafítico, nótese que es posible también relacionar este aumento del tamaño de partícula, con el incremento del orden grafítico del soporte (disminución de  $I_D/I_G$ ).

#### 6.4.3 Test catalítico

Aunque durante el pasado siglo, la descomposición catalítica de amoníaco ha sido estudiada para comprender mejor la reacción inversa (síntesis de amoníaco), en la actualidad una gran atención ha despertado en cuanto se refiere a la obtención de hidrógeno de manera limpia. Es sabido que la reacción de descomposición de amoníaco es un tipo de reacción sensible a la estructura, de acuerdo a Jacobsen [17], la síntesis de amoníaco sobre catalizadores de rutenio es controlado por un pequeño número de sitios altamente reactivos llamados “sitios B<sub>5</sub>”. Los sitios B<sub>5</sub> son una configuración cristalográfica donde tres átomos de rutenio están localizados en una capa y dos átomos adicionales de rutenio se encuentran directamente sobre esta. La concentración de estos sitios es dependiente del tamaño de partícula, debido a que ésta determina su morfología [18-19]. Karim y cols.[20] encontraron que la descomposición de amoníaco aumentaba a medida que incrementaba el tamaño de partícula hasta 7 nm y que tamaños superiores conllevaban a un descenso de la actividad. Otros autores, proponen que la actividad incrementa con el tamaño de partícula, pero afirman que el tamaño óptimo está centrado

entre 1,8-2,5 nm [11, 17, 21], mientras que otros autores proponen tamaño ligeramente superiores a los anteriores entre 3-5 nm [18].

La figura 6.5 muestra los perfil de conversión de todos los catalizadores de rutenio soportados en nanofibras de carbono sintetizados, obteniendo la siguiente tendencia: Ru/N-CNF50A873 > Ru/N-CNF50A1023 > Ru/N-CNF50A973 > Ru/N-CNF50A923, para los catalizadores soportados sobre nanofibras dopadas con nitrógeno variando la temperatura de crecimiento. Mientras que los perfiles de los catalizadores que fueron soportados en las nanofibras dopadas, pero sintetizadas a diferentes porcentajes de amoníaco a 873 K, son mostrados en la figura 6.6, en este caso la tendencia obtenida es Ru/N-CNF50A873 > Ru/N-CNF25A873 > Ru/N-CNF75A873 > Ru/CNF. Se puede observar que en todos los casos las conversiones alcanzadas por los catalizadores de rutenio soportados en N-CNF es mayor que en los catalizadores soportados en las nanofibras sin funcionalizar (Ru/CNF), o incluso sobre las funcionalizadas con peróxido de hidrógeno (Ru/CNF<sub>ox</sub>), siendo esta ultima superior a la del soporte sin dopar.

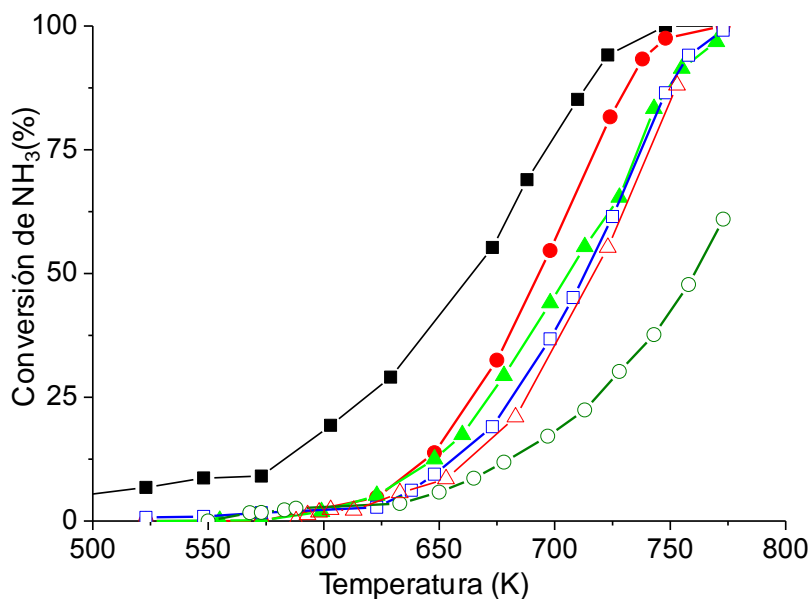


Figura 6.5: Perfil de conversión de NH<sub>3</sub> en función de la temperatura de reacción, de los catalizadores de rutenio soportados en N-CNF crecidas con un 50 % NH<sub>3</sub> a diferentes temperaturas: (○) Ru/CNF; (△) Ru/CNFox; (■) Ru/N-CNF50A873; (□) Ru/N-CNF50A923; (▲) Ru/N-CNF50A973; (●) Ru/N-CNF50A1023.  $GHSV_{NH_3}=35000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

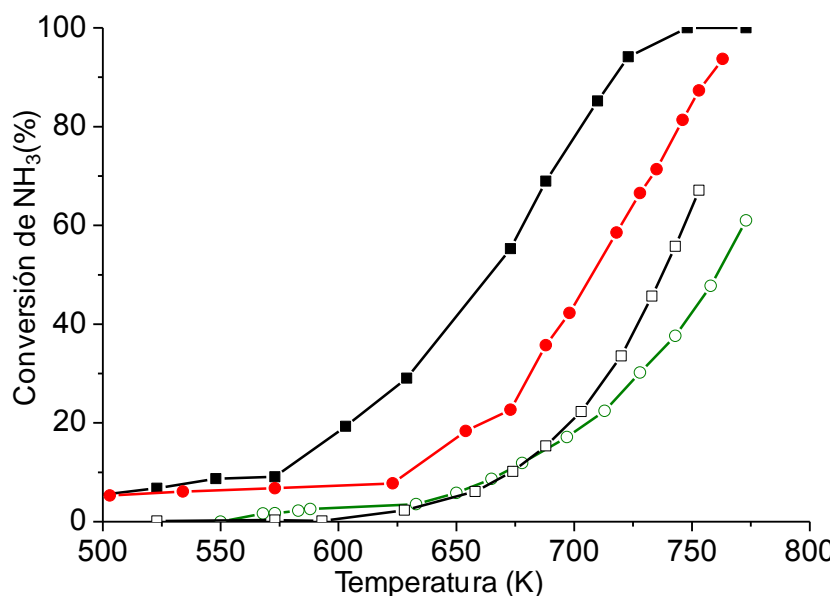


Figura 6.6: Comparación de los perfiles de conversión de NH<sub>3</sub> para los catalizadores de rutenio soportados en N-CNF crecidas variando el porcentaje de amoníaco a 873 K: (□) Ru/N-CNF25A873; (■) Ru/N-CNF50A873; (●) Ru/N-CNF75A873; vs (○) Ru/CNF depositado en las nanofibras sin dopar.  $GHSV_{NH_3}=35000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta que la reacción de descomposición de amoníaco es sensible a la estructura, variaciones del tamaño de partícula puede originar grandes diferencias en el comportamiento del catalizador, diferentes autores han mostrado que partículas con tamaño en torno a 2,2-2,5 nm presentaban la

mayor concentración de sitios B<sub>5</sub> (para partículas esféricas). Sin embargo, recientemente otros han demostrado que la densidad de sitios B<sub>5</sub>, no solo depende del tamaño de partícula, sino también de su geometría [20]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran que el porcentaje de partícula entre 1,5-2,1 (tabla 6.1) aumentan en el mismo orden que aumenta la conversión para los catalizadores sintetizados 923, 973 y 1023 K, es decir Ru/N-CNF50A1023 > Ru/N-CNF50A973 > Ru/N-CNF50A923. Sin embargo, siendo el catalizador sintetizado a 873 K (Ru/N-CNF50A873), el más activo de todos los catalizadores preparados, éste presenta un tamaño de partícula medio (1,26 nm) y una concentración de partícula entre 1,5-2,1 nm, menor al obtenido para los catalizadores sintetizados a temperaturas superiores o incluso para la muestra funcionalizada con peróxido de hidrógeno. Este hecho descarta la hipótesis del tamaño de partícula como por lo menos la principal razón para explicar las diferencias observadas en la conversión.

Una de las propiedades más interesantes del uso de carbón como soporte catalítico, son las relacionadas a la conductividad debido a la deslocalización de los electrones  $\pi$  dentro de los cristalitas del grafito, y el efecto de éstos sobre las propiedades de adsorción de las partículas metálicas en contacto con el material carbonoso. Teniendo en cuenta este punto y considerando que el dopaje con átomos de nitrógeno y en especial la presencia de nitrógeno cuaternario, afecta la estructura electrónica del material carbonoso debido a la incorporación de un electrón del nitrógeno en la estructura gráfica, hemos investigado por XPS el estado de oxidación del rutenio y el contenido de especies nitrogenadas presentes luego de reacción, el cual pudiera aportar información sobre las propiedades redox de los catalizadores sintetizados.



Debido a que la energía de enlace del Ru 3d es solapada por la de la región 1s del carbón (284,6 eV), hemos empleado la región 3p<sub>3/2</sub> (458-468 eV) para determinar el contenido atómico de especies de rutenio presente en el catalizador, empleando los factores de sensibilidad correspondiente al orbital atómico seleccionado (ver metodología experimental). El análisis de los picos de XPS del rutenio permitió determinar la presencia de Ru<sup>0</sup>, Ru<sup>4+</sup> y Ru<sup>6+</sup>, a 461,2-461,6; 463,4-463,8; y 465,7-466,1 eV [22], respectivamente, los cuales son mostrados en el anexo VI figura A.6.1.

La figura 6.7.a-b muestra el porcentaje atómico de nitrógeno cuaternario, junto al contenido de rutenio metálico (Ru<sup>0</sup>) y la conversión a 700 K de los catalizadores de rutenio soportados en N-CNF sintetizadas a diferentes temperaturas y diferentes porcentajes de amoníaco, respectivamente.

Se puede observar que tanto para los catalizadores soportados en N-CNF, los cuales fueron sintetizados variando la temperatura de crecimiento del soporte (figura 6.7.a), o el porcentaje de amoníaco en la etapa de síntesis del material nanocarbonoso (figura 6.7.b), el porcentaje de rutenio metálico determinado por XPS presenta un comportamiento similar al mostrado por la conversión a 700 K, lo cual es lógico debido a que es la fase metálica la activa en la reacción de descomposición o de síntesis de amoníaco. De igual forma, la concentración de especies cuaternarias de nitrógeno parece mostrar una adecuada correlación con el contenido de especies reducidas de rutenio determinadas por XPS. Por tanto, estos resultados muestran que los grupos nitrogenados presentes en las nanofibras dopadas con nitrógeno, aparte de actuar como sitios de anclaje

(especies piridínicas), también pueden incrementar la reducibilidad de las especies metálicas presentes en su superficie.

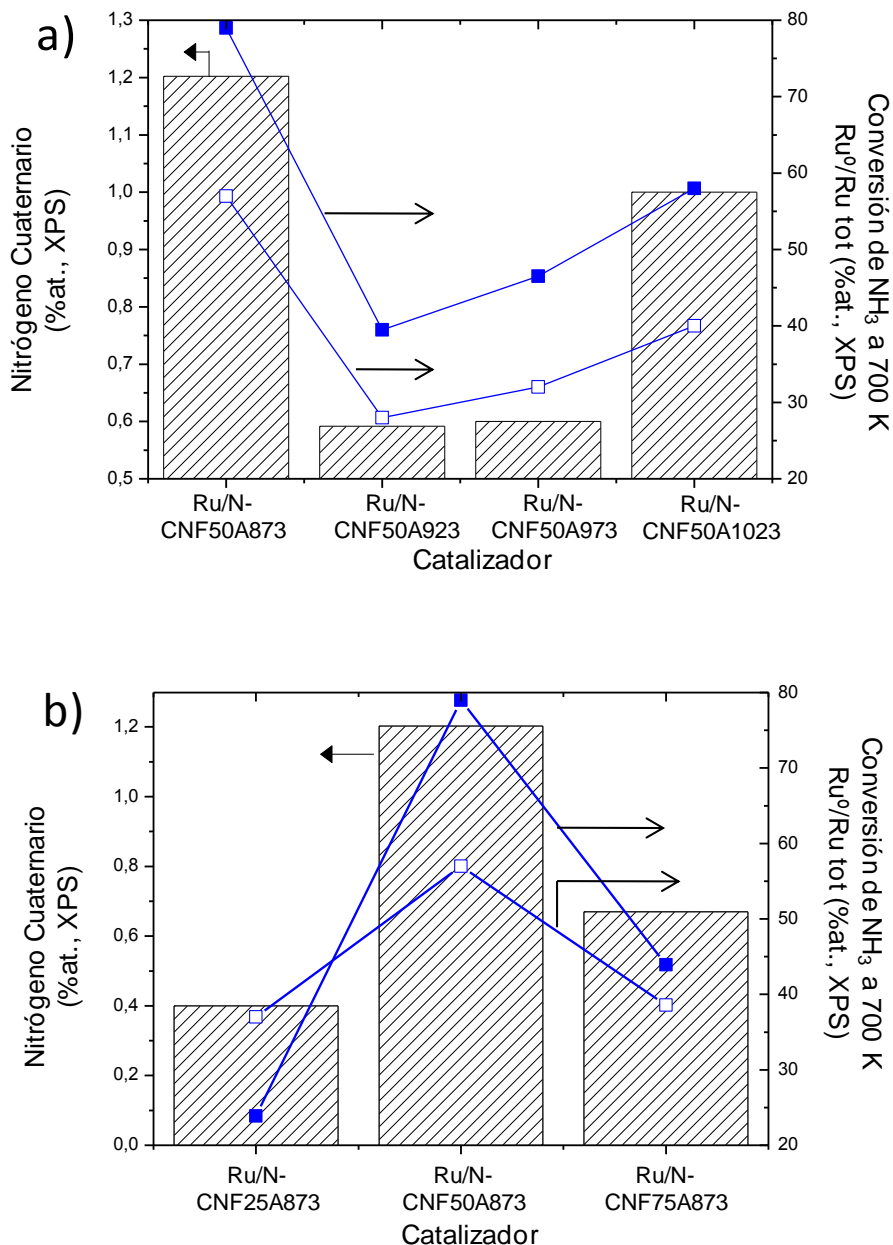


Figura 6.7: Relación entre la conversión medida a 700 K (■, eje Y dcho.) con el porcentaje atómico de grupos cuaternarios (barra, eje Y izqdo.) y el contenido de rutenio metálico (□, eje Y dcho.), medido en los catalizadores soportados en N-CNF luego de reacción: (a) Efecto de la temperatura de síntesis; (b) Efecto del porcentaje de  $\text{NH}_3$  empleado para la síntesis de N-CNF. El porcentaje de N cuaternario está determinado en base a la relación N/C medido por XPS.

Estudios teóricos han mostrado que el orbital  $sp^2$  del enlace C-C, en nanotubos de carbono, se deforma debido al incremento de la curvatura de las paredes de la lámina de grafeno, a causa de la incorporación del átomo de nitrógeno, cambiando por tanto la densidad electrónica del nanotubo [23]. Es posible que el mayor contenido de nitrógeno (piridínico y cuaternario) en Ru/N-CNF50A873, conlleve un aumento de las propiedades de transferencia electrónica entre el soporte y la fase activa (rutenio), resultando en el catalizador con mayor actividad. Yin y cols.[24-27], han demostrado que el comportamiento catalítico de catalizadores de rutenio es dependiente del soporte, y que la reacción de descomposición de amoníaco era favorecida por el incremento de la densidad electrónica de las partículas catalíticas, debido a la transferencia de electrones por parte del promotor o del soporte, facilitando así la desorción asociativa de los átomos de N, el cual es el paso limitante de la reacción de descomposición de amoníaco [28-32].

La figura 6.8 muestra la estabilidad del catalizador de rutenio (Ru/N-CNF50A873) en atmósfera de reacción, tras 1000 minutos (aprox. 17h). Ha sido bien demostrado, que el uso de carbones pocos grafitizados, puede conllevar a la metanación del soporte en atmósferas ricas en H<sub>2</sub> o en condiciones de síntesis o descomposición de amoníaco a temperaturas de 973 K [33]. Sin embargo, se puede observar que el catalizador no muestra disminución de la conversión a causa de posible metanación.

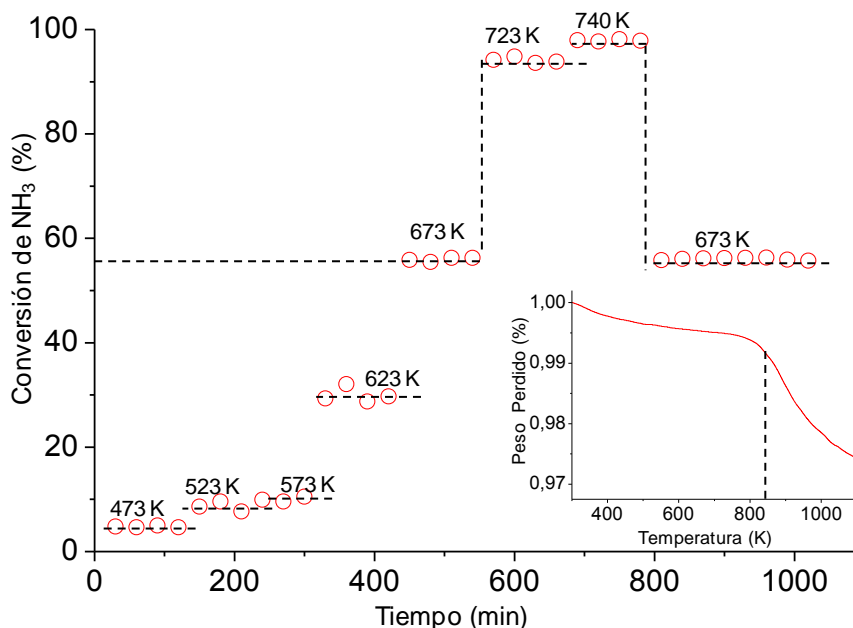


Figura 6.8: Estabilidad del catalizador Ru/N-CNF50A873 bajo atmósfera de reacción bajo condiciones mostradas en la figura 7.5. Como imagen insertada se muestra el análisis termogravimétrico en H<sub>2</sub>/Ar del catalizador Ru/N-CNF50A873.

Teniendo en cuenta que los test catalíticos presentados en este capítulo han sido medidos en forma de lecho fijo, y con la finalidad de poder comparar éstos con los mostrados en el capítulo III en forma monolítica, se efectuó el escalado del catalizador Ru/N-CNF50A873, el cual mostró el mejor desempeño empleando como soporte nanofibras de carbono dopas con nitrógeno.

El método de impregnación del rutenio en el soporte monolítico con N-CNF, ha sido similar al empleado en el **capítulo III** (adsorción electrostática), empleando como sal precursora de rutenio, Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La cantidad de rutenio depositada sobre el monolito, medida mediante ICP-OES ha sido de 2,4% peso en relación al contenido de alúmina.

#### 6.4.4 Determinación del tamaño de partícula en el catalizador estructurado de rutenio soportado en nanofibras dopadas con nitrógeno (Ru/N-CNF50A873/M). (TEM)

Como pudo confirmarse por STEM (figura 6.9), el catalizador estructurado de rutenio soportado en N-CNF, presentó un tamaño medio de partícula de 1,33 nm, similar al medido en el catalizador Ru/N-CNF50A873, preparado por impregnación incipiente y mostrado en la figura 6.2.a del presente capítulo.

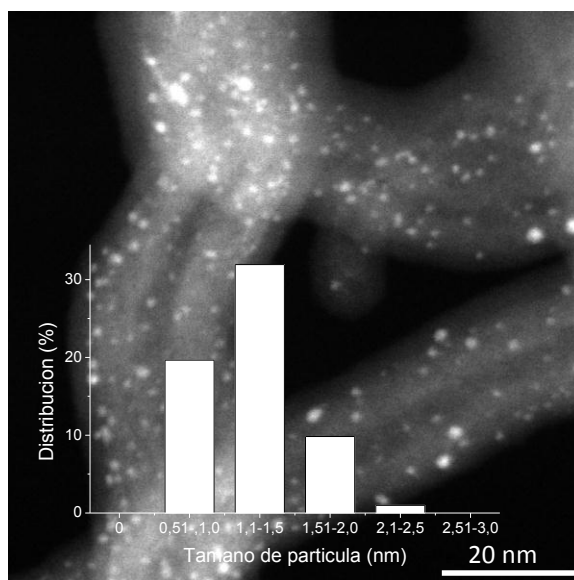
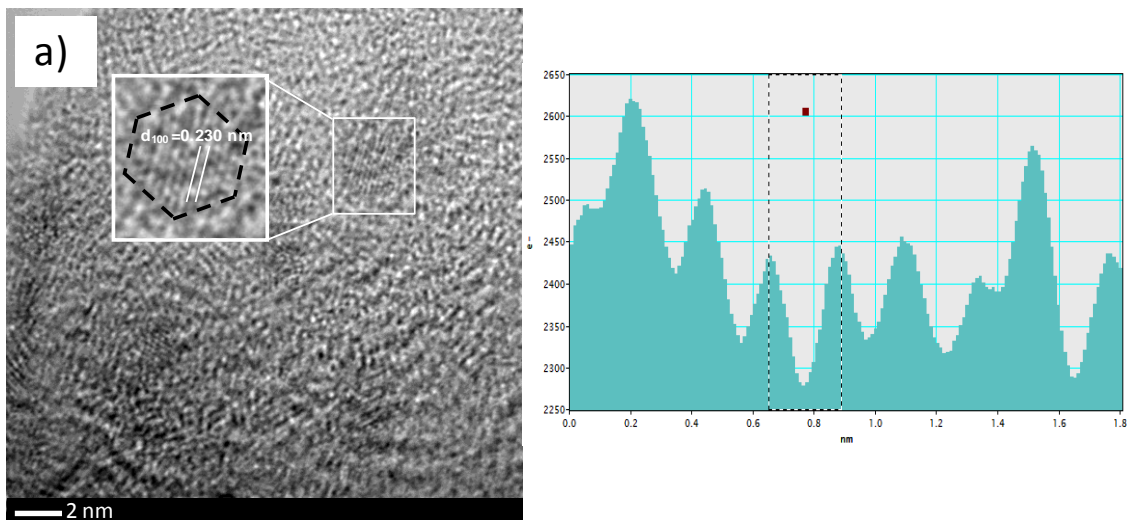


Figura 6.9: Micrografías de STEM del catalizador estructurado de rutenio soportados en N-CNF (Ru/N-CNF50A873/M).

Si comparamos este catalizador (Ru/N-CNF50A873/M), con el sintetizado en el **capítulo III** del presente trabajo (Ru(NN)/Al/M), podemos observar que el tamaño de partícula de éste, es casi tres veces superior al obtenido en el caso del soportado en el monolito recubierto N-CNF. Esta diferencias podrían ser ocasionadas a las diferentes interacciones entre la metal-soporte presentes en el caso de la alúmina en comparación con las N-CNF.

Análisis mediante HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) de dos partículas de rutenio soportadas en las N-CNF, tomadas en dos secciones diferentes, es mostrada en la figura 6.10.a-b, junto a sus correspondientes perfiles de periodicidad. En la figura 6.10.a se muestra a mayor magnificación una partícula de rutenio con un diámetro aproximado de 2 nm y con morfología hexagonal, con una distancia interplanar de aproximadamente 0,230 nm, próxima a la mostrada teóricamente ( $d_{100}=0,231$ ) para el plano (100) de rutenio metálico en estructura cristalina hexagonal compacta, mostrada por Campbell y cols. [34], y ligeramente inferior a la mostrada por Wang y cols [35]. Estructura relacionada con la presencia de los sitios de tipo “escalón” presente en los arreglos de átomos tipo  $B_5$  [36-37]. La figura 6.10.b muestra una partícula de rutenio con una tamaño de a 1,7 nm y con un espaciamiento interplanar de 0,213 nm próximo al mostrado Campbell ( $d_{002}= 0,214$  nm).



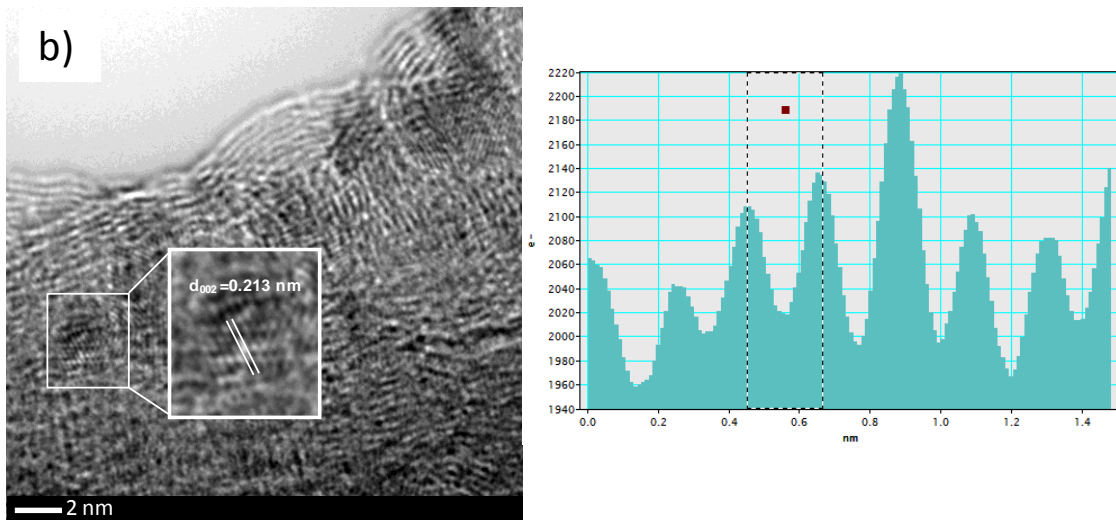


Figura 6.10: Imágenes de partículas de rutenio mediante HRTEM, Ru/N-CNF50A873. A la derecha de cada imagen se muestra el perfil de la periodicidad de cada partícula, (a)  $d(100)=0,230 \text{ nm}$  y (b)  $d(002)= 0,21 \text{ nm}$ .

La figura 6.11 muestra el perfil de conversión del catalizador estructurado de rutenio soportados en nanofibras dopadas con nitrógeno (Ru/N-CNF50A873) junto con el catalizador monolítico de rutenio soportado en alúmina y presentado en el **capítulo III** de esta tesis, ambos medidos en igualdad de condiciones (100%  $\text{NH}_3$ ). Se puede observar que el perfil de conversión mostrado por el catalizador soportados en nanofibras de carbono dopadas (N-CNF), es superior que el catalizador soportado sobre alúmina (Ru(NN)/Al/M) en todo el rango de temperatura estudiado, inclusive presentando un menor contenido de rutenio 3,0 y 2,4% en peso, respectivamente. Este aumento de la actividad como se ha sido destacado anteriormente y por otros autores pudiera estar relacionado con dos aspectos: (i) a la mejor transferencia electrónica entre el soporte y la partícula metálica para el caso del catalizador soportado en N-CNF y (ii) al tamaño de partícula del catalizador.

Como imagen insertada dentro de la figura 6.11, se observa la estimación de la energía de activación aparente, calculada mediante Arrhenius, basados en los

valores de conversión medidos. Se puede observar que la energía de activación aparente para el catalizador de rutenio soportado en nanofibras dopadas con nitrógeno (87 kJ mol<sup>-1</sup>), es aproximadamente 20 kJ menor a la determinada para el catalizador soportado en alúmina (104 kJ mol<sup>-1</sup>) e inferior a la mostrada por Duan en catalizadores de rutenio soportados en CNF (180-190 kJ mol<sup>-1</sup>), con tamaños de partículas similares a las determinadas en este trabajo [11].

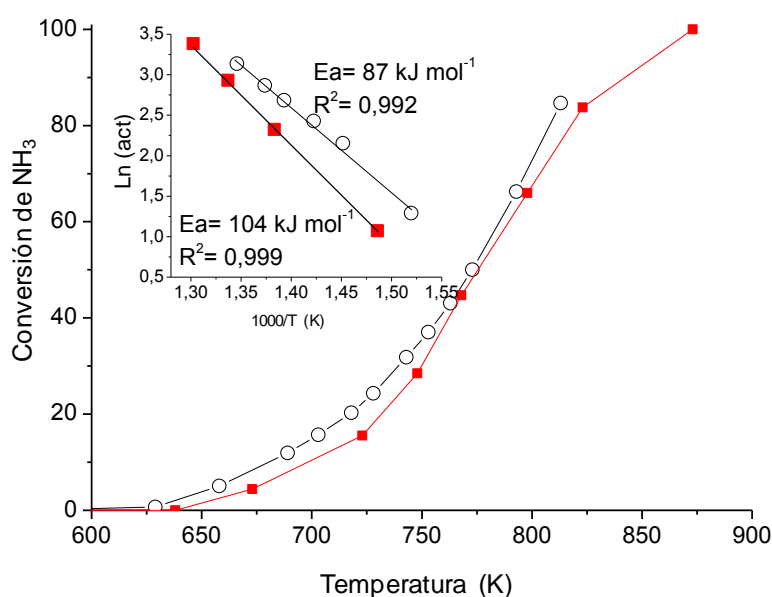


Figura 6.11: Comparación de los perfil de conversión de NH<sub>3</sub> de los catalizadores estructurados de rutenio: (■) Ru(NN)/Al/M (mostrado en el capítulo III); (○) Ru/N-CNF50A873/M. GHSV<sub>NH<sub>3</sub></sub>=35000 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Es ampliamente aceptado que el paso lento de la reacción de descomposición de amoníaco, es la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno, cuya etapa está fuertemente activada por un cierto tipo de arreglos de átomos (B<sub>5</sub>) en la superficie de la partícula. Cálculos teóricos y experimentales han determinado que la energía o barrera de desorción, es menor en un sitio de tipo “escalón” que en uno de tipo “terrace”, 120 y 145 kJ mol<sup>-1</sup>, 218 y 230 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente [36, 38]. Mientras que la adición de promotores podían



disminuir la barrera de desorción en 30 kJ mol<sup>-1</sup>, cuando éste era localizado próximo a los sitios activos del metal [39-40]. Sin embargo, es difícil en la mayoría de los casos comparar los resultados obtenidos, con los mostrados por otros investigadores debido a las diferencias experimentales con las cuales han sido llevados a cabo los ensayos catalíticos.

Al igual que Guerrero-Ruiz y cols.[41], es posible que la disminución de la energía de activación aparente determinada en este trabajo para los catalizadores de rutenio soportados sobre N-CNF, en comparación a la mostrada por Duan, sea atribuible a efectos electrónicos asociados por la incorporación de átomos de nitrógeno en la estructura gráfica de las nanofibras de carbono. Yin y cols. [26] observaron que la incorporación de promotores como potasio, resultaba en la disminución de la energía de activación aparente, concluyendo que el incremento de la basicidad del soporte favorecía la reacción de descomposición de amoníaco. En nuestro caso, aunque no se hayan empleado promotores, las diferencias podrían estar relacionadas en el mismo sentido que las obtenidas por Yin. Es bien conocido que la alúmina presenta cierto carácter ácido, a diferencia de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno, las cuales presentan un carácter más bien básico, debido a la presencia de grupos piridínicos.

Es posible que desde un punto de vista comercial el uso de amoníaco como “carrier” de H<sub>2</sub>, actualmente resulte quizás un método muy abstracto de almacenar hidrógeno con fines energéticos, básicamente debido a los problemas asociados a su toxicidad. Sin embargo, el uso de sistemas cada vez más eficiente en cuanto su almacenaje como el caso de aminas metálicas [42],

hace que la posibilidad del uso de amoníaco como transporte de hidrógeno sea cada vez más palpable. Una revisión reciente destaca el potencial del NH<sub>3</sub> para la obtención de H<sub>2</sub> en algunos segmentos o nichos de mercado. No obstante, para el soporte de una economía basada en el uso de hidrógeno obtenido a partir de la descomposición de amoníaco, hace evidente la necesidad de poder contar con catalizadores que sean lo suficientemente activos, duraderos y económicamente viables. En tal sentido este trabajo siente haber contribuido en tal medida, aportando por primera vez de acuerdo a la literatura mostrada hasta la fecha, resultados relacionados al uso de soporte estructurados como: monolitos cerámicos de cordierita, recubiertos de alúmina, nanofibras de carbono y nanofibras dopadas con nitrógeno, como soporte catalítico para la reacción de descomposición de amoníaco.

## 6.5 Conclusiones

En este capítulo hemos determinado mediante XPS que las funcionalidades nitrogenadas de tipo piridínicas, se ven claramente disminuidas tras la deposición de rutenio, con lo cual es posible confirmar lo expuestos por otros autores, que estos grupos actúan como sitios de anclaje del precursor metálico de rutenio. Adicionalmente, que la disminución de los centros piridínicos debido al incremento de la temperatura en la síntesis del soporte (N-CNF), causa un incremento en el tamaño medio de partícula.

Los resultados presentados en este capítulo, muestran la factibilidad del uso de nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF), como soporte de catalizadores de rutenio para ser usado para la producción de H<sub>2</sub> a partir de la descomposición catalítica de amoníaco.

El desempeño de los catalizadores de rutenio soportados en N-CNF, en la reacción de descomposición de amoníaco, no está sólo determinado por el tamaño de partícula (o dispersión), sino también por la interacción metal-soporte, en especial a las propiedades de transferencia electrónica establecidas entre el soporte y la partícula metálica depositada en él.

Debido a la interdependencia de las variables asociadas a la actividad del catalizador (tamaño partícula, concentración de grupos nitrogenados, basicidad, etc.), es difícil poder atribuir el desempeño del catalizador a una única propiedad. Sin embargo, debido a que la variación del tamaño de partícula es prácticamente despreciable, quizás es posible atribuir el mejor desempeño del catalizador Ru/N-CNFA50873, al mayor concentración de Ru<sup>0</sup>.

Mediante análisis por XPS, hemos podido establecer relación entre el contenido de funcionalidades nitrogenadas de tipo cuaternario (las cuales han sido mostradas como dopantes del sistema  $\pi$ , debido al electrón extra presente en este grupo funcional), con el porcentaje de rutenio metálico determinado en los sólidos luego de reacción, mostrando una adecuada correlación con la actividad medida en los sólidos. La incorporación de nitrógeno dentro de la estructura gráfica de la nanofibra, posiblemente actúa como promotor disminuyendo la energía de activación de la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno, el cual se ha demostrado que es el paso limitante en la reacción de descomposición de amoníaco.

La fusión de las ventajas del uso de soportes macroestructurados recubiertos de nanofibras de carbono como soporte catalítico, así como la posibilidad de modelar las propiedades finales del catalizador, mediante el control de los grupos funcionales nitrogenados, abre la posibilidad de realizar estudios fundamentales relacionados al efecto que tienen éstos, sobre la actividad catalítica de una reacción en particular.

## 6.6 Referencias

- [1] Uribe FA, Gottesfeld S, Zawodzinski TA. Effect of ammonia as potential fuel impurity on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(3):A293-A6.
- [2] Metkemeijer R, Achard P. Comparison of Ammonia and Methanol Applied Indirectly in A Hydrogen Fuel-Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1994;19(6):535-42.
- [3] L G, Jr. An ammonia energy vector for the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982;7(4):355-9.
- [4] Yin SF, Xu BQ, Zhou XP, Au CT. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis A-General*. 2004;277(1-2):1-9.
- [5] Guo S, Pan X, Gao H, Yang Z, Zhao J, Bao X. Probing the Electronic Effect of Carbon Nanotubes in Catalysis: NH<sub>3</sub> Synthesis with Ru Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal*. 2010;16(18):5379-84.
- [6] Boehm H-P. Catalytic Properties of Nitrogen-Containing Carbons. *Carbon Materials for Catalysis*: John Wiley & Sons, Inc. 2008, p. 219-65.
- [7] Hellgren N, Johansson MP, Broitman E, Hultman L, Sundgren J-E. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN<sub>x</sub> thin films by reactive magnetron sputtering. *Physical Review B*. 1999;59(7):5162.
- [8] Shao Y, Sui J, Yin G, Gao Y. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;79(1):89-99.
- [9] Glerup M, Castignolles M, Holzinger M, Hug G, Loiseau A, Bernier P. Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*. 2003(20).
- [10] Tang C, Bando Y, Golberg D, Xu F. Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide. *Carbon*. 2004;42(12-13):2625-33.
- [11] Duan X, Zhou J, Qian G, Li P, Zhou X, Chen D. Carbon Nanofiber-Supported Ru Catalysts for Hydrogen Evolution by Ammonia Decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. 2010;31(8):979-86.
- [12] Durgun E, Dag S, Bagci VMK, Gülseren O, Yildirim T, Ciraci S. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. *Physical Review B*. 2003;67(20):201401.
- [13] Zamudio A, Elías AL, Rodríguez-Manzo JA, López-Urías F, Rodríguez-Gattorno G, Lupo F, et al. Efficient Anchoring of Silver Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanotubes. *Small*. 2006;2(3):346-50.
- [14] Czerw R, Terrones M, Charlier JC, Blase X, Foley B, Kamalakaran R, et al. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2001;1(9):457-60.
- [15] Chen J, Zhu ZH, Wang S, Ma Q, Rudolph V, Lu GQ. Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(2):404-10.
- [16] Zheng W, Zhang J, Zhu B, Blume R, Zhang Y, Schlichte K, et al. Structure-function correlations for Ru/CNT in the catalytic decomposition of ammonia. *ChemSusChem*. 2010;3(2):226-30.
- [17] Jacobsen CJH, Dahl S, Hansen PL, Törnqvist E, Jensen L, Topsøe H, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;163(1-2):19-26.
- [18] García-García F, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Role of B<sub>5</sub>-Type Sites in Ru Catalysts used for the NH<sub>3</sub> Decomposition Reaction. *Topics in Catalysis*. 2009;52(6):758-64.

- [19] Song Z, Cai T, Hanson JC, Rodriguez JA, Hrbek J. Structure and Reactivity of Ru Nanoparticles Supported on Modified Graphite Surfaces: A Study of the Model Catalysts for Ammonia Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(27):8576-84.
- [20] Karim AM, Prasad V, Mpourmpakis G, Lonergan WW, Frenkel AI, Chen JG, et al. Correlating Particle Size and Shape of Supported Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with NH<sub>3</sub> Decomposition Activity. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(34):12230-9.
- [21] Zheng W, Zhang J, Xu H, Li W. NH<sub>3</sub> Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect. *Catalysis Letters*. 2007;119(3):311-8.
- [22] Okal J, Zawadzki M. Catalytic combustion of butane on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(1–2):22-32.
- [23] Hellgren N, Johansson MP, Broitman E, Hultman L, Sundgren J-E. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN<sub>x</sub> thin films by reactive magnetron sputtering. *Physical Review B*. 1999;59(7):5162-9.
- [24] Yin SF, Xu BQ, Ng CF, Au CT. Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen in ammonia decomposition. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2004;48(4):237-41.
- [25] Yin SF, Xu BQ, Wang SJ, Ng CF, Au CT. Magnesia–Carbon Nanotubes (MgO–CNTs) Nanocomposite: Novel Support of Ru Catalyst for the Generation of CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen from Ammonia. *Catalysis Letters*. 2004;96(3):113-6.
- [26] Yin SF, Xu BQ, Zhu WX, Ng CF, Zhou XP, Au CT. Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Catalysis Today*. 2004;93-95:27-38.
- [27] Yin SF, Zhang QH, Xu BQ, Zhu WX, Ng CF, Au CT. Investigation on the catalysis of CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*. 2004;224(2):384-96.
- [28] Djéga-Mariadassou G, Shin C-H, Bugli G. Tamaru's model for ammonia decomposition over titanium oxynitride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999;141(1-3):263-7.
- [29] Ertl G, Huber M. Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron. *Journal of Catalysis*. 1980;61(2):537-9.
- [30] Hashimoto K, Toukai N. Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-form zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000;161(1-2):171-8.
- [31] McCabe RW. Kinetics of ammonia decomposition on nickel. *Journal of Catalysis*. 1983;79(2):445-50.
- [32] Zhang J, Xu H, Li W. Kinetic study of NH<sub>3</sub> decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect. *Applied Catalysis A: General*. 2005;296(2):257-67.
- [33] Rossetti I, Pernicone N, Forni L. Graphitised carbon as support for Ru/C ammonia synthesis catalyst. *Catalysis Today*. 2005;102–103(0):219-24.
- [34] Campbell PS, Santini CC, Bayard F, Chauvin Y, Collière V, Podgoršek A, et al. Olefin hydrogenation by ruthenium nanoparticles in ionic liquid media: Does size matter? *Journal of Catalysis*. 2010;275(1):99-107.
- [35] Wang H, Gordon RG, Alvis R, Ulfing RM. Atomic Layer Deposition of Ruthenium Thin Films from an Amidinate Precursor. *Chemical Vapor Deposition*. 2009;15(10-12):312-9.
- [36] Dahl S, Logadottir A, Egeberg RC, Larsen JH, Chorkendorff I, Törnqvist E, et al. Role of steps in N<sub>2</sub> activation on Ru(0001). *Physical Review Letters*. 1999;83(9):1814-7.
- [37] Dahl S, Sehested J, Jacobsen CJH, Törnqvist E, Chorkendorff I. Surface science based microkinetic analysis of ammonia synthesis over ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000;192(2):391-9.
- [38] Dahl S, Törnqvist E, Chorkendorff I. Dissociative adsorption of N<sub>2</sub> on Ru(0001): A surface reaction totally dominated by steps. *Journal of Catalysis*. 2000;192(2):381-90.
- [39] Mortensen JJ, Hammer B, Nørskovi JK. A theoretical study of adsorbate–adsorbate interactions on Ru(0001). *Surface Science*. 1998;414(3):315-29.

- [40] Hansen TW, Hansen PL, Dahl S, Jacobsen CJH. Support Effect and Active Sites on Promoted Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis. *Catalysis Letters*. 2002;84(1):7-12.
- [41] García-García FR, Álvarez-Rodríguez J, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction. *Carbon*. 2010;48(1):267-76.
- [42] Klerke A, Christensen CH, Norskov JK, Vegge T. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*. 18(20):2304-10.

## 7. CAPÍTULO VII

---

### **Estudio Cinético de la reacción de descomposición catalítica de amoníaco en un reactor integral.**

La cinética de descomposición catalítica de amoníaco, ha sido estudiada sobre un catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuya síntesis y caracterización se muestra en el Capítulo III. El estudio cinético ha sido realizado en un reactor de lecho fijo, operado en forma integral a temperaturas entre 450 y 950 °C y presión atmosférica. La concentración de amoníaco se ha variado entre 5% y 100%; mientras que la concentración de hidrógeno desde 0% al 55%. De acuerdo a los resultados obtenidos, se ha podido constatar que la reacción está inhibida por el hidrógeno, incluso cuando no se co-alimenta hidrógeno al reactor. Los resultados obtenidos han sido ajustados a diferentes modelos cinéticos, basados en un mecanismo de reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood. Estos resultados se han comparado con modelos de carácter empírico derivados del modelo de Temkim-Pyzev. De esta comparación se ha deducido que las variaciones de los parámetros cinéticos presentados en la bibliografía, están causadas por las diferentes condiciones experimentales con las cuales han sido realizados los ensayos cinéticos, y no a un cambio en el mecanismo de reacción como ha sido sugerido habitualmente. La discriminación del modelo cinético que mejor representa los datos experimentales ha sido realizada mediante rigurosos criterios estadísticos de selección de modelos.



## 7.1 Introducción

En la actualidad las dificultades técnicas y propias del uso de hidrógeno como vector energético, relacionadas principalmente con el transporte y almacenamiento, entre otras, hacen que la puesta en escena de esta tecnología sea más lenta de lo previsto inicialmente [1]. Para mitigar los problemas relacionados al almacenamiento y transporte de H<sub>2</sub>, se han propuesto diversos sistemas químicos de almacenamiento, donde el NH<sub>3</sub> presenta considerables ventajas sobre otras tecnologías como el reformado de hidrocarburos ligeros o de alcoholes.

La descomposición de NH<sub>3</sub> es una reacción endotérmica ( $\Delta H_r = 45.9$  kJ/mol) y es catalizada por diversos metales como el Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Fe, entre otros. Esta reacción y el funcionamiento de los catalizadores, fueron estudiados originalmente con la finalidad de entender la reacción de síntesis, y más aún por razones fundamentales, por ser una de las primeras reacciones catalíticas estudiadas [2-3]. Thenard y cols. [4-5], describieron para esta reacción un patrón en la actividad de diferentes metales (Fe > Cu > Ag > Au > Pt) en momentos que la propia palabra “catálisis” no existía. Si se observa la actividad en la reacción de descomposición de amoníaco sobre metales puros, la reacción presenta una clásica curva tipo “Volcano” (figura 7.1, referencia [6-7]).

La curva tipo volcano, es reconocida por ser uno de los fenómenos universales de la catálisis heterogénea, el cual ofrece una guía importante cuando se desea desarrollar un nuevo catalizador o mejorar las propiedades catalíticas de alguno ya existente. La explicación usual de este comportamiento, puede referenciarse al principio de Sabatier, el cual dice que las especies químicas

reaccionan en un óptimo de estabilidad y en un máximo de reactividad, relacionados con la fuerza de la adsorción de las especies relevantes en el mecanismo de reacción.

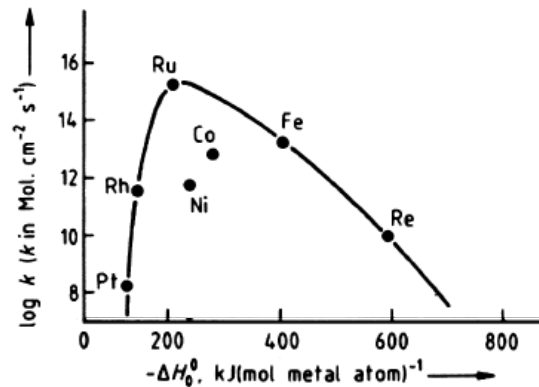


Figura 7.1: Velocidad de descomposición de amoníaco en diferentes metales puros en función de la entalpía de desorción del nitrógeno  $-\Delta H_0^0$ . (referencia [6-7]).

Con la finalidad de explicar la actividad mostrada por diferentes sólidos, numerosos mecanismos de reacción han sido sugeridos para la reacción de descomposición de amoníaco, muchos de los cuales están basados en condiciones experimentales que se alejan en gran medida de las condiciones necesarias para producir hidrógeno puro para alimentar una celda de combustible. No obstante, e independientemente del catalizador empleado, habitualmente se consideran como alternativas dos posibles etapas determinantes tanto en la reacción de síntesis como la de descomposición de amoníaco. Estas etapas son, la rotura del primer enlace  $\text{NH}_2\text{-H}$ , resultando en la formación de especies  $\text{NH}_2$  y  $\text{H}$  adsorbidas, o bien la recombinación de dos átomos de nitrógeno adsorbidos para formar  $\text{N}_2$  molecular.

Entre los primeros estudios encontrados en la bibliografía, destacan los realizados por Temkin y Pyzhev [8], principalmente relacionados con la síntesis

de amoníaco. Estos autores encontraron que la velocidad de reacción podía ser escrita de acuerdo a la siguiente expresión:

$$(r_{NH_3}) = k_1 \cdot \left( \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{3/2}}{p_{NH_3}} \right) - k_2 \cdot \left( \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right) \quad (7.1)$$

En la ecuación (7.1), el primer término está relacionado con la reacción de síntesis, mientras que el segundo con la reacción de descomposición de amoníaco. Por tanto, en condiciones alejadas del equilibrio, la cinética de descomposición de NH<sub>3</sub>, puede ser rescrita como:

$$(-r_{NH_3}) = k \cdot \left( \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right) = k \cdot \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^\alpha \quad (7.2)$$

Posteriormente, Tamaru [9], encontró que a bajas temperaturas y altas presiones parciales de hidrógeno, la reacción era inhibida por el hidrógeno. En estas condiciones, la velocidad de reacción podía ser escrita de acuerdo al mecanismo de Temkin-Pyzhev (7.2). Mientras que a altas temperaturas y baja presiones parciales de hidrógeno, la reacción era sólo dependiente de la presión parcial de amoníaco. En este caso, la velocidad de reacción es descrita por el mecanismo de Tamaru (7.3), [9-10].

$$(-r_{NH_3}) = k' \cdot p_{NH_3}^m \quad (7.3)$$

En las ecuaciones (7.2) y (7.3),  $\alpha$  y  $m$  toman valores comprendidos entre 0 y 1, y  $k$  y  $k'$  son las constantes cinéticas que dependen de la temperatura y siguen una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura.

Löffler y Schmidt [11-12], observaron que a bajas temperaturas (<500 °C para Pt y Ru) y baja presión parcial de amoníaco (< 1 Torr), la reacción era de orden

cero con respecto al amoníaco, mientras que a temperaturas superiores, la dependencia es de primer orden.

Ozaky, Taylor y Boudart [13], estudiaron la cinética de síntesis de amoníaco sobre catalizadores de hierro, variando la temperatura entre 218 y 302 °C, en un intervalo de presiones comprendido entre 0.3 y 1 atm. Estos autores determinaron que la etapa controlante de la reacción es la quimisorción del N<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, el cual estaba cubierto por grupos NH, y desarrollaron una ecuación de velocidad que combina el modelo de adsorción tipo Langmuir, con el tratamiento realizado por Temkin y Pyzhev. Las expresiones cinéticas propuestas fueron (expresiones tipo Langmuir-Temkin-Pyzhev):

- a) Cuando la superficie está recubierta principalmente por átomos de nitrógeno, la ecuación de Langmuir-Temkin-Pyzhev toma la siguiente forma:

$$(-r_{NH_3}) = \frac{k_1 \cdot (p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2})^2}{(1 + (K_1 p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}))^2}; \quad k_1 = k_1' \cdot K_1^2 \quad (7.4)$$

- b) Si la superficie es cubierta principalmente por grupos NH, la ecuación se transforma en:

$$(-r_{NH_3}) = \frac{k_2 \cdot (p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2})^2}{(1 + (K_2 p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}))^2} \quad (7.5)$$

$k_1'$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de la reacción y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de las reacciones 7.6 y 7.7, respectivamente:





A pesar de ser una de las reacciones catalíticas más estudiadas, todavía no existe un consenso general sobre cuál, o cuáles, son las etapas controlantes de la reacción, debido a que en la mayoría de los estudios previos, el tratamiento cinético es abordado desde dos condiciones muy particulares: baja temperatura y alta presión parcial de hidrógeno o alta temperatura y baja presión parcial de hidrógeno.

En la mayoría de casos, la reacción de descomposición de amoníaco ha sido estudiada en condiciones de baja presión parcial de NH<sub>3</sub> obteniendo conversiones entre 10-20%, con la finalidad de trabajar en condiciones de un reactor diferencial. Sin embargo, estas condiciones se encuentran muy alejadas a las requeridas para la producción masiva de hidrógeno, que son amoníaco puro en la alimentación, conversión completa y alta temperatura de operación. Chellappa y cols.[14], estudiaron la reacción de descomposición de amoníaco empleando condiciones necesarias para la alimentación de una celda de combustible, encontrando que la expresión de velocidad de la reacción de descomposición es de primer orden con respecto al amoníaco, en todo el intervalo de temperaturas y presiones estudiados (520-690°C y 50-780 torr), concluyendo que el hidrógeno no tenía efecto en la velocidad de reacción. Sin embargo, otros autores, han determinado que la reacción está inhibida por el hidrógeno, obteniendo diferentes valores del orden de reacción respecto del hidrógeno [15-16].

Estudios experimentales realizados por Tsai y cols. [17], determinaron que la etapa limitante de la reacción de descomposición de amoníaco sobre Ru, era dependiente de la temperatura, siendo la desorción asociativa de los átomos de

En el paso lento de la reacción para  $T < 650$  °C, mientras que a temperaturas superiores era la ruptura del enlace  $\text{NH}_2\text{-H}$ . Estos resultados también han sido sugeridos por otros autores a partir de cálculos de DFT [18].

Es sabido que los modelos basados en un análisis microcinético, por tener en cuenta todas las reacciones elementales de un proceso, además de no hacer suposiciones sobre cual, o cuáles, son las etapas controlante de la reacción, o intermediario más abundante, son capaces de describir mejor e identificar cambios en la etapa controlante, que las expresiones globales de velocidad [19]. Sin embargo, en la mayoría de los casos encontrados en la bibliografía, el análisis microcinético ha sido realizado para la reacción de síntesis de amoníaco, pero no para la reacción de descomposición.

Vlachos y cols. [20], aplicando un modelo microcinético junto con datos obtenidos a partir de cálculos DFT para la estimación de la interacción adsorbato-adsorbato (N-N), calcularon las energías de activación para la reacción de descomposición de amoníaco a partir de las reacciones de deshidrogenación sucesiva de la molécula de  $\text{NH}_3$ . Estos autores encontraron que, en ausencia de interacciones N-N, el intermediario más abundante de la reacción (*MARI*, por sus siglas en inglés) era nitrógeno atómico, mientras en presencia de estas interacciones, el hidrógeno era la especie dominante en la superficie del catalizador. Adicionalmente, estos autores determinaron que el paso determinante de la reacción era la ruptura del enlace  $\text{NH}_2\text{-H}$  y que la desorción del nitrógeno no desempeñaba un papel determinante.

Recientemente Appari y cols. [21], estudiaron mediante un análisis microcinético la descomposición de amoníaco sobre un catalizadores de Ni,

para la alimentación de una celda de combustible. Las energías de activación para todos los pasos o etapas elementales, fueron calculadas empleando el método UBI-QEP [22]. Los resultados encontrados por Appari, mostraron buena concordancia tanto con resultados previos obtenidos experimentalmente como con resultados obtenidos mediante cálculos “*ab-initio*” [23].

En la tabla 7.1 se resumen los valores de los parámetros cinéticos obtenidos por diferentes autores, que usan modelos microcinéticos para el estudio de la descomposición o síntesis de amoníaco.

Tabla 7.1: Datos cinéticos obtenidos por diferentes autores mediante cálculos microcinéticos.

Reacción	Dumesic y cols.[24] <sup>a</sup>		Datta y cols. [25] <sup>a</sup>		Appari y cols. [21] <sup>b</sup>	
	<i>Ea</i> (kJ/mol)	<i>A</i>	<i>Ea</i> (kJ/mol)	<i>A</i>	<i>Ea</i> (kJ/mol)	<i>A</i>
i) NH <sub>3</sub> + * ⇌ NH <sub>3</sub> *	-52,7	2,4 x10 <sup>-9</sup>	-39	5,0 x10 <sup>-5</sup>	-78,6	1,2 x10 <sup>-17</sup>
ii) NH <sub>3</sub> * + * ⇌ NH <sub>2</sub> * + H*	-46,9	2,5 x10 <sup>-1</sup>	-39	5,0 x10 <sup>-1</sup>	30,1	4,4 x10 <sup>-2</sup>
iii) NH <sub>2</sub> * + * ⇌ NH* + H*	-46,9	1,5	-36	1,0 x10 <sup>-1</sup>	0,8	7,3 x10 <sup>2</sup>
iv) NH* + * ⇌ N* + H*	-46,9	1,9	-58	5,0 x10 <sup>-3</sup>	-133,1	3,1
v) 2H* + * ⇌ H <sub>2</sub> + 2*	92	1,0 x10 <sup>6</sup>	94	4,2 x10 <sup>6</sup>	82,2	3,3 x10 <sup>21</sup>
vi) 2N* + * ⇌ N <sub>2</sub> + 2*	167,7	1,0 x10 <sup>6</sup>	126	2,5 x10 <sup>-1</sup>	210,8	4,4 x10 <sup>22</sup>

Las energías de activación, así como el valor del factor pre-exponencial (*A*) para cada reacción, han sido calculadas a partir de los datos para la reacción directa e inversa, respectivamente. Las unidades de los factores pre-exponenciales varían de acuerdo al autor. <sup>a</sup> Calculados para la reacción de síntesis de amoníaco en catalizadores de Fe; <sup>b</sup> Para la descomposición de NH<sub>3</sub> en catalizadores de Ni.

A partir de la tabla 7.1, se puede observar que los valores obtenidos de *Ea* para las diferentes etapas, mediante la aplicación de modelos microcinéticos por diferentes autores (Dumesic y Datta), empleando incluso la misma fase activa (Fe), difieren ligeramente entre sí. Estas divergencias muchas ocasiones son causadas debido a las diferencias experimentales con las cuales son llevados a

cabo los experimentos, e incluso los innumerables mínimos locales que la función de ajuste puede llegar a valer.

Recientemente Datta y cols. [25-26] utilizando una aproximación gráfica basada en la ley de Ohm, estudiaron la descomposición de amoníaco desde un punto de vista microcinético, determinando que la paso limitante efectivamente era la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno, y que la especie más abundante son los átomos de N adsorbidos en la superficie del catalizador.

En el presente capítulo, se presenta un estudio cinético de la reacción de descomposición de amoníaco llevado a cabo en un reactor de lecho fijo integral, empleando amoníaco puro y mezclas  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  en la alimentación del reactor. Se pretende determinar el posible efecto inhibitor del  $\text{H}_2$  y obtener una expresión cinética que sea válida para un amplio intervalo de condiciones de operación.

## 7.2 Experimental

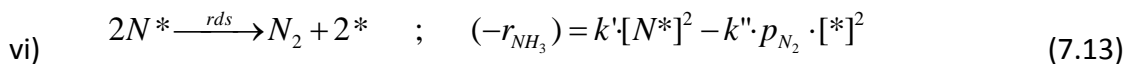
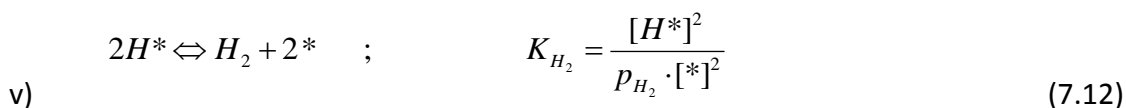
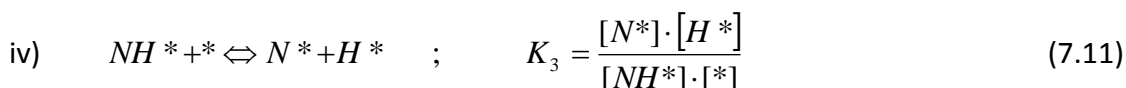
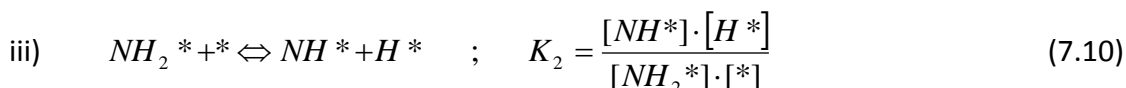
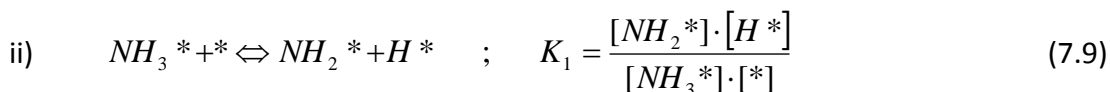
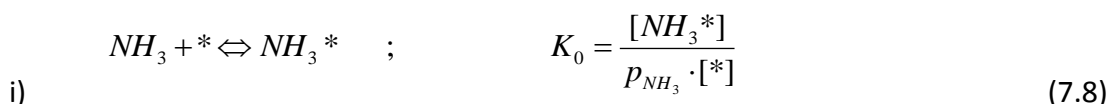
El catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  empleado para el estudio cinético en este capítulo, ha sido el mismo que el empleado en el **capítulo III**, el cual fue utilizado para el estudio del efecto de la configuración geométrica del catalizador en la actividad catalítica y denominado “Ni/Al/M-triturado”. La descomposición de amoníaco fue llevada a cabo en un reactor tubular de cuarzo, en forma de lecho fijo. Debido a las altas temperaturas usadas y elevadas conversiones, un total de 150 datos cinéticos fueron recogidos en un total de 13 experimentos, en un intervalo de presiones de amoníaco e hidrógeno comprendido entre 0,025-1,0 atm y 0,0-0,9 atm, respectivamente. La cantidad de catalizador empleada ha sido la misma en todos ensayos (0,3 g) y con un tamaño de partícula menor a



200 μm. Experimentos previos demostraron la ausencia de limitaciones difusionales bajo las condiciones experimentales empleadas en este estudio.

### 7.3 Modelo Cinético

La mayor parte de los artículos publicados bibliografía [15, 20, 27-29], consideran que el mecanismo de reacción incluye, en primer lugar, la quimisorción del amoníaco sobre la superficie del catalizador, seguido de la deshidrogenación consecutiva de la molécula de amoníaco y de la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno e hidrógeno. En estas condiciones el mecanismo puede ser descrito a partir de las siguientes expresiones:



En estas ecuaciones, los términos “\*” y “X\*” denotan respectivamente los sitios activo libres y la especie “X” adsorbida químicamente sobre la superficie de catalizador. En el desarrollo de las ecuaciones cinéticas, se considera que la etapa (vi) es la controlante del proceso y que las demás reacciones han alcanzado el equilibrio [14].

Por lo tanto, el balance de centros activos considerando todas las especies adsorbidas puede escribirse como:

$$[L] = [*] + [H^*] + [N^*] + [NH^*] + [NH_2^*] + [NH_3^*] \quad (7.14)$$

Siendo  $[L]$  concentración total de centros activos. A partir de las ecuaciones (7.8)-(7.12) y del balance de centros activos, ecuación (7.14), se obtiene que las fracciones de centros cubiertos por las diferentes especies presentes en la superficie del catalizador pueden calcularse como:

$$\theta_* = \frac{[*]}{[L]} = \frac{1}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)} \quad (7.15)$$

$$\theta_{NH_3^*} = \frac{[NH_3^*]}{[L]} = \frac{K_0 p_{NH_3}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)} \quad (7.16)$$

$$\theta_{NH_2^*} = \frac{[NH_2^*]}{[L]} = \frac{\frac{K_0 K_1 p_{NH_3}}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)} \quad (7.17)$$

$$\theta_{NH^*} = \frac{[NH^*]}{[L]} = \frac{\frac{K_0 K_1 K_2 p_{NH_3}}{K_{H_2} p_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)} \quad (7.18)$$

$$\theta_{N^*} = \frac{[N^*]}{[L]} = \frac{\frac{K_0 K_1 K_2 K_3 p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)} \quad (7.19)$$

La ecuación (7.19) puede reescribirse como:

$$\theta_{N^*} = \frac{[N^*]}{[L]} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_3} \left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_2} \left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_1} \left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_0 p_{NH_3}} \left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}\right)\right)\right)\right)\right)} \quad (7.20)$$

$$\theta_{H^*} = \frac{[H^*]}{[L]} = \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)} \quad (7.21)$$

Por otra parte, la velocidad de reacción, ecuación (7.13) expresada en función del grado de recubrimiento, puede ser expresada como:

$$(-r_{NH_3}) = k_0 \cdot \theta_{N^*}^2 - k_{-0} \cdot p_{N_2} \cdot \theta_{H^*}^2 \quad (7.22)$$

Siendo:

$$k_0 = k' \cdot [L]^2 \quad ; \quad k_{-0} = k'' \cdot [L]^2 \quad (7.23)$$

Sustituyendo las ecuaciones (7.15) y (7.19) la en la ecuación (7.22), queda que la expresión general de la velocidad descomposición de amoníaco es:

$$(-r_{NH_3}) = \frac{k_0 \cdot \frac{K_0^2 K_1^2 K_2^2 K_3^2}{K_{H_2}^3} \cdot \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \frac{p_{N_2} p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)^2} \quad (7.24)$$

En la anterior ecuación, el término  $K_{eq}$  corresponde a la constante de equilibrio global de la reacción, definida como:

$$K_{eq} = \frac{K_{NH_3}^2}{K_{N_2} \cdot K_{H_2}^3} = \left(\frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)_{eq} = \exp(-\Delta G/RT) \quad (7.25)$$

A partir de los datos de energía libre, entalpía de formación y de calor específico,[30], se deduce que la energía libre de formación varía con la temperatura como:

$$\Delta G(J / mol) = 194570,325 - 191,485 \cdot T - 0,03783 \cdot T^2 + 1,0231 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (7.26)$$

En la ecuación 7.25  $K_{N_2}$  es la constante de adsorción de nitrógeno definida como:

$$K_{N_2} = \frac{k'}{k''} = \frac{[N^*]^2}{p_{N_2} \cdot [^*]^2} \quad (7.27)$$

Por otra parte, y de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff, las constantes de adsorción varían con la temperatura según:

$$K_0 = K'_0 \cdot \exp(Q_0/RT) \quad (7.28a)$$

$$K_1 = K'_1 \cdot \exp(Q_1/RT) \quad (7.28b)$$

$$K_2 = K'_2 \cdot \exp(Q_2/RT) \quad (7.28c)$$

$$K_3 = K'_3 \cdot \exp(Q_3/RT) \quad (7.28d)$$

$$K_{H_2} = K'_{H_2} \cdot \exp(Q_{H_2}/RT) \quad (7.28e)$$

En todas estas expresiones se cumple que:

$$\begin{aligned} Q_i &= -(\Delta H_{ads})_i \\ K_i &= \exp(\Delta S_{ads_i}/R) \end{aligned} \quad (7.29)$$

Donde  $\Delta H_{ads}$  y  $\Delta S_{ads}$  son las entalpías y entropías de adsorción de cada una de las especies. Además, la constante cinética sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k_0 = k_{0_0} \cdot \exp(-E_1/RT) \quad ; \quad k_{0_0} = k'_0 \cdot [L]^2 \quad (7.30)$$

Dado que en las condiciones de operación se cumple que la reacción está lejos del equilibrio, i.e.  $p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3 / (K_{eq} p_{NH_3}^2) \cong 0$ , la ecuación cinética (7.24) se simplifica a:

$$(-r_{NH_3}) = k_0 \theta_{N^*}^2 = \frac{k_0 \frac{K_0^2 K_1^2 K_2^2 K_3^2}{K_{H_2}^3} \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} \left(1 + \frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \left(1 + \frac{K_3}{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}\right)\right)\right)\right)^2} \quad (7.31a)$$

Esta expresión puede describirse como:

$$(-r_{NH_3}) = k_0 \theta_{N^*}^2 = \frac{k_0 \frac{K_0^2 K_1^2 K_2^2 K_3^2}{K_{H_2}^3} \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_0 p_{NH_3} + \frac{K_1 K_0 p_{NH_3}}{K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_2 K_1 K_0 p_{NH_3}}{K_{H_2} p_{H_2}} + \frac{K_3 K_2 K_1 K_0 p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}}\right)^2} \quad (7.31b)$$

La ecuación (7.31b) puede describirse como:

$$(-r_{NH_3}) = \frac{k_0}{\left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_3} \left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_2} \left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_1} \left(1 + \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{K_0 p_{NH_3}} \left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}\right)\right)\right)\right)\right)^2} \quad (7.31c)$$

A partir de esta expresión general se han planteado dos casos particulares:

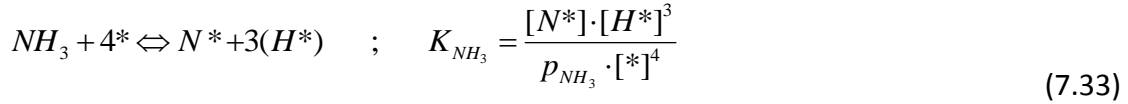
- i) Mecanismo simplificado. "Caso 1" La superficie del catalizador está cubierta principalmente especies  $N^*$  y  $H^*$ , adsorbidas, de manera que se cumple que:

$$[*] + [H^*] + [N^*] \gg [NH^*] + [NH_2^*] + [NH_3^*]$$

En este caso el balance de centros activos puede escribirse como:

$$[L] = [*] + [H^*] + [N^*] \quad (7.32)$$

Esta suposición implica que los equilibrios de adsorción de las reacciones (i-iv), pueden escribirse como una sola etapa:



Donde la constante  $K_{NH_3}$  viene dada por:

$$K_{NH_3} = K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (7.34)$$

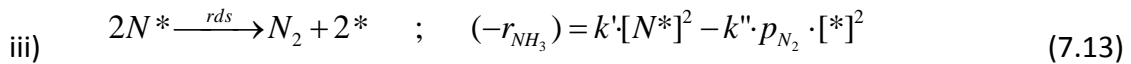
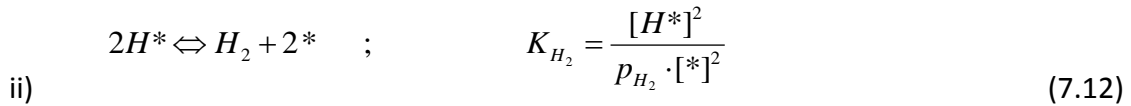
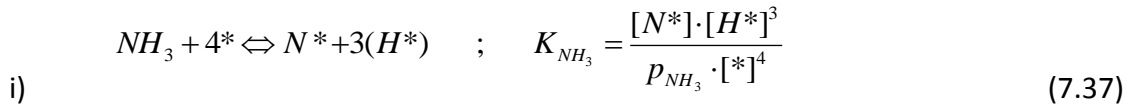
Esta constante varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

$$K_{NH_3} = K'_{NH_3} \cdot \exp(Q_{NH_3}/RT) \quad (7.35)$$

Siendo:

$$\begin{aligned} K'_{NH_3} &= K'_0 \cdot K'_1 \cdot K'_2 \cdot K'_3 \\ Q_{NH_3} &= Q_0 + Q_1 + Q_2 + Q_3 \end{aligned} \quad (7.36)$$

En esta situación el mecanismo de reacción correspondiente al "Caso 1" puede escribirse como:



A partir del balance de centros activos, de la ecuación (7.32), se cumple que:

$$K_0 P_{NH_3} + \frac{K_0 K_1}{K_{H_2}^{1/2}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_0 K_1 K_2}{K_{H_2}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}} \ll 1$$

En este caso el grado de cubrimiento de cada especie  $[*]$ ,  $[H^*]$  y  $[N^*]$ , depende de la presión parcial de los productos y de los reactantes según las siguientes expresiones [31]:

$$\theta_* = \frac{[*]}{[L]} = \frac{1}{\left( 1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + \frac{K_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2}} \cdot \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right)} \quad (7.38)$$

$$\theta_{H^*} = \frac{[H^*]}{[L]} = \frac{\sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}\right)} \quad (7.39)$$

$$\theta_{N^*} = \frac{[N^*]}{[L]} = 1 - \theta_* - \theta_{H^*} = \frac{\frac{K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}\right)} \quad (7.40)$$

Finalmente, queda que la velocidad de reacción para el “Caso 1” es:

$$(-r_{NH_3}) = \frac{k_1 \cdot \frac{K_{NH_3}^2 \cdot p_{NH_3}^2}{K_{H_2}^3 \cdot p_{H_2}^3} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}\right)^2} \quad ; \quad k_1 = k' [L]^2 \quad (7.41)$$

Recordando que bajo las condiciones de operación empleadas, se cumple que

la reacción está lejos del equilibrio, i.e.  $p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3 / (K_{eq} p_{NH_3}^2) \cong 0$  la anterior

expresión se simplifica a:

$$(-r_{NH_3}) = k_2 \cdot \theta_{N^*}^2 = \frac{k_1 \cdot \frac{K_{NH_3}^2 \cdot p_{NH_3}^2}{K_{H_2}^3 \cdot p_{H_2}^3}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}\right)^2} \quad (7.42)$$

La constante cinética para este caso es:

$$k_1 = k' [L]^2 = k_{1_0} \cdot \exp(-E_1/RT) \quad (7.43)$$

- ii) Mecanismo simplificado. “Caso 2”: En este segundo caso, se asume que la superficie está cubierta mayoritariamente por especies N\*, cumpliéndose que:

$$[*] + [N^*] \gg [H^*] + [NH^*] + [NH_2^*] + [NH_3^*] \quad (7.44a)$$

Por tanto, el balance de centros activos puede escribirse ahora como:

$$[L] = [*] + [N^*] \quad (4.44b)$$

Lo que implica que en estas condiciones, las reacciones (i-v), ecuaciones (7.8)-(7.12) pueden expresarse de forma global como:

$$NH_3 + * \Leftrightarrow N^* + \frac{3}{2} H_2 \quad ; \quad K_T = \frac{p_{H_2}^{3/2} \cdot [N^*]}{p_{NH_3} \cdot [*]} \quad (7.45)$$

Donde  $K_T$  es viene dado por:

$$K_T = K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 / K_{H^2}^{3/2} = K_{NH_3} / K_{H^2}^{3/2} \quad (7.46)$$

Esta ecuación varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

$$K_T = K'_T \cdot \exp(Q_T / RT) \quad (7.47)$$

$$K'_T = K'_{NH_3} / (K'_{H_2})^{3/2} \quad ; \quad Q_T = Q_{NH_3} - \frac{3}{2} Q_{H_2} \quad (7.48)$$

Para este "Caso 2", el mecanismo simplificado de reacción puede escribirse como:

$$i) \quad NH_3 + * \Leftrightarrow N^* + \frac{3}{2} H_2 \quad ; \quad K_T = \frac{p_{H_2}^{3/2} \cdot [N^*]}{p_{NH_3} \cdot [*]} \quad (7.49)$$

$$ii) \quad 2N^* \xrightarrow{rds} N_2 + 2* \quad ; \quad (-r_{NH_3}) = k' [N^*]^2 - k'' \cdot p_{N_2} \cdot [*]^2 \quad (7.13)$$

Según el balance de centros activos, en este caso se cumple que

$\sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} \ll 1$ , por tanto, las fracciones de centros libres y de centros cubiertos

por N\* pueden escribirse como:



$$\theta_* = \frac{[*]}{[L]} = \frac{1}{\left(1 + K_T \cdot \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = \frac{P_{H_2}^{3/2}}{(P_{H_2}^{3/2} + K_T \cdot P_{NH_3})} \quad (7.49)$$

$$\theta_{N^*} = 1 - \theta_* = \frac{[N^*]}{[L]} = \frac{K_T \cdot P_{NH_3}}{(P_{H_2}^{3/2} + K_T \cdot P_{NH_3})} \quad (7.50)$$

Sustituyendo las ecuaciones (7.49) y (7.50) en la ecuación de velocidad (7.13), queda que la velocidad de reacción para el “Caso 2” es:

$$(-r_{NH_3}) = \frac{k \cdot K_T^2 \cdot \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}\right)}{\left(1 + K_T \cdot \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)^2} \quad (7.51)$$

Similar al caso anterior, queda que de acuerdo a las condiciones de operación empleadas, se cumple que  $P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3 / (K_{eq} P_{NH_3}^2) \cong 0$ , por tanto,

$$(-r_{NH_3}) = k_2 \cdot \theta_{N^*}^2 \cdot \frac{k_2 \cdot K_T^2 \cdot \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}}{\left(1 + K_T \cdot \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)^2} = \frac{k_2 \cdot K_T^2 \cdot P_{NH_3}^2}{(P_{H_2}^{3/2} + K_T \cdot P_{NH_3})^2} \quad (7.52)$$

Donde la constante cinética para este caso viene dada por:

$$k_2 = k_{2_0} \cdot \exp(-E_2/RT) \quad (7.53)$$

A partir de las ecuaciones anteriores puede deducirse que el “Caso 2” es un caso particular del “Caso 1” siempre que se cumple que  $\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \ll 1$ . Esto implica que en el “Caso 2” la fracción de centros activos cubiertos por H\*, es despreciable frente a la fracción de superficie cubierta por especies N\*.

La expresión de velocidad (7.52) es equivalente a la expresión propuesta por Djéga-Mariadassou [32], para la descomposición de amoníaco sobre oxinitruros de titanio, previamente propuesta por Ozaki y cols. [13].

De acuerdo a Tsai y cols. [17], la presencia de hidrógeno puede influenciar la velocidad de descomposición de amoníaco a causa de dos factores: (i) el hidrógeno puede reaccionar con las especies intermediarias de la descomposición, produciendo su re-hidrogenación; y (ii) puede actuar bloqueando los sitios activos los cuales son necesarios para la adsorción de amoníaco. Apelbaum y Temkin [33], determinaron que el incremento de la presión de hidrógeno, conllevaba a una disminución del grado de recubrimiento de la superficie de especies de nitrógeno ( $\text{N}^*$ ), lo cual es consistente tanto con la reacción de re-hidrogenación, como un mecanismo de bloqueo de sitios activos.

De acuerdo a la ecuación General presentada anteriormente (7.31c), o a las ecuaciones de velocidad para los casos 1 y 2, ecuaciones (7.42) y (7.52), el efecto inhibitor del  $\text{H}_2$  no es debido al desplazamiento del equilibrio global de la reacción, puesto que hemos despreciado el término de reversibilidad del equilibrio. No obstante, el término relacionado a la presión parcial de hidrógeno que aparece en el denominador tanto para la ecuación de velocidad del "Caso 1", como del "Caso 2", surgen de la consideración de las constantes de equilibrios de formación de las especies intermediarias ( $\text{NH}_2^*$ ,  $\text{NH}^*$ ,  $\text{N}^*$  y  $\text{H}^*$ , ecuaciones 7.9-7.12). Por tanto, se deduce a partir de éstas, que cuanto mayor es la presión parcial de  $\text{H}_2$ , menor es la fracción de centros cubiertos por  $\text{N}^*$ . Debido a que la velocidad de reacción depende de la concentración de  $[\text{N}^*]$  al cuadrado, ecuación (7.13), la disminución de éste término, causara un descenso drástico en la velocidad de descomposición de amoníaco. En definitiva el efecto inhibitor del  $\text{H}_2$  es doble, por una parte compite con el resto

de especies por los centros activos de la superficie, y por otra, contribuye a la re-hidrogenación de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Un modelo cinético alternativo, es el modelo potencial, el cual es una simplificación del modelo propuesto por Temkin-Pyzhev [8]:

$$(-r_{NH_3}) = k \cdot \left( \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right) = k \cdot \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^\alpha \quad (7.2)$$

En este caso, la expresión de la velocidad de reacción de descomposición de amoníaco, queda como:

$$(-r_{NH_3}) = k \cdot p_{NH_3}^\alpha \cdot p_{H_2}^\beta \quad (7.54)$$

Donde k es la constante cinética de la reacción y sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (7.55)$$

La ecuación 7.54 puede linealizar como:

$$\ln(-r_{NH_3}) = \ln(k) + \alpha \cdot \ln(p_{NH_3}) + \beta \cdot \ln(p_{H_2}) \quad (7.56)$$

A partir de esta expresión, tanto alfa (α), como beta (β), puede obtenerse a partir de las denominadas derivadas logarítmicas [34].

$$\alpha = \frac{d(\ln(-r_{NH_3}))}{d(\ln(p_{NH_3}))} = \frac{d(-r_{NH_3})}{d(p_{NH_3})} \cdot \frac{p_{NH_3}}{(-r_{NH_3})} \quad ; \quad p_{H_2}=cte. \quad (7.57)$$

$$\beta = \frac{d(\ln(-r_{NH_3}))}{d(\ln(p_{H_2}))} = \frac{d(-r_{NH_3})}{d(p_{H_2})} \cdot \frac{p_{H_2}}{(-r_{NH_3})} \quad ; \quad p_{NH_3}=cte. \quad (7.58)$$

Por otra parte, la energía de activación aparente de la reacción puede obtenerse como [34]:

$$E_a = -\frac{d(\ln(-r_{NH_3}))}{d(VT)} = \frac{d(-r_{NH_3})}{d(VT)} \cdot \frac{1}{(-r_{NH_3})} \quad (7.59)$$

Donde VT es una variable auxiliar calculada a partir de la temperatura media de operación:

$$VT = \frac{(T_m - T)}{R \cdot T_m \cdot T} \quad ; \quad T_m = \sum_{i=1}^{i=n} T_{i\text{exp}} / n \quad (7.60)$$

$T_m$  es la temperatura de reparametrización y se elige como la media aritmética del intervalo de temperaturas estudiado en cada experimento.

Por tanto, los valores de los órdenes cinéticos,  $\alpha$  y  $\beta$ , pueden ser expresados en función de las condiciones de operación como:

Caso 1:

$$\alpha = \frac{2 \cdot \left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2}} \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right)} = 2 \cdot (\theta_* + \theta_{H_*}) = 2 \cdot (1 - \theta_{N_*}) \quad (7.61)$$

$$\beta = -\frac{3 \cdot \left(1 + \frac{4}{3} \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2}} \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right)} = -(3 \cdot \theta_* + 4 \cdot \theta_{H_*}) = \theta_* - 4 \cdot (1 - \theta_{N_*}) \quad (7.62)$$

En definitiva, estas expresiones indican que los órdenes de reacción no son constantes, sino que dependen del grado de recubrimiento, es decir de las condiciones de operación.

Para el “Caso 1”, se cumple que el cociente de los órdenes de reacción varia con la  $p_{H_2}$  y con la temperatura según la siguiente expresión:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{2 \cdot (1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}})}{3 \cdot \left(1 + \frac{4}{3} \cdot \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}\right)} \quad (7.63)$$

De la misma forma que para  $\alpha$  y  $\beta$ , y de acuerdo a la ecuación (7.59) queda que la energía de activación aparente para el “Caso 1” es:

$$(E_1)_{ap} = E_1 + \frac{2 \cdot (Q_A + Q_B \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}})}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3} p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}}\right)} \quad (7.64)$$

Los términos en la ecuación (7.64) puede ser interpretado como la energía de activación de la etapa limitante, más un término asociado a los calores de adsorción de las etapas o especies intermediarias. La ecuación (7.64) al igual que  $\alpha$  y  $\beta$ , puede expresarse en términos del grado de recubrimiento, obteniéndose que:

$$(E_1)_{ap} = E_1 + 2 \cdot (Q_A \cdot \theta_* + Q_B \cdot \theta_{H^*}) = E_1 + \frac{1}{2} (Q_{H_2} \cdot (6 \cdot \theta_* + \theta_{H^*}) - Q_{NH_3} \cdot (4 \cdot \theta_* + \theta_{H^*})) \quad (7.65)$$

A partir de la ecuación (7.65) se deduce que la energía de activación no es constante y que depende del grado de recubrimiento, es decir, de las condiciones de reacción, donde  $Q_A$  y  $Q_B$ , son:

$$Q_A = \frac{3}{2} \cdot Q_{H_2} - Q_{NH_3} = -Q_T \quad ; \quad Q_B = 2 \cdot Q_{H_2} - Q_{NH_3} = \frac{1}{2} \cdot Q_{H_2} - Q_T \quad (7.66)$$

Caso 2:

De igual forma que para el “Caso 1”, se obtiene que  $\alpha$  y  $\beta$  y la energía de activación aparente vienen dadas por:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = 2 \cdot \theta_* = 2 \cdot (1 - \theta_{N^*}) \\ \beta &= -\frac{3}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = -3 \cdot \theta_* = 3 \cdot (1 - \theta_{N^*}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} = -\frac{2}{3} \quad (7.67)$$

$$(E_2)_{ap} = E_2 - \frac{2Q_T}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = E_2 - \frac{2 \cdot Q_{NH_3} - 3 \cdot Q_{H_2}}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} \quad (7.68)$$

$$Q_T = Q_{NH_3} - \frac{3}{2} \cdot Q_{H_2} \quad (7.69)$$

$$(E_2)_{ap} = E_2 - 2 \cdot Q_T \cdot \theta_* = E_2 - 2 \cdot Q_T \cdot (1 - \theta_{N^*}) \quad (7.70)$$

### Caso General:

Para el caso "General", la variación del orden de reacción ( $\alpha$ ), respecto a la presión de amoníaco es:

$$\alpha = \frac{2K_{H_2}^2 \cdot P_{H_2}^2 \cdot \left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}\right)}{\left(K_0 K_1 K_2 K_3 \cdot P_{NH_3} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \cdot K_0 K_1 K_2 \cdot P_{NH_3} + K_{H_2} P_{H_2} K_0 K_1 P_{NH_3} + (K_{H_2} P_{H_2})^{3/2} + K_{H_2}^2 \cdot P_{H_2}^2 + (K_{H_2} P_{H_2})^{5/2}\right)} \quad (7.71)$$

Mientras que la variación del orden respecto a la presión de hidrógeno ( $\beta$ ) queda:

$$\beta = -\frac{\sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} \cdot \left(K_0 K_1 K_2 \cdot P_{NH_3} + 2 \cdot \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} K_0 K_1 \cdot P_{NH_3} + 3 K_{H_2} \cdot P_{H_2} K_0 \cdot P_{NH_3} + 4 (K_{H_2} P_{H_2})^{3/2} + 5 K_{H_2}^2 \cdot P_{H_2}^2\right)}{\left(K_0 K_1 K_2 K_3 \cdot P_{NH_3} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \cdot K_0 K_1 K_2 \cdot P_{NH_3} + K_{H_2} P_{H_2} K_0 K_1 P_{NH_3} + (K_{H_2} P_{H_2})^{3/2} + K_{H_2}^2 \cdot P_{H_2}^2 + (K_{H_2} P_{H_2})^{5/2}\right)} \quad (7.72)$$

## 7.4 Estimación de parámetros y discriminación de modelos.

Los parámetros cinéticos se calcularon mediante el ajuste de los datos experimentales mediante regresión no lineal utilizando el algoritmo de

Marquardt, acoplado a una subrutina de Runge-Kutta-Fehlberg de cuarto orden para la resolución del balance de materia del reactor:

$$\frac{dX_{NH_3}}{dW} = \frac{(-r_{NH_3})}{F_{NH_{30}}} \Leftrightarrow (-r_{NH_3}) = \frac{dX_{NH_3} \cdot F_{NH_{30}}}{dW} \quad (7.71)$$

La función objetivo usada para la estimación de los parámetros cinéticos ha sido:

$$F.O = \min \sum_{i=1}^N (x_{NH_3,exp} - x_{NH_3,cal})^2 \quad (7.72)$$

Donde  $X_{NH_3,exp}$  y  $X_{NH_3,cal}$ , son las conversiones experimentales y calculadas con cada uno de los casos estudiados. La selección del modelo cinético que representa más apropiadamente los datos experimentales ha sido realizada mediante diferentes criterios estadísticos de comparación de modelos (ver tabla 7.2).

Tabla 7.2: Parámetros estadísticos comúnmente empleados para la determinación de la confiabilidad del modelo de ajuste cinético.

Parámetro estadístico	Ecuación	Interpretación
Sumatoria Residuos Cuadrado	$SRC = \sum_{i=1}^{i=n} (X_{exp} - X_{calc})^2$	Variación de las observaciones con respecto al valor estimado.
Sumatoria Residuos Totales	$SRT = \sum_{i=1}^{i=n} (X_{exp} - X_m)^2$	Variación o dispersión de las observaciones de la variable dependiente con respecto a su media.
Criterio de Selección de Modelo	$CSM = Ln\left(\frac{SRT}{SRC}\right) - \left(\frac{2 \cdot p}{n}\right)$	Este parámetros periten discriminar entre diferentes modelos cinéticos, el más significativo estadísticamente, será aquel que de un mayor valor de CSM.

$n$  son el numero de datos experimentales;  $p$  son los parámetros,  $X_m$  es la media aritmética de los datos experimentales.

## 7.5 Resultados y Discusión

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos de los ajustes de los datos experimentales, empleando los distintos modelos cinéticos deducidos en la sección anterior. La discusión de los mismos será abordada desde el modelo cinético menos complejo modelo “potencial”, (ecuación 7.54), posteriormente el modelo denominado “Caso 2” (ecuación 7.52), a continuación el modelo “Caso 1” (ecuación 7.42) y finalmente el modelo “General” (ecuación 7.31c), que considera todas las especies superficiales producto de la deshidrogenación del amoníaco, hasta la desorción de los átomos de nitrógeno.

### 7.5.1 Modelo cinético Potencial

Distintos autores [35-39], han expuesto que los valores obtenidos para  $\alpha$  y  $\beta$ , no concuerda con el modelo empírico desarrollado por Temkin-Pyzhev, según el cual la relación  $-\beta/\alpha$  debería ser  $3/2$ . Esta falta de coincidencia se ha atribuido a una menor o mayor dependencia de la presión parcial de hidrógeno, llegando incluso a proponer dos ecuaciones cinéticas, una para bajas presiones de hidrógeno y otra para elevadas presiones parciales de hidrógeno. Sin embargo Stoltze y cols. [40], demostraron que los órdenes de reacción no son constantes, sino que dependen del grado de recubrimiento, que a su vez son dependiente de las condiciones experimentales. En tal sentido, Stoltze expone que tal cambio en la etapa limitante no existe, sino es producto de un fallo de los modelos cinéticos convencionales al no tener en cuenta el elevado grado de recubrimiento de  $H^*$  ( $\theta_{H^*}$ ). Sin embargo, otros autores [41], han estimado que en la reacción de descomposición de amoníaco, el hidrógeno no



inhibe la reacción incluso a elevadas conversiones empleando amoníaco puro en la alimentación, permitiendo ajustar los datos experimentales adecuadamente mediante un modelo potencial. Esto demuestra que en la actualidad no existe un consenso general sobre el mecanismo, ni sobre el efecto del hidrógeno en la reacción descomposición de amoníaco.

La figura 7.2.a-b, muestra los resultados de conversión experimental de amoníaco medida a la salida del reactor, para cuatro alimentaciones diferentes de  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , y las conversiones calculadas mediante la aplicación del modelo de ajuste potencial (7.54). Puede observarse que, el modelo potencial describe razonablemente la evolución de la conversión de amoníaco con la temperatura de operación para las distintas relaciones  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  utilizadas. En el apartado de anexos de este capítulo se muestran los ajustes obtenidos de los 13 experimentos realizados a diferentes relaciones  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ .

A partir de las figuras 7.2.a-b, se puede observar que la descomposición de amoníaco es fuertemente inhibida por el hidrógeno. La incorporación de éste en la alimentación, desplaza la curva de conversión, hacia valores mayores de temperatura. Es generalmente aceptado que la inhibición del hidrógeno en la reacción de descomposición de amoníaco, es solo producida a baja temperaturas, i.e. a  $T < 500 \text{ K}$  [16]. Sin embargo, nuestros resultados experimentales indican claramente que el efecto inhibidor ocurre también a altas temperaturas. Una posible explicación puede ser las diferencias en las condiciones experimentales, ya que en este trabajo, Egawa emplea condiciones de ultra alto vacío, las cuales no puedan ser extrapoladas a condiciones de presión atmosférica. Recientes estudios realizados por Vlachos y cols.[42], empleando condiciones experimentales similares a las llevadas a

cabo en este trabajo, mostraron que la velocidad de reacción estaba retardada en todo el intervalo de temperatura estudiado 623-723 K.

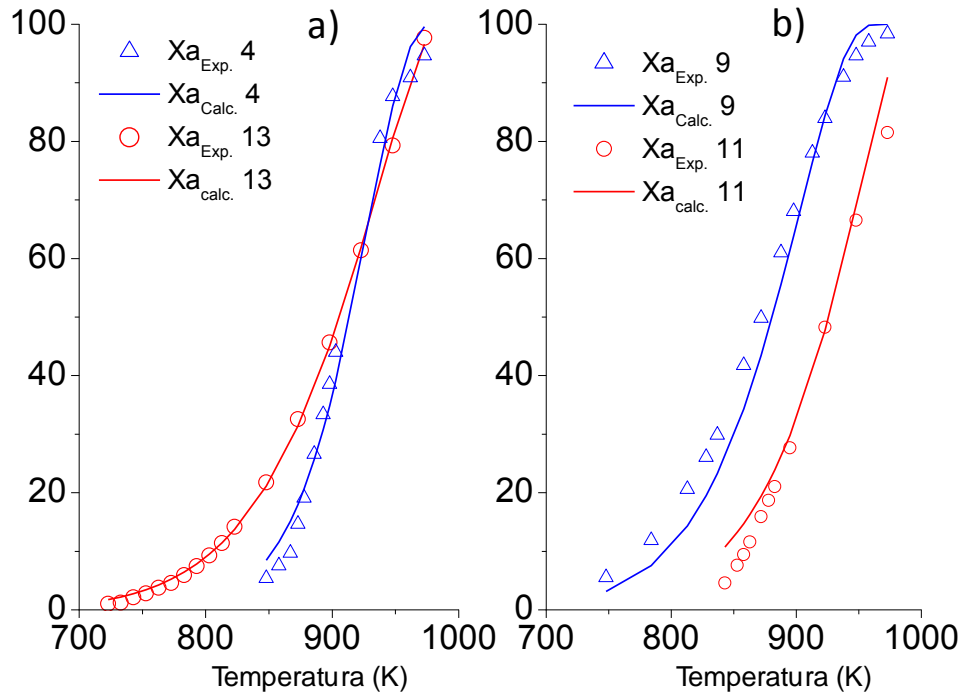


Figura 7.2: Evolución de la conversión de amoníaco con la temperatura empleando diferentes relaciones  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  en la alimentación. (a) Rojo:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=1/0$ ; Azul:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=0.233/0.767$ ; (b) Rojo:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=0.737/0.263$ ; Azul:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=0.515/0$ . Los símbolos representan la conversión experimental y las líneas las calculadas con el modelo potencial.

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales mediante el modelo potencial son mostrados en la tabla 7.3. Se puede observar, que el valor obtenido para la energía de activación aparente ( $E_a$ , 202,4 kJ/mol), es encuentra dentro del rango de las energías reportadas para la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno (125-210 kJ/mol), lo mismo con el factor pre-exponencial, el cual es ligeramente inferior al obtenido por otros investigadores [41, 43].

Tabla 7.3: Parámetros cinéticos determinados mediante el modelo de ajuste potencial.

Parámetro	Valor	Error Est.	%Variación	± I.C	L.I	L.S
$k_0$ (mol/g·s)	$1,5 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-6}$	6,3	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$
$(Ea)_{ap}$ (kJ/mol)	202,4	3,76	1,8	7,4	194,9	209,8
$\alpha$	0,72	0,02	2,3	0,03	0,69	0,75
$\beta$	-0,62	0,03	-5,74	0,07	-0,70	-0,55
$-\beta/\alpha$	0,85	--	--	--	--	--

I.C, L.I y L.S, son el intervalo de confianza, límite inferior y superior respectivamente.

Aunque se ha realizado pocos estudios cinéticos con catalizadores de níquel, estos resultados se muestran en concordancia con los publicados por Logan y Kemball [44] en películas de níquel, empleando mezclas de NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>. Estos autores, concluyeron que el paso lento de la reacción estaba determinado por la desorción de los átomos de nitrógeno y que la misma ocurre con una energía de activación de 180 kJ/mol. Por otra parte, Kunsman [45] observó que el efecto “inhibidor del hidrógeno”, variaba con la temperatura, siendo bajo a altas temperaturas (84 kJ/mol), pero mayor a medida que disminuye la temperatura (210 kJ/mol). Nótese, que la energía de activación calculada mediante el modelo potencial, se encuentra entre las obtenidas por Kemball o Kunsman, en condiciones de fuerte inhibición por hidrógeno. De igual manera, los valores obtenidos tanto para alfa como para beta, se encuentran entre los comúnmente hallados en la bibliografía.

Bradford [15], determinó que la variación de alfa era prácticamente despreciable, obteniendo un valor de 0,75 a 673 K, y 0,69 a 663 K, el cual es muy próximo al calculado en esta trabajo (0,72). No obstante, se observan notables divergencias al comparar beta, cuyo valor (-0,62), es considerablemente inferior al calculado por Bradford [15] (-2,0 y -1,6), o al obtenido por Love and Emmett (-0,85). Zhang y cols. [46], por su parte

estimaron una variación de alfa entre 0,31 y 0,48, mientras que para beta entre -0,47 y -0,72, para diferentes catalizadores de níquel.

La ecuación de velocidad para la reacción de descomposición de amoníaco calculada a partir del modelo potencial, puede expresarse de la siguiente forma:

$$(-r_{NH_3}) = 2,49 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{202400}{RT}\right) \cdot \left(\frac{P_{NH_3}^{0,72}}{P_{H_2}^{0,62}}\right) \quad (7.73)$$

En la mayoría de los casos encontrados en la bibliografía, el efecto inhibitor es únicamente observado cuando se alimenta hidrógeno junto con el amoníaco, principalmente a elevadas presiones parciales de hidrógeno y baja temperatura [14-15]. Chellappa [41], a pesar de usar elevadas conversiones de amoníaco en su estudio cinético y temperaturas de reacción entre 520-660 °C, concluye que la reacción es de primer orden con respecto al amoníaco y que no existe efecto inhibitor del hidrógeno por lo menos a temperaturas superiores a 833 K (560 °C). Sin embargo, observó que cuando los datos (ente 520-560 °C) eran ajustados individualmente, estos mostraban un comportamiento similar a la ecuación de velocidad de Temkin, obteniendo los valores de 0,67 y -1,0 para  $\alpha$  y  $\beta$ , respetivamente. Estas diferencias, fueron atribuidas por los autores, a que posiblemente la reacción de descomposición de amoníaco era gobernada por más de una etapa limitante.

No obstante, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante el ajuste de los datos a través del modelo potencial, se puede observar que el parámetro  $-\beta/\alpha$  calculado (0,89), es inferior al propuesto por Temkin (3/2) [8], o al por Ozaki (1) [13], indicando así una menor influencia de la presión de hidrógeno que la

predicha por estos modelos. Por tanto, la representación de los datos mediante un ajuste potencial, permite de manera sencilla obtener información cinética, relacionadas con los efectos de las variables de operación. Sin embargo, falla en no poder expresar la dependencia de  $\alpha$  y  $\beta$ , los cuales varían de acuerdo al grado de recubrimiento, y en definitiva con las condiciones de operación.

En la figura 7.3 se muestra el ajuste individual, de dos condiciones experimentales diferentes.

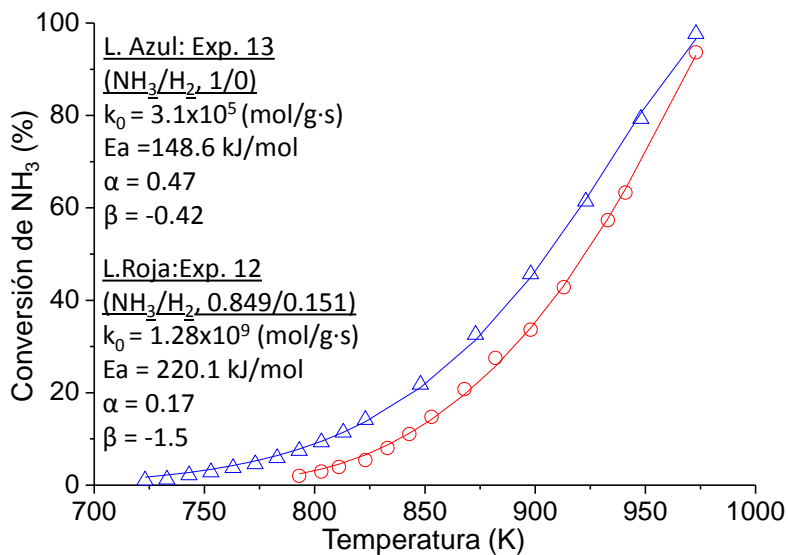


Figura 7.3: Perfil de conversión experimental y calculada individualmente mediante el modelo potencial, para dos condiciones de alimentación. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los calculados.

Se puede observar que cuando estos experimentos son ajustados individualmente, tanto la energía de activación, como los órdenes  $\alpha$  y  $\beta$ , varían significativamente en comparación al obtenido mediante el ajuste global de todos los experimentos. A diferencia de Chellappa y cols. [41], tanto el ajuste global o de forma individual de los datos experimentales, muestra un acusado efecto inhibitor del hidrógeno, incluso para intervalos de temperaturas similares a los empleados por estos. Es posible que las diferencias obtenidas por Chellappa entre los ajustes realizados, no esté relacionado con posible cambio

de mecanismo, sino a diferentes mínimos locales obtenidos para la función objetivo empleada para la regresión lineal.

#### 7.5.2 Modelo cinético “Caso 2”

Basados en los resultados presentados en la sección anterior que indican una aplicabilidad limitada del modelo potencial para describir los resultados experimentales, se presentan los resultados obtenidos empleando el modelo correspondiente al “Caso 2” descrito en el apartado de modelos cinéticos del presente capítulo, el cual asume en que la superficie está recubierta mayoritariamente por especies  $N^*$ .

La figura 7.4.a-b, muestran los perfiles de conversión de amoníaco determinado experimentalmente y el calculado mediante el modelo cinético “Caso 2”, empleando las mismas relaciones  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  comentadas para las figuras 7.2.a-b. Se puede observar que en líneas generales, el modelo de ajuste empleado describe satisfactoriamente los resultados experimentales, en todo el intervalo de temperatura estudiado. Sin embargo, ligeras diferencias entre los resultados experimentales y los calculados con el modelo son observados a baja temperatura para los experimentos en los cuales se ha co-alimentado hidrógeno al reactor.

Tal como ha sido mostrado en la descripción analítica de los modelos cinéticos, la dependencia de la velocidad de reacción con las condiciones de operación indica claramente que los ordenes cinéticos de reacción ( $\alpha$  y  $\beta$ ) varían con las condiciones de operación.

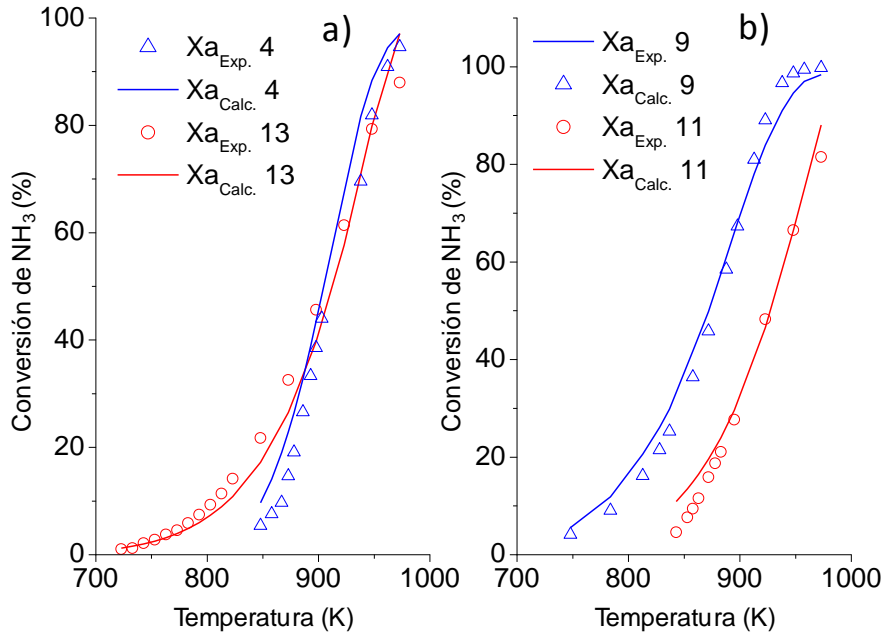


Figura 7.4: Perfil de conversión de amoníaco en función de la temperatura empleando diferentes relaciones NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> en la alimentación: (a) Rojo: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=1/0; Azul: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=0,233/0,767; (b) Rojo: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=0,737/0,263; Azul: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=0,515/0. Los símbolos representan la conversión experimental y las líneas las calculadas con el modelo correspondiente al “Caso 2”.

En particular, para este Caso 2 se ha obtenido que

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = 2 \cdot \theta_* = 2 \cdot (1 - \theta_{N^*}) \\ \beta &= -\frac{3}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = -3 \cdot \theta_* = 3 \cdot (1 - \theta_{N^*}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\beta}{\alpha} = -\frac{3}{2} \quad (7.66)$$

Obsérvese que  $\alpha$  y  $\beta$  son funciones de la presión de amoníaco e hidrógeno, así como de las constantes de adsorción, i.e. de la temperatura de operación, englobadas en el término  $K_T$ . Pero además, los valores que éstos pueden tomar, varían entre un rango limitado ( $0 < \alpha < 2$  y  $-3 < \beta < 0$ ), lo que explica los diferentes valores para estos parámetros reportados en la mayoría de la bibliografía [15, 36, 39, 47-48]. De hecho, al dividir  $-\beta/\alpha$ , el resultado es 3/2, el

cual es predicho teóricamente por el modelo Temkyn [8], estimado empíricamente.

Las figuras 7.5.a-b, muestra la evolución de alfa y beta ( $\alpha$  y  $\beta$ ), en función de la temperatura y a conversión de amoníaco, para dos condiciones diferentes en la alimentación. Se puede observar en el caso de alimentar amoníaco puro al reactor (figura 7.5.a), el aumento de la conversión (a una misma Temperatura) conlleva un incremento tanto de  $\alpha$  como de  $\beta$ , desde la entrada al reactor ( $X_{\text{NH}_3} \approx 0$ ) hasta la salida, es decir alta conversión ( $X_{\text{NH}_3} \approx 95\%$ ).

No obstante, al cambiar las condiciones de la alimentación (figura 7.5.b), es decir, al co-alimentar hidrógeno al reactor, se puede observar que el incremento de la conversión (a una misma temperatura), conlleva a un aumento de  $\alpha$  y  $\beta$ , al igual que el caso anterior. No obstante, en éste la dependencia de la reacción de estos parámetros es más acusada, nótese que al incorporar hidrógeno al reactor, inclusive en las zonas de baja conversión ( $X_{\text{NH}_3} \approx 0$ ), la reacción está fuertemente inhibida por el hidrógeno y cuyo efecto disminuye a medida que aumenta la temperatura, tal como era de esperarse, puesto que la adsorción es un proceso exotérmico y disminuye al aumentar la Temperatura. Estos resultados demuestran que, alfa y beta varían no solo de acuerdo a las condiciones de alimentación empleadas, sino a demás a lo largo del reactor, es decir, desde la entrada a la salida.



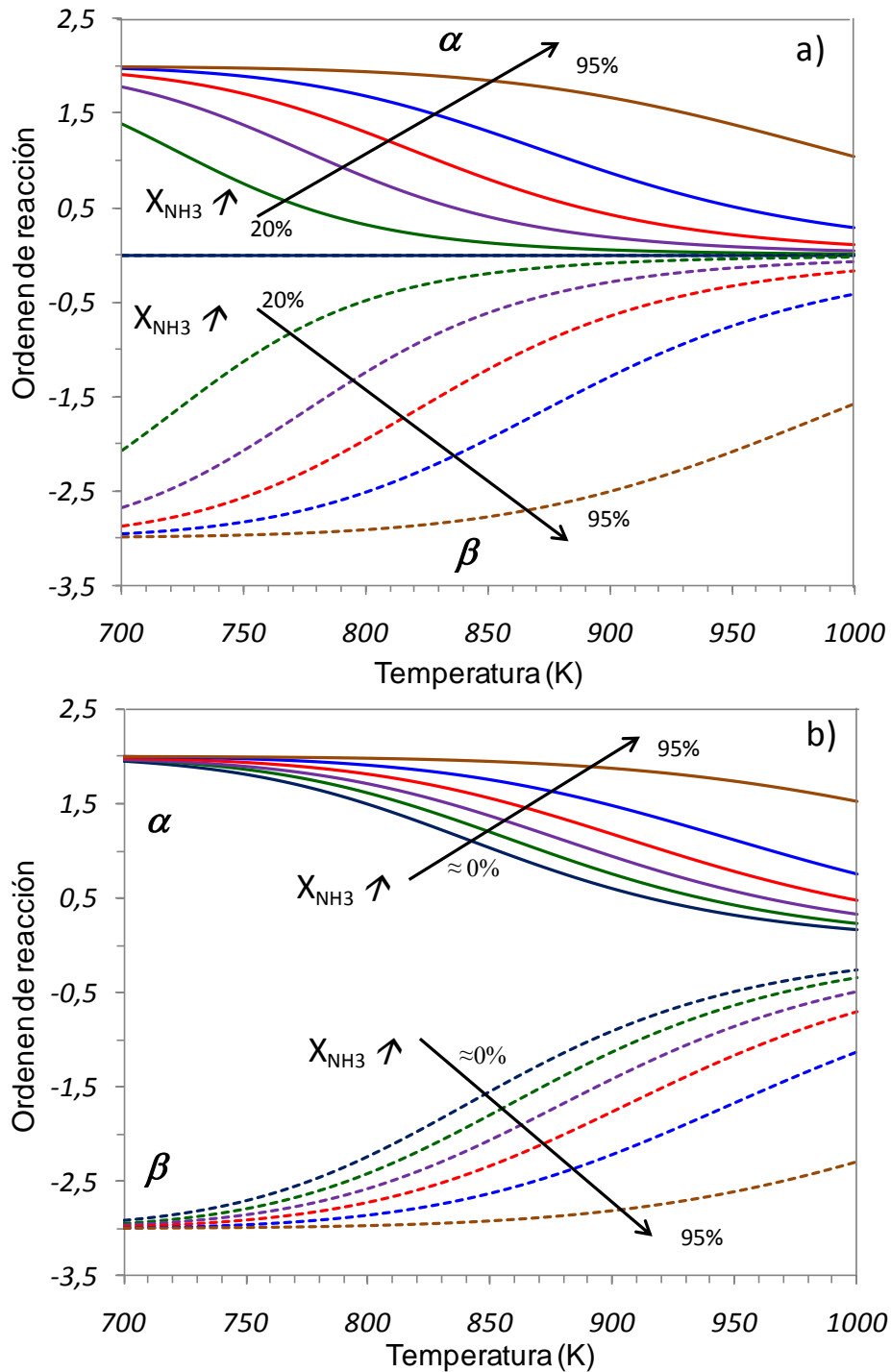


Figura 7.5: Evolución de  $\alpha$  y  $\beta$  con la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0,233/0,767$ .

Comúnmente en la bibliografía es posible encontrar estudios cinéticos llevados a cabo mediante la aplicación de dos expresiones de velocidad diferentes, (i) para bajas temperaturas y alta presiones de hidrógeno la velocidad de la reacción puede ser ajustada mediante la expresión de Temkin-Pyzhev

(ecuación 7.2); (ii) mientras que para altas temperaturas y bajas presiones parciales de hidrógeno, la reacción suele ajustarse a la expresión de velocidad de Tamaru (ecuación 7.3). Sin embargo, tal como se ha podido observar, ambas consideraciones son puestas de manifiesto en las figuras 7.5.a-b. De acuerdo a estas figuras, es posible observar que si empleamos altas presiones de hidrógeno, lo que es lo mismo, elevadas conversiones de  $\text{NH}_3$ , la fracción  $\beta/\alpha$ , calculada a partir de la figura 7.5.a, es igual a  $3/2$ , cumpliendo con la expresión planteada por Temkin. Mientras si se opera a muy bajas presiones parciales de hidrógeno, la reacción es dependiente únicamente de la presión parcial de amoníaco, por tanto cumpliendo la expresión de velocidad de Tamaru.

La expresión de velocidad deducida en este trabajo a partir de las consideraciones expuestas en el apartado de "Modelos Cinéticos", ha sido antes propuesta por Ozaki y cols. [13], considerando la combinación de un modelo de Langmuir, junto con el tratamiento originalmente propuesto por Temkin. Recientemente, fue nuevamente propuesta por Djéga-Mariadassou [32], para la descomposición de amoníaco sobre oxinitruros de titanio. Sin embargo, en ningún de los casos los autores consideran la posibilidad de la variación de los órdenes de reacción de acuerdo a las condiciones experimentales empleadas.

Stoltze [31, 40], mediante un estudio de la reacción de síntesis de amoníaco basado en un modelo microcinético, determinó que los órdenes de reacción podían ser interpretados en termino del grado de recubrimiento y que el cambio de la etapa limitante que ha sido sugerido por Temkin [49], o por Tamaru [9],

era causado por un elevado grado recubrimiento de especies  $H^*$ , en lugar de un cambio propio de la etapa limitante de la reacción.

Nótese que las variaciones tanto de  $\alpha$  como  $\beta$  están determinadas por las condiciones de operación. Tanto en la figura 7.4 o 7.5, se puede observar claramente que el incremento de la presión parcial de hidrógeno en la alimentación al reactor, marca una fuerte inhibición, lo cual ha sido obtenido por otros investigadores [9, 11-12, 50]. No obstante, a diferencia de Chellappa [14], y como se puede observar en la figura 7.5, cuando se alimenta amoníaco puro al reactor, el hidrógeno presenta efecto inhibitor, el cual varía de acuerdo a la temperatura o conversión estudiada. Incluso a trabajar en condiciones de alimentación de una celda de combustible ( $\text{NH}_3$  100%, y alta conversión), la reacción está inhibida por el hidrógeno incluso a 1000 K (ver figura 7.5.a).

En el desarrollo del modelo cinético para el “Caso 2”, se ha planteado la hipótesis que la superficie del catalizador está cubierta principalmente por especies  $N^*$ , y que la etapa determinante de la reacción, es la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno. En tal sentido, y basados en trabajos previos mostrados por Stoltze, en el cual los órdenes de reacción podían ser interpretados en términos de recubrimiento; la figura 7.6.a-b, muestra la variación del grado de recubrimiento de  $N^*$ , calculados a partir de la ecuación (7.67), empleando dos condiciones distintas en la alimentación.

Se puede observar que en el caso que se alimenta amoníaco puro al reactor (figura 7.6.a), la fracción de sitios ocupados por  $\theta_{N^*}$  es aproximadamente 1, solo en el intervalo de muy baja conversión ( $X_{\text{NH}_3} \approx 0$ ), para todo el intervalo de temperatura. Sin embargo, en condiciones normales de operación, es decir, a

medida que se avanza a lo largo del reactor (en condiciones isothermas), la conversión va aumentando, con lo cual se puede observar que el grado de recubrimiento de  $N^*$  ( $\theta_{N^*}$ ) disminuye, esto es lógico ya que a bajas presiones parcial de  $\text{NH}_3$ , es decir a altas conversiones, la concentración de  $N^*$  disminuye. No obstante, al cambiar las condiciones de alimentación, por ejemplo incrementando la presión parcial de  $\text{H}_2$  (figura 7.6.b), la fracción de sitios cubierta por especies nitrogenadas ( $\theta_{N^*}$ ) disminuye drásticamente, inclusive para muy bajas conversiones. Ya sea en condiciones de amoníaco puro, o co-alimentando hidrógeno al reactor, es posible asumir que la superficie está cubierta principalmente por  $N^*$ , en un intervalo de temperaturas y presiones de amoníaco e hidrógeno.

En el apartado de anexos del presente capítulo (figura A.7.3) se muestran las graficas de superficie del grado de recubrimiento para  $\theta_{N^*}$  para las condiciones discutidas anteriormente.

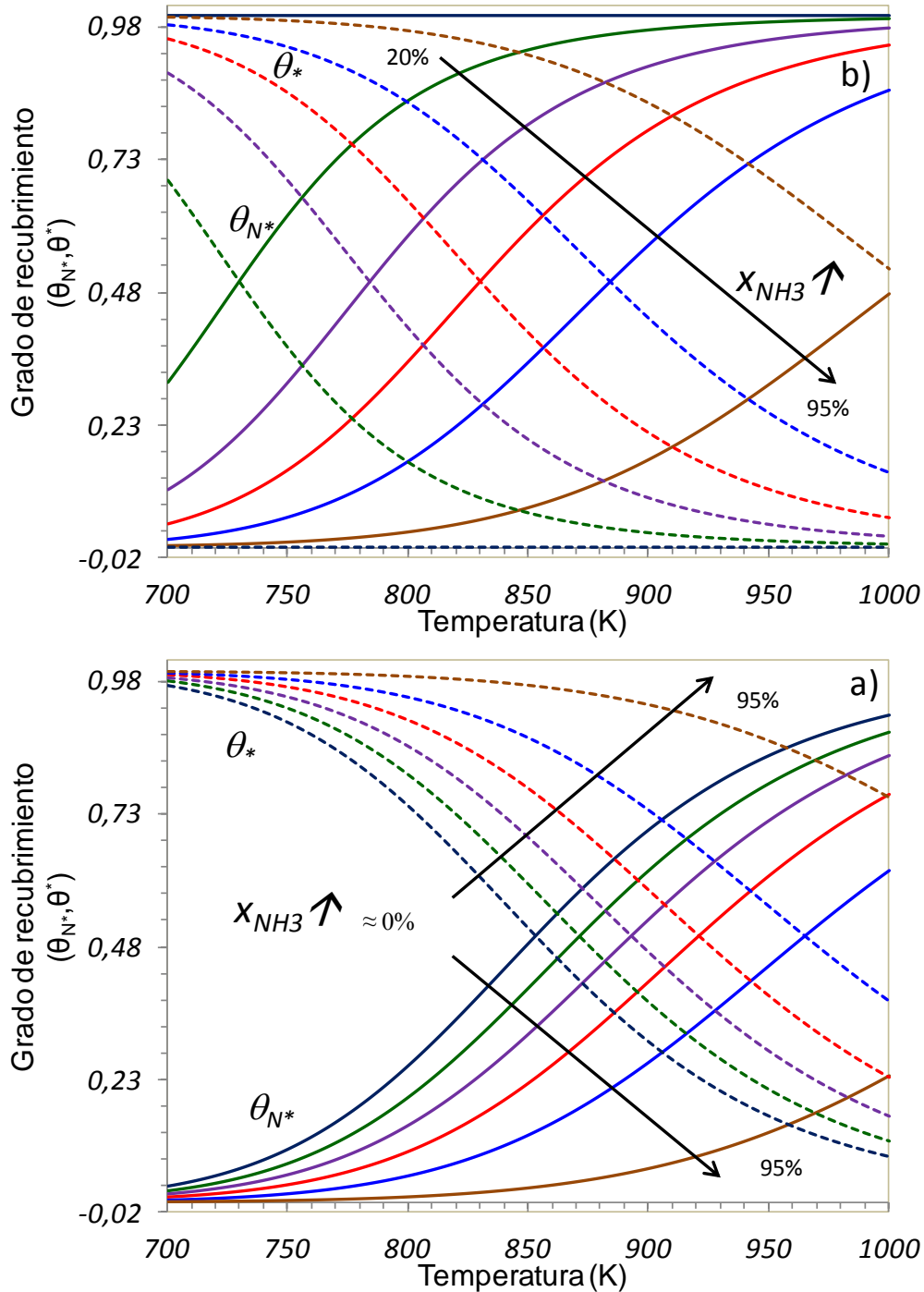


Figura 7.6: Evolución del grado cubrimiento de especies  $\text{N}^*$  ( $\theta_{\text{N}^*}$ ) y de centros libres ( $\theta_{\text{H}^+}$ ) de acuerdo a la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0,233/0,767$ .

Al igual que la dependencia de  $\alpha$  y  $\beta$  de las presiones de amoníaco e hidrógeno, respectivamente; la energía de activación aparente  $(E_2)_{\text{ap}}$ , tal como ha sido mostrada en la ecuación (7.70) depende del grado recubrimiento, por tanto es lógico pensar que ésta también variará de acuerdo a las condiciones

experimentales. De hecho la ecuación (7.68), puede ser interpretada como al energía de activación de la etapa limitante ( $E_2$ ), más un término que es en realidad un promedio de los calores o entalpias de adsorción de las etapas intermedias y de la  $E_a$  de la etapa controlante.

$$(E_2)_{ap} = E_2 - \frac{2Q_T}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} = E_2 + \left( - \frac{2 \cdot Q_{NH_3} - 3 \cdot Q_{H_2}}{\left(1 + K_T \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}\right)} \right) \quad (7.68)$$

Esto demuestra claramente que el amplio rango de valores publicado de energías de activación aparente en la bibliografía, está directamente influenciado por las condiciones experimentales. La figura 7.7.a-b, muestra la evolución de la energía de activación aparente, en función de la temperatura y la conversión para dos condiciones experimentales diferentes.

Kunsmann [45], estudió la reacción de descomposición de amoníaco en catalizadores de Fe, observando que el efecto del hidrógeno variaba con la temperatura, siendo dicho efecto menor a alta temperatura ( $E_a = 84$  kJ/mol) y relativamente grande a baja temperatura ( $E_a = 210$  kJ/mol). Posteriormente ambos efectos (variación del efecto inhibitor del hidrógeno, así como la variación de la energía de activación) llevó a Tamaru [9] y otros autores, a sugerir el cambio del mecanismo de reacción (de Temkin-Phyzev al de Tamaru, o viceversa), proponiendo inclusive una temperatura de transición entre ambos modelos.

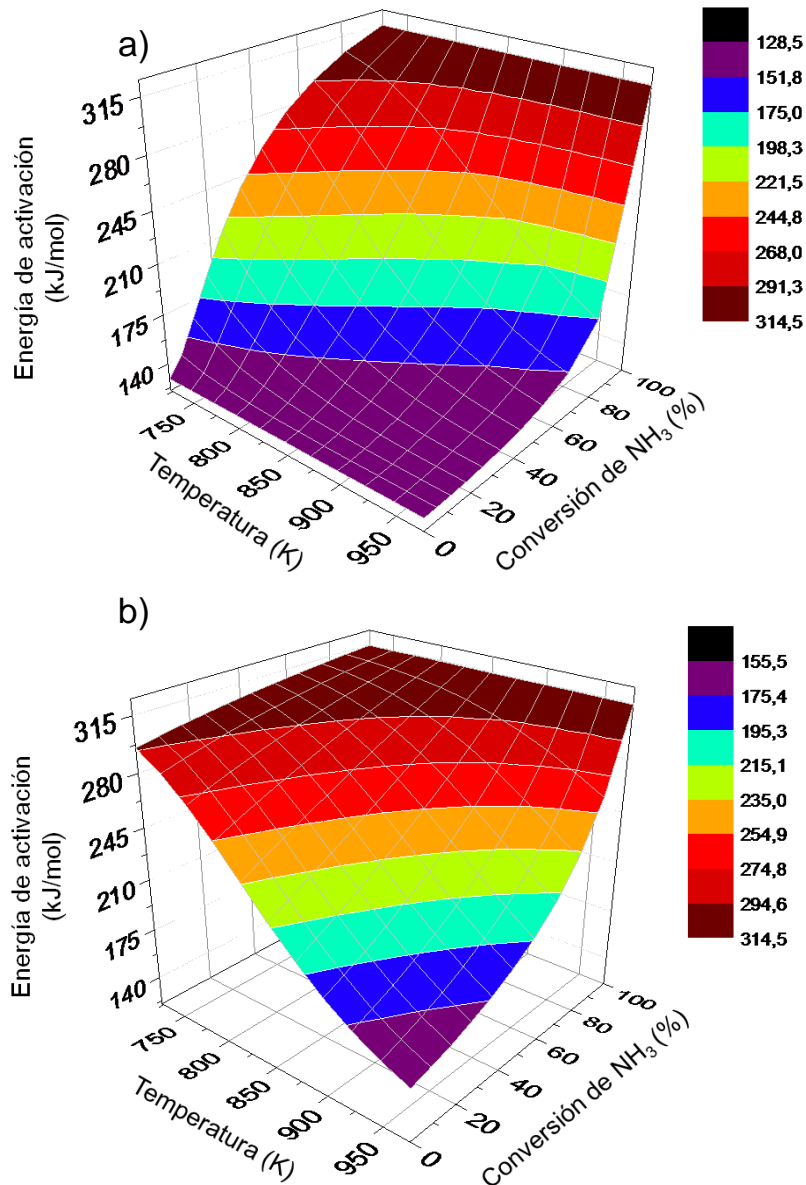


Figura 7.7: Evolución de la energía de activación aparente, de acuerdo a la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0,233/0,767$ .

Se puede observar a partir de la figura 7.7.a-b, que aparte de la variación de la energía de activación de acuerdo a las condiciones experimentales, la evolución de la misma sigue un comportamiento similar a lo expuesto por Kunsman o Tamaru, es decir, alta energía de activación para situaciones de alta presión parcial de hidrógeno, que en nuestro caso se traduciría en elevadas conversiones de amoníaco; y baja energía de activación para situaciones contrarias.

Si se comparan la energías de activación aparente medida (figura 7.7.a-b), con el grado de recubrimiento obtenido para  $\theta_{N^*}$  (figura 7.6.a-b), se puede observar que la incremento de la energía de activación está relacionado directamente con la disminución de la fracción cubierta por especies  $N^*$ ; similares conclusiones han sido propuestas por Stoltze [40].

En la tabla 7.4 se muestran los valores de los parámetros cinéticos calculados para un intervalo de confianza del 95%. Se puede observar que el valor obtenido para la energía de activación aparente (ver tabla 7.3,  $E_2 = 116,1$  kJ/mol), se encuentra entre los límites de 20 kJ/mol (5 kcal/mol) [17] y 210 kJ/mol (50 kcal/mol) [21], para las etapa de ruptura del enlace NH<sub>2</sub>-H y la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno, respectivamente. Similares resultados han sido mostrados para catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Zhang y cols. [46], o incluso para catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinado por Bradford y cols. [15]. Sin embargo, menor a la determinada por Chellappa en catalizadores de Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 7.4: Parámetros cinéticos determinados mediante el modelo de ajuste "Caso 2".

Parámetro	Valor	Err. Est.	% Variación	± I.C.	L.I.	L.S.
$k_{2,m}$ (mol/g·s)	$3,48 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-6}$	1,75	$1,20 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-4}$
$K_{T,m}$ (atm <sup>1/2</sup> )	2,61	$9,95 \times 10^{-3}$	0,38	$2,00 \times 10^{-2}$	2,59	2,63
$(E_a)_{ap}$ (kJ/mol)	116,1	1,7	1,53	3,50	112,5	119,6
$Q_T$ (kJ/mol)	-114,5	1,5	-1,36	3,0	111,5	117,5

I.C, L.I y L.S, son el intervalo de confianza, límite inferior y superior respectivamente.

El valor obtenido para  $Q_T$ , desde un punto de vista físico no tiene sentido un calor negativo, sin embargo, hay que tener en cuenta que  $Q_T$  no representa una etapa elemental, sino la sumatoria de etapas cuasi-equilibradas que comprenden las reacciones (i-v), y englobadas dentro de una única ecuación



(7.41).  $Q_T$  engloba tanto los calores de deshidrogenación del amoníaco como el calor de desorción de los átomos de hidrógeno. De igual forma,  $K_T$  comprende al igual que  $Q_T$ , las constantes de velocidad de las reacciones (i-v), ambos expresados mediante las ecuaciones:

$$K_T' = K_{NH_3}' / (K_{H_2}')^{3/2} \quad (7.48)$$

$$Q_T = Q_{NH_3} - \frac{3}{2} Q_{H_2}$$

En las secciones posteriores cuando se evalúen los modelos cinéticos “Caso 1” o “General”, se podrá observar las analogías entre los valores obtenidos con el presente modelo (Caso 2), y los calores y las constantes de velocidad obtenidas para cada etapa elemental. No obstante, si se compara el resultado obtenido ( $Q_T$ ), con los mostrados en la tabla 7.1, obtenidos en estudios microcinéticos por otros autores [24-25], es posible calcular que para estos casos, el valor obtenido para la sumatoria de las reacciones i, ii, iii, iv y v, mostradas en dicha tabla, varía entre -78 a -100 kJ/mol. Appari y cols. [21], obtienen un valor de -98.6 kJ/mol para el conjunto de reacciones i-v, para catalizadores de Ni, lo cual es similar teniendo en cuenta las diferencias experimentales a los -114.5 kJ/mol, obtenidos en este trabajo.

Como hemos visto, el modelo cinético “Caso 2” (7.52) el cual es una simplificación del caso General (7.31c) es capaz de explicar el comportamiento descrito por otros autores en relación al efecto inhibitor del hidrógeno y las variaciones de este encontradas en la bibliografía. Adicionalmente, describe adecuadamente las variaciones de energías de activación y que dichas variaciones están influenciadas por el grado de recubrimiento del catalizador.

### 7.5.3 Modelo cinético “Caso 1”

En la mayoría de los estudios cinéticos publicados en la bibliografía se asume que el efecto inhibitor observado con el hidrógeno está asociado o bien a la rehidrogenación de las especies nitrogenadas adsorbidas en la superficie del catalizador [9, 32], o bien al bloqueo de los sitios activos del catalizador a raíz de la adsorción de hidrógeno [51-52], el cual dificulta la adsorción del amoníaco. En este apartado se presentan los resultados obtenidos con el modelo correspondiente al “Caso 1” (ecuación 7.42). La deducción dicha expresión de velocidad ha sido basada, como fue mencionado, en que la superficie está principalmente recubierta por especies  $N^*$  y  $H^*$ .

La figura 7.8.a-b, muestra el perfil de conversión experimental y el calculado mediante el modelo cinético descrito por la ecuación (7.42). En líneas generales se puede observar que éste modelo cinético describe también en buena medida los resultados medidos experimentalmente, al igual que en caso que se empleó el modelo “Caso 2”, aunque será en el próximo apartado donde estimaremos la bondad de los diferentes ajustes.

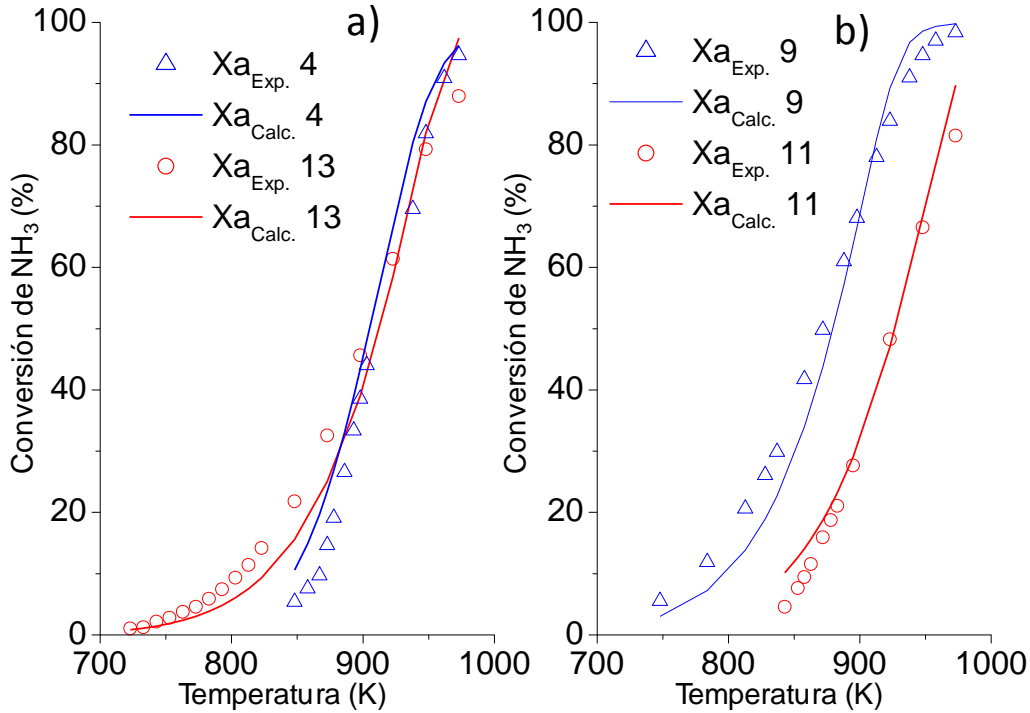


Figura 7.8: Perfil de conversión de amoníaco en función de la temperatura empleando diferentes relaciones NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> en la alimentación: (a) Rojo: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=1/0; Azul: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=0,233/0,767; (b) Rojo: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=0,737/0,263; Azul: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=0,515/0. Los símbolos representan la conversión experimental y las líneas las calculadas mediante el modelo “Caso 1”.

Al igual que en el caso del modelo cinético estudiado anteriormente, la variación de alfa, beta y la energía de activación aparente, pueden ser determinados mediante la derivación de la expresión de velocidad (7.42) en función de pNH<sub>3</sub>, pH<sub>2</sub> o de la temperatura, respectivamente.

$$(-r_{NH_3}) = k_1 \theta_{N^*}^2 = \frac{k_1 \frac{K_{NH_3}^2 p_{NH_3}^2}{K_{H_2}^3 p_{H_2}^3}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3} p_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}}\right)^2} = \frac{k_1}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \left(1 + \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{K_{NH_3} p_{NH_3}}\right)\right)^2} \quad (7.42)$$

Tal como se ha mencionado anteriormente, la ecuación (7.52) deducida para el “Caso 2” y discutida en la sección anterior, es una expresión particular del “Caso 1”, la cual es obtenida cuando el término  $\sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} \ll 1$ . En tales circunstancias, la expresión de velocidad (7.42) se convierte en (7.52).

En el caso que es alimentado amoníaco puro al reactor, el comportamiento de alfa y beta, es muy similar al obtenido para el “Caso 2”, mostrado anteriormente. Experimentalmente el valor determinado para  $\sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$  varía entre  $2,5 \times 10^{-3}$  y  $2,1 \times 10^{-4}$  entre 723 y 923 K, respectivamente. Por tanto, la variación obtenida sobre los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , es prácticamente la misma a la obtenida con el “Caso 2” (figura 7.6.a-b). Sin embargo, al incorporar hidrógeno en la alimentación, el término  $\sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$  toma valores superiores a los mostrados para el “Caso 2”, y varía entre 0,26 y 0,02, entre 723 y 923 K, respectivamente.

A partir de la figura 7.9.a-b, se puede observar que tal como era de esperarse, la variación de  $\alpha$  y  $\beta$  sigue una tendencia similar a la mostrada para el “Caso 2”. Sin embargo, ligeros cambios pueden ser notados en la zona de baja temperatura. A partir de la figura 7.9.b, se puede notar que el incremento de la temperatura conlleva a una menor dependencia del hidrógeno, similar que para el “Caso 2”, y lo cual corrobora los resultados obtenidos por otros investigadores [15-16].

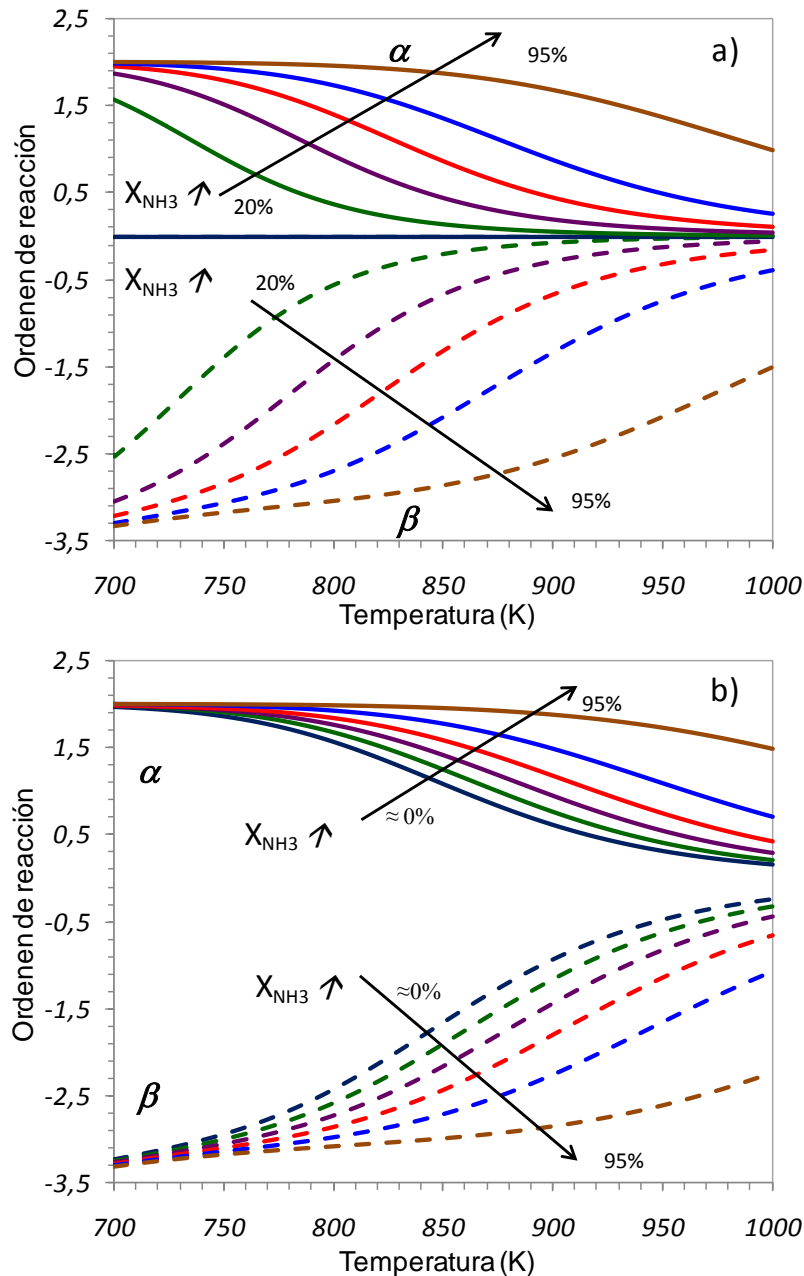


Figura 7.9: Evolución de  $\alpha$  y  $\beta$  de acuerdo a la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0,233/0,767$ .

Stoltze [40], determinó mediante un modelo microcinético para la reacción de síntesis de amoníaco, que en condiciones de bajas conversiones (altas presiones de  $\text{H}_2$ ), la concentración de especies  $\text{NH}^*$ ,  $\text{NH}_2^*$ ,  $\text{NH}_3^*$ , podían ser despreciadas, a diferencia que el termino  $\text{H}^*$ .

Tal como ha sido demostrado con anterioridad, el modelo cinético “Caso 1”, simplificado a partir del modelo denominado “Caso general” (7.31c), asume que

la superficie esta principalmente recubierta por especies  $N^*$  y  $H^*$ . La figura 7.10.a-b, muestra la variación del grado de recubrimiento del nitrógeno e hidrógeno  $\theta_{N^*}$  y  $\theta_{H^*}$ , respectivamente y obtenidas a partir de las ecuaciones:

$$\theta_{H^*} = \frac{[H^*]}{[L]} = \frac{\sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2}} \cdot \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right)} \quad (7.39)$$

$$\theta_{N^*} = \frac{[N^*]}{[L]} = \frac{\frac{K_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2}} \cdot \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + \frac{K_{NH_3}}{K_{H_2}^{3/2}} \cdot \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right)} \quad (7.40)$$

Mientras que la fracción de sitios libres ( $\theta^*$ ) es  $1 - \theta_{H^*} - \theta_{N^*}$ .

La figura 7.10.a-b, muestra la variación del grado de recubrimiento de nitrógeno e hidrógeno, cuando es alimentado amoníaco puro al reactor (7.10.a) o cuando se incorpora hidrógeno en la alimentación (7.10.b). Se puede observar que en líneas generales, el grado de recubrimiento de especies  $N^*$  describe un comportamiento similar al obtenido con el modelo cinético “Caso 2”. No obstante, este modelo permite adicionalmente determinar, el grado de recubrimiento de especies  $H^*$ , que en la mayoría de los casos encontrados en la literatura, suele desestimarse.

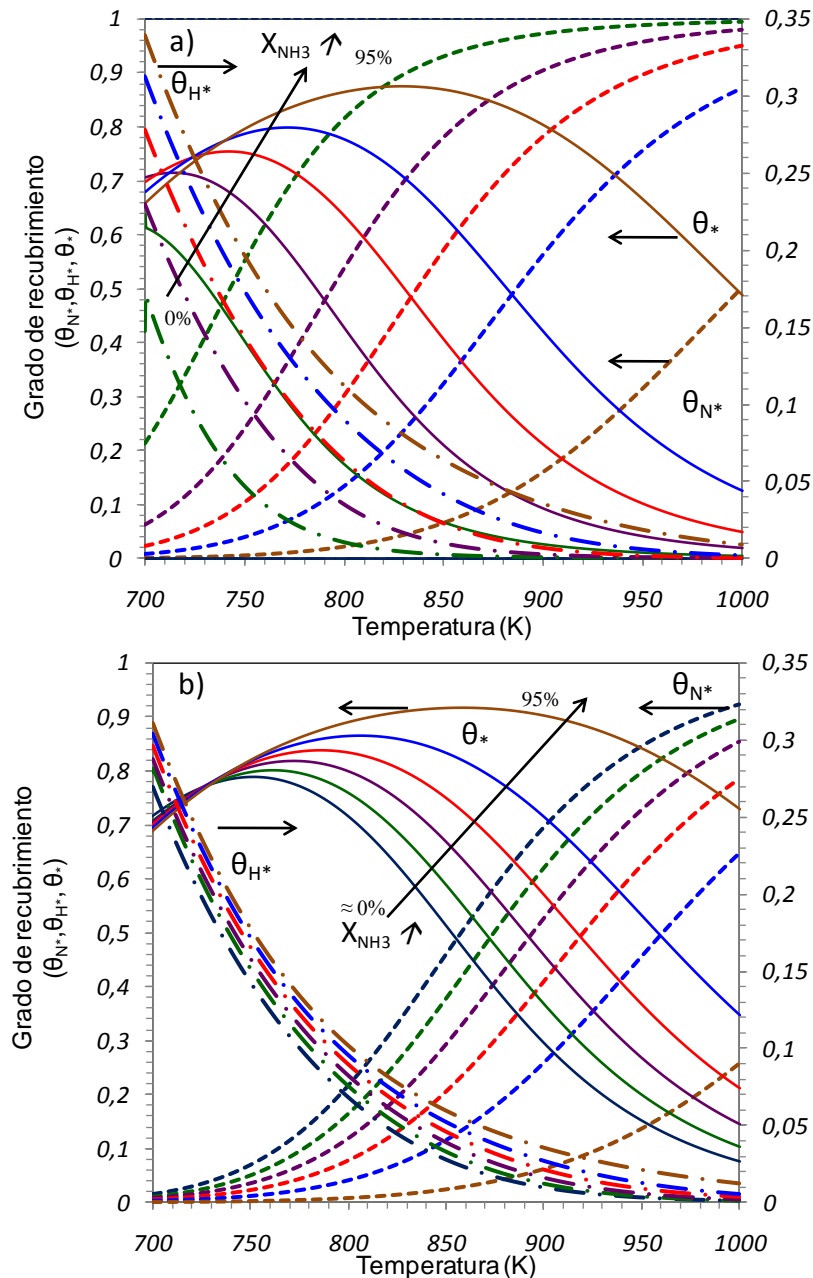


Figura 7.10: Evolución del grado recubrimiento de  $\text{N}^*$ ,  $\text{H}^*$  ( $\theta_{\text{N}^*}$ ,  $\theta_{\text{H}^*}$ ) de acuerdo a la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0,233/0,767$ .

Tsai y cols.[17], empleando experimentos a bajas presiones de  $\text{NH}_3$  ( $2 \times 10^{-6}$  torr), observó que entre 500 y 600 K, la superficie del catalizador estaba cubierta por especies  $\text{N}^*$ . De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 7.10.a-b, es posible estimar que el grado de recubrimiento de especies  $\text{H}^*$  ( $\theta_{\text{H}^*}$ ) puede considerarse despreciable en condiciones de alta temperatura ( $T > 1000\text{K}$ ), tal como ha sido mencionado anteriormente. Sin embargo, en

condiciones de baja y medias temperatura (750 K), o incluso bajas conversiones, la fracción de sitios cubiertos por  $H^*$  no es despreciable (entre un 15-20% del total de la superficie se encuentran ocupados por  $H^*$ ). Al incrementar la presión de hidrógeno en la alimentación, se puede observar que para todo el intervalo de temperatura estudiado, la variación del grado de recubrimiento de nitrógeno disminuye notoriamente en comparación a cuando se alimenta amoníaco puro al reactor. Sin embargo, a bajas temperaturas (750 K) y bajas presiones de amoníaco (alta conversión), la fracción cubierta por hidrógeno es superior que la de nitrógeno, en cuyo caso la energía de activación aparente, como se puede ver en la figura 7.11.a-b, es notablemente superior a la establecida para la desorción de los átomos de nitrógeno. Stoltze [40] determinó un incremento de 90 kJ/mol superior a la observada para la desorción de nitrógeno en condiciones de alta presión de hidrógeno ( $p_{\text{H}_2} \gg p_{\text{NH}_3}$ ), es posible que la energía de activación aparente determinada para dichas condiciones incluso pueda estar relacionada con la desorción de radicales  $\text{NH}$ , los cuales han sido observados en estudios realizados por Foner [53], durante la descomposición de amoníaco, con una energía de activación de 70 kcal/mol (300 kJ/mol).



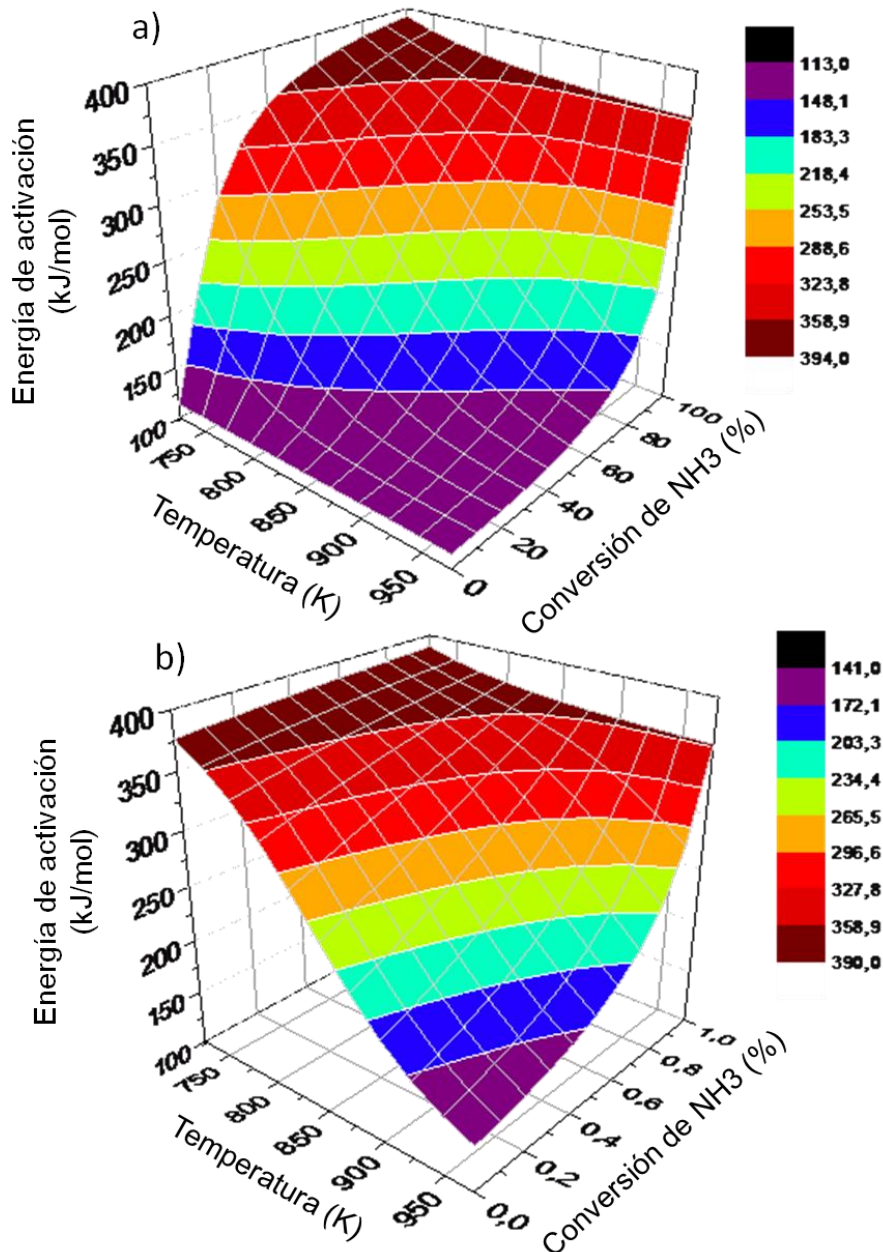


Figura 7.11: Evolución de la energía de activación aparente, de acuerdo a la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0.233/0.767$ .

Como ya se mencionó las posibles vías de inhibición de esta reacción por parte del hidrógeno, podían ser la re-hidrogenación de las especies  $\text{NH}_x$  ( $x=0,1$  y  $2$ ) para formar amoníaco nuevamente, o mediante el bloqueo de los sitios activos para la adsorción del amoníaco a causa del hidrógeno adsorbido en estos. El análisis del grado de recubrimiento obtenido mediante la aplicación del modelo "Caso 1", muestra que el grado de recubrimiento por  $H^*$  bajo las

condiciones de reacciones de alimentación de una celda de combustible, es despreciable. Por tanto, la hidrogenación de las especies superficiales intermediarias, es posiblemente el mecanismo mediante el cual el hidrógeno inhibe la reacción de descomposición de amoníaco.

La tabla 7.5 muestra los resultados de los parámetros cinéticos calculados a partir del modelo antes mencionado ("Caso 1"). Se puede observar que el valor de la energía de activación aparente, así como la constante de velocidad, son aproximadamente similares a las determinadas mediante el modelo denominado "Caso 2".

Tabla 7.5: Parámetros cinéticos determinados mediante el modelo de ajuste "Caso 1".

Parámetro	Valor	Err. Est.	% Variación	± I.C.	L.I.	L.S.
K <sub>H<sub>2</sub>,0</sub> (atm <sup>-1</sup> )	3,9x10 <sup>-3</sup>	1,4x10 <sup>-4</sup>	3,7	2,9x10 <sup>-4</sup>	3,6x10 <sup>-3</sup>	4,2x10 <sup>-3</sup>
K <sub>NH<sub>3</sub>,0</sub> (atm <sup>-1</sup> )	6,2x10 <sup>-4</sup>	6,6 x10 <sup>-7</sup>	0,1	1,3 x10 <sup>-6</sup>	6,2 x10 <sup>-4</sup>	6,2 x10 <sup>-4</sup>
k <sub>0</sub> (mol/g·s)	3,6x10 <sup>-4</sup>	6,9 x10 <sup>-6</sup>	1,9	1,3 x10 <sup>-5</sup>	3,4 x10 <sup>-4</sup>	3, x10 <sup>-4</sup>
(Ea) <sub>ap</sub> (kJ/mol)	113,3	2,18	1,9	4,30	108,9	117,6
Q <sub>H<sub>2</sub>,0</sub> (kJ/mol)	128,0	2,38	1,8	4,7	123,3	132,7
Q <sub>NH<sub>3</sub>,0</sub> (kJ/mol)	69,4	2,1	3,1	4,2	65,2	73,6

I.C, L.I y L.S, son el intervalo de confianza, límite inferior y superior respectivamente.

Mediante la ecuación (7.65), es posible estimar el valor Q<sub>T</sub> para este modelo y compararlo con el valor obtenido por modelo anterior (Caso 2).

$$Q_A = \frac{3}{2} \cdot Q_{H_2} - Q_{NH_3} = -Q_T \quad ; \quad Q_B = 2 \cdot Q_{H_2} - Q_{NH_3} = \frac{1}{2} \cdot Q_{H_2} - Q_T \quad (7.66)$$

Es posible observar que el valor Q<sub>T</sub> es -122.7 kJ/mol, se aproxima bastante bien a los -114.5 determinado mediante el modelo "Caso 2". Lo cual corrobora los resultados obtenidos mediante el modelo cinético discutido anteriormente.

Con respecto al calor de desorción del hidrógeno, el valor determinado

mediante el presente modelo se aproxima adecuadamente a los reportados en la tabla 7.1, aunque ligeramente superior.

#### 7.5.4 Modelo cinético “General”

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo cinético “General”, el cual, a diferencia que los modelos anteriores (Caso 1 y Caso 2), no desestima a priori ninguna de las especies adsorbidas en la superficie.

La figura 7.12 recoge los perfiles de conversión experimentales y calculados mediante el modelo “General” a partir de la ecuación (7.31c) para cuatro composiciones diferentes de alimentación al reactor (condiciones similares a las mostradas en las figuras 7.2, 7.4 y 7.8). En líneas generales, los resultados obtenidos en gran medida se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, de hecho si se observa en el apartado de anexo (figura A.7.5) se puede observar que el ajuste de los 13 experimentos realizados, es mejor que el obtenido con los modelos descritos con anterioridad. Sin embargo, es importante mencionar que el número de parámetros ajustados en este modelo es superior al de los modelos discutidos anteriormente, por lo cual es necesario, la aplicación de criterios de selección de modelos para estimar la bondad de los ajustes y cuyo análisis se presentará en la sección siguiente de este trabajo.

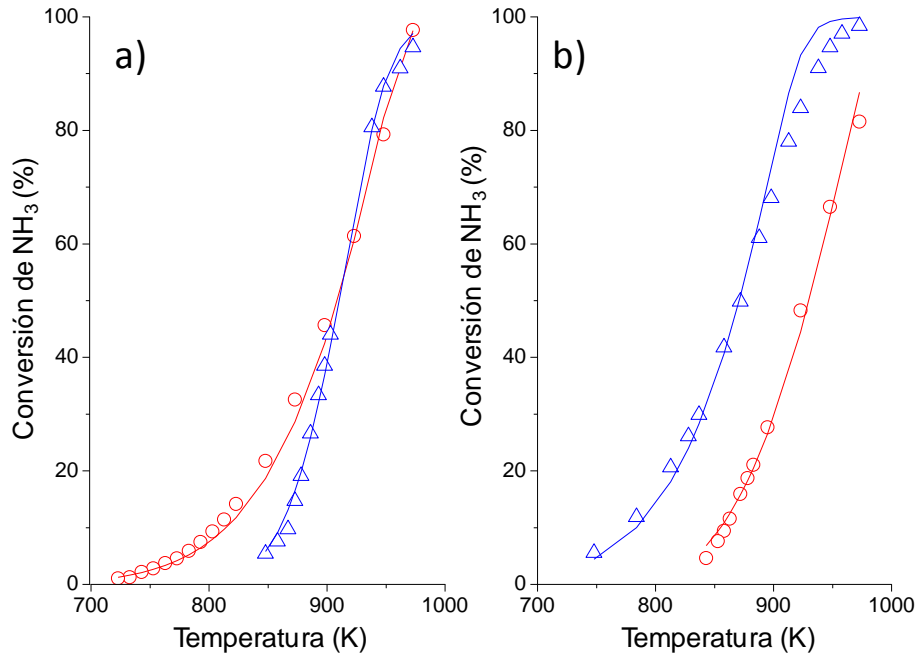


Figura 7.12: Perfil de conversión de amoníaco en función de la temperatura empleando diferentes relaciones  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  en la alimentación: (a) Rojo:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=1/0$ ; Azul:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=0,233/0,767$ ; (b) Rojo:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=0,737/0,263$ ; Azul:  $\text{NH}_3/\text{H}_2=0,515/0$ . Los símbolos representan la conversión experimental y las líneas las calculadas mediante el modelo cinético “General”

Al igual que en los modelos cinéticos estudiados con anterioridad, la figura 7.13.a-b, muestra la evolución de los órdenes de reacción alfa y beta, relacionados con el amoníaco e hidrógeno, respectivamente, calculados para dos composiciones ( $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) diferentes alimentadas al reactor. Se puede observar aunque la tendencia de éstos es similar a la observada para los modelos discutidos anteriormente, es posible distinguir que  $\alpha$  (orden de reacción respecto a  $\text{NH}_3$ ), evoluciona (a medida que la temperatura aumenta) de forma menos marcada en comparación a los modelos anteriores (Caso 1 y Caso 2). Adicionalmente, se puede observar que para bajas temperaturas, el modelo “General” predice valores tanto de  $\alpha$  y  $\beta$  inferiores a los determinados con los modelos “Caso 1” y “Caso 2”. Como hemos mencionado anteriormente, los órdenes de reacción pueden ser interpretados en términos del grado de recubrimiento, por tanto, la diferencias observadas de alfa y beta

con respecto a los modelos anteriores, pudiera estar atribuido a una sobre estimación de estos parámetros, a raíz de considerar que la superficie está cubierta por  $N^*$  y  $H^*$ , o  $N^*$ , respectivamente.

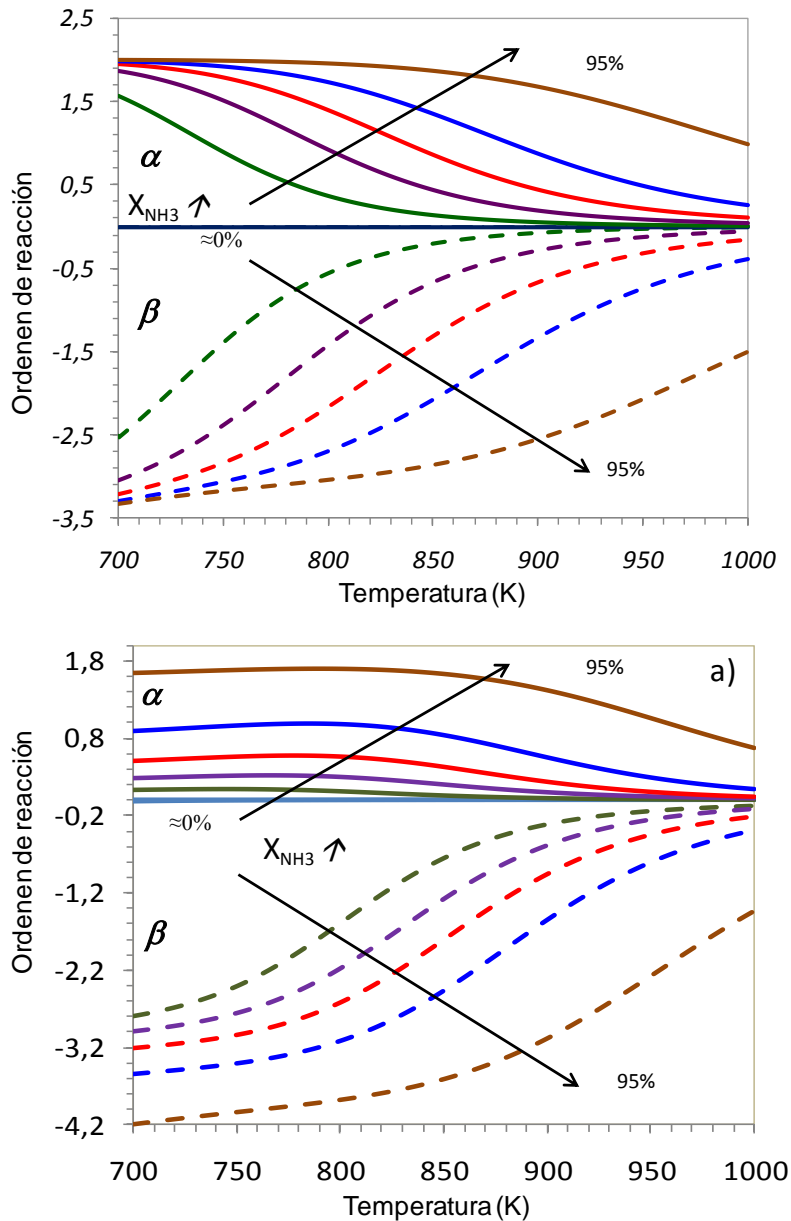


Figura 7.13: Evolución de alfa ( $\alpha$ ) y beta ( $\beta$ ) de acuerdo a la temperatura y la conversión medida, para dos condiciones diferentes de alimentación: a)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ ; b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 0.233/0.767$ . Calculados a partir del modelo "General".

La figura 7.14 muestra la evolución del grado de recubrimiento de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, en función de la temperatura y conversión medida, calculadas a partir de las ecuaciones (7.15-7.21a). Se pues

observar que a medida que incrementa la conversión para una misma temperatura (850 K), el grado de recubrimiento de las especies  $\text{N}^*$  ( $\theta_{\text{N}^*}$ ) (figura 7.14) disminuye desde prácticamente 0.99 para muy baja conversión ( $\approx 0\%$ ), hasta casi 0,10 para conversiones próximas al 95 %, mientras que el grado de sitios libre alcanza un valor aproximado de 0,65.

De acuerdo a los resultados mostrado en la figura 7.14.a-b, se puede observar que el grado de recubrimiento por  $\text{H}^*$  ( $\theta_{\text{H}^*}$ ), disminuye a medida que aumenta la temperatura tal como había sido mencionado durante la discusión del modelo “Caso 1”, y que el grado de recubrimiento por esta especie es prácticamente despreciable a altas temperatura ( $T > 1000\text{K}$ ). Por tanto, es razonable pensar que la inhibición disminuya a medida que aumenta la temperatura y que el grado de recubrimiento de  $\text{H}^*$  disminuya. No obstante, frecuentemente se ha asumido que a temperaturas de 900 K, la concentración de ésta especie es despreciable. Sin embargo, es posible notar que aproximadamente un 5% de la superficie aun se encuentra aun recubierta por hidrógeno, y cuyo efecto es más acusado a medida que se opera a menor temperatura. Similar efecto puede ser apreciado para las demás especies ( $\text{NH}_3^*$ ,  $\text{NH}_2^*$ ,  $\text{NH}^*$ ) adsorbidas en la superficie, y cuyo efecto es recogido en la figura 7.15.a-c.

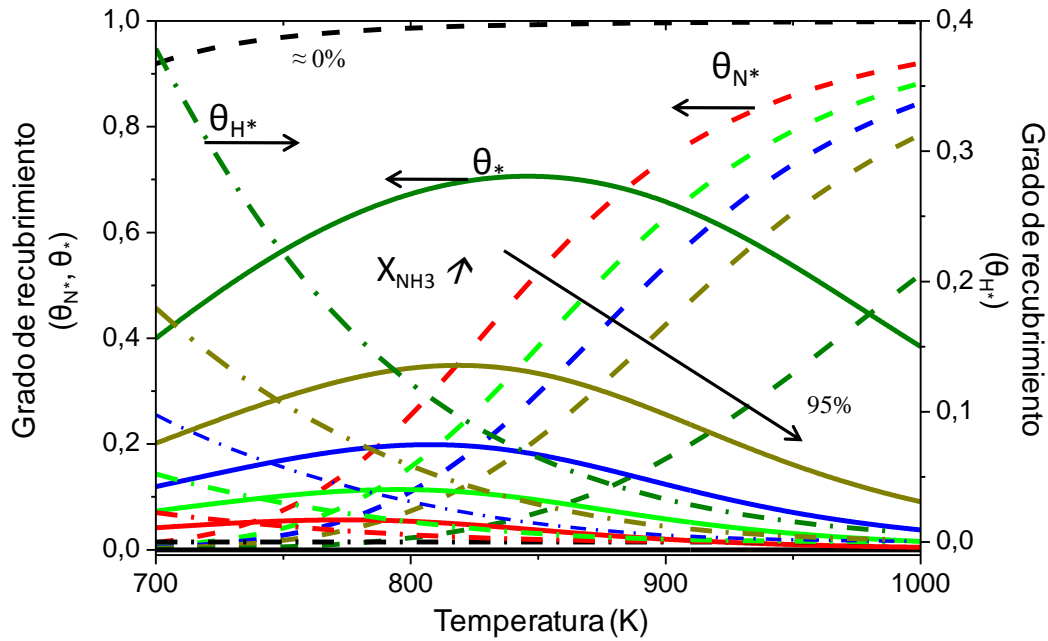


Figura 7.14: Evolución del grado de recubrimiento de nitrógeno, hidrógeno y sitios libres ( $\theta_{N^*}$ ,  $\theta_{H^*}$ ,  $\theta_*$ ), en función de la temperatura y la conversión medida, cuando se alimenta al reactor  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ .

Dumesic y cols. [24], observaron que el intermediario superficial más abundante (en la reacción de síntesis de  $\text{NH}_3$ ) era el  $N^*$ , exceptuando a la entrada del reactor (es decir en condiciones de alta presión parcial de  $\text{H}_2$ ), en el cual todas las especies compiten por lo sitios libre del catalizador. Similares condiciones son reproducidas para la reacción de descomposición de amoníaco en la zona de alta conversión (95%) para diferentes temperaturas.

Un análisis generalizado de todas las condiciones experimentales analizadas en el presente trabajo y empleando diferentes modelos cinéticos demuestran adecuadamente que la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno es el paso determinante en la reacción de descomposición de amoníaco, mientras que  $N^*$  es el intermediario más abundante de la reacción bajo determinadas condiciones de temperatura y presiones de amoníaco e hidrógeno. Sin embargo, considerar insignificante las concentraciones de las otras especies

intermediarias en superficie, no es del todo correcto, aunque quizás para fines prácticos el desestimar dichas especies no afecta en gran medida el análisis.

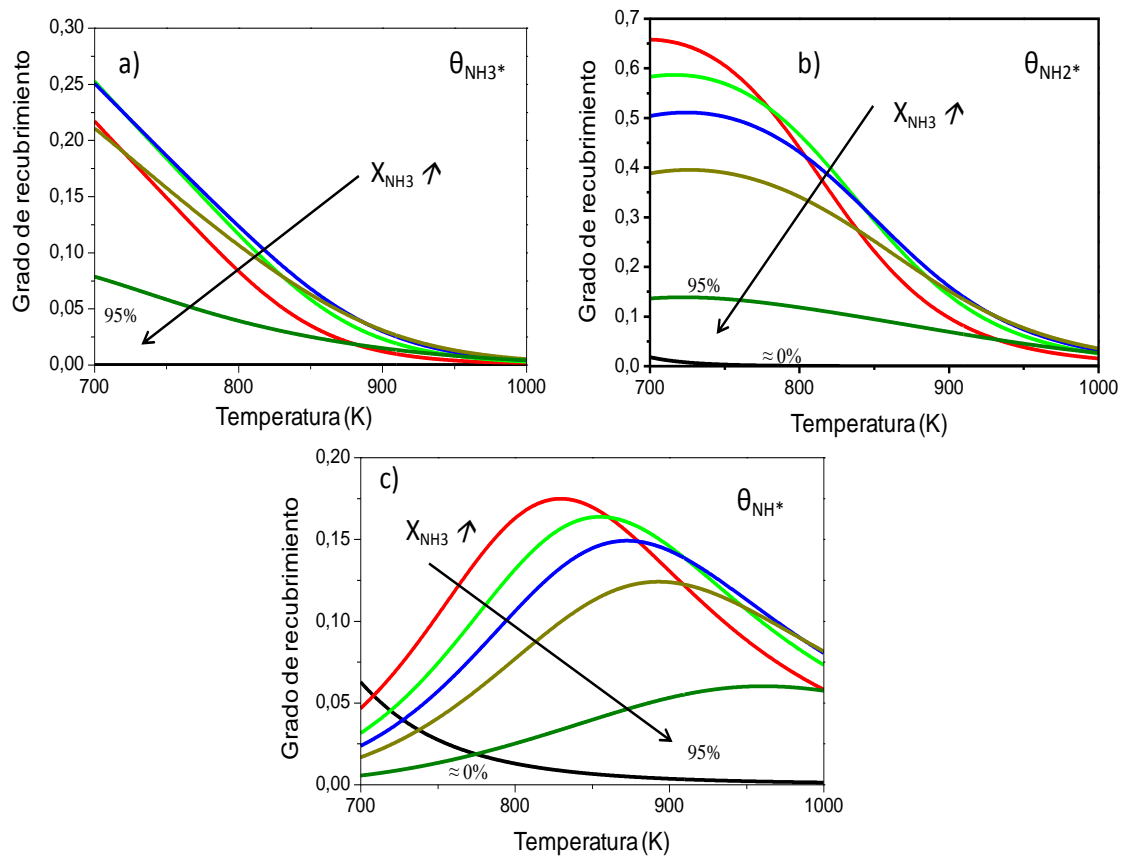


Figura 7.15: Evolución del grado de recubrimiento de las especies  $\text{NH}_x$  ( $\theta_{\text{NH}_3^*}$ ,  $\theta_{\text{NH}_2^*}$ ,  $\theta_{\text{NH}^*}$ ), en función de la temperatura y la conversión medida, cuando se alimenta al reactor  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ .

La tabla 7.6, muestra los parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo cinético "General". En primer lugar se puede notar que la energía de activación aparente, determinada a partir del modelo General (86.9 kJ/mol), es ligeramente inferior, mientras que  $k_0$  es del mismo orden a la determinada para los modelos cinéticos estudiados con anterioridad. Además, se puede observar que el  $Q_{\text{H}_2}$  es del orden del obtenido para el modelo "Caso 1".



Tabla 7.6: Parámetros cinéticos determinados mediante el modelo de ajuste "General".

Parámetro	Valor	Err. Est.	% Variación	± IC.	L.I.	L.S.
$k_0$ (mol/g·s)	$6,9 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-5}$	7,13	$9,7 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$
$K_{0\_m}$ (atm <sup>-1</sup> )	0,29	0,15	4,7	0,15	0,13	0,45
$K_{1\_m}$	0,09	0,04	23,9	0,04	0,05	0,013
$K_{2\_m}$	0,04	0,01	14,26	0,012	0,028	0,052
$K_{3\_m}$	0,41	0,13	16,5	0,13	0,27	0,54
$K_{H_2\_m}$ (atm <sup>-1</sup> )	0,016	0,004	15,0	0,0048	0,011	0,021
$(Ea)_{ap}$ (kJ/mol)	86,9	8,0	4,6	8,0	78,9	94,9
$Q_0$ (kJ/mol)	124,7	17,8	7,2	17,8	106,9	142,6
$Q_1$ (kJ/mol)	19,7	13,8	35,5	13,8	5,8	33,6
$Q_2$ (kJ/mol)	1,0	0,79	13,4	0,13	0,87	1,13
$Q_3$ (kJ/mol)	0,7	0,02	1,9	0,02	0,5	0,9
$Q_{H_2}$ (kJ/mol)	142,3	6,4	2,2	6,4	135,9	148,7

I.C, L.I y L.S, son el intervalo de confianza, límite inferior y superior respectivamente.

Los datos obtenidos tanto de la energía de activación aparente, así como de la constante de velocidad muestran valores muy próximos a los 93 kJ/mol obtenidos por Datta y cols.[25], aunque ligeramente inferior a la determinadas por los modelos discutidos anteriormente. A partir de los datos de los calores de adsorción de cada una de las etapas o reacciones (i-iv), es posible estimar que el  $Q_{NH_3}$  ( $Q_0 + Q_1 + Q_2 + Q_3$ ) es 144,5 kJ/mol, mientras que  $Q_T$  es 69 kJ/mol, ambos ligeramente inferiores a los determinados por el modelo cinético "Caso 1".

Debido a la complejidad de la ecuación general (7.31c), la derivada analítica de la función no ha sido calculada, en su lugar, se ha calculado la derivada numérica de la velocidad de reacción para diferentes conversiones y cuyo resultado se muestra en la figura 7.16. Se puede observar que al igual que en los modelos anteriores, la energía de activación aparente varía (para una

misma temperatura) a medida que incrementa la conversión dentro del reactor, es decir desde la entrada a la salida. Se puede observar que el incremento de la energía de activación está directamente relacionado con la disminución del grado de recubrimiento de las especies  $\text{N}^*$ , corroborando los resultados obtenidos por los modelos previamente discutidos.

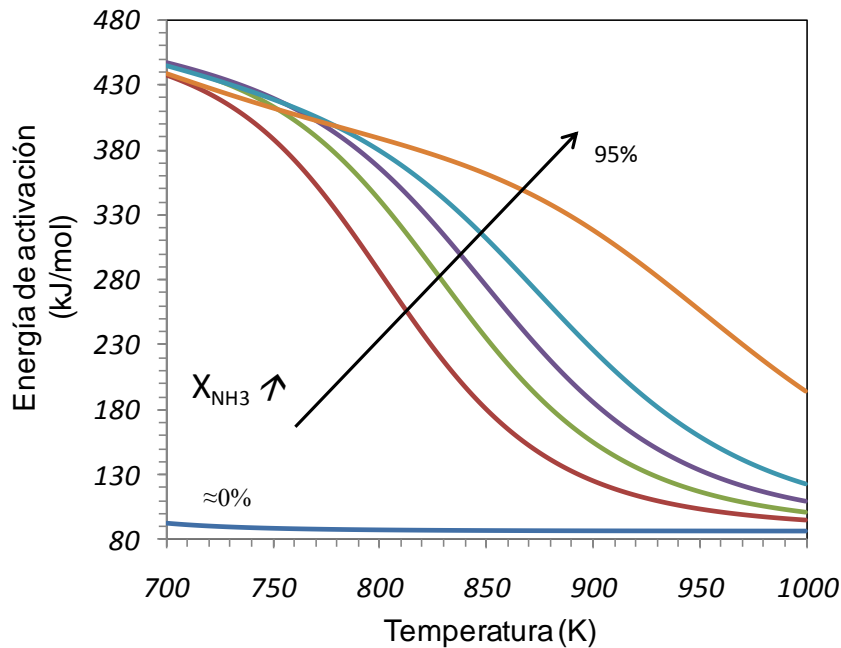


Figura 7.16: Evolución de la energía de activación aparente calculada a partir del modelo General, cuando es alimentado amoníaco puro al reactor.

La figura 7.17.a-c muestra las curvas de velocidad de reacción calculadas a partir de los diferentes modelos empleados, los cuales consideran que el paso determinante es la desorción de los átomos de nitrógeno, pero ligeras diferencias pueden ser distinguidas de cada modelo: (i) Modelo “Caso 2” la superficie solo está cubierta por  $\text{N}^*$ ; (ii) Modelo “Caso 1”, la superficie está cubierta por  $\text{N}^*$ , pero la concentración de sitios cubiertos por H ( $\text{H}^*$ ) no es despreciable ( $\text{N}^* + \text{H}^* \gg \text{NH}^*$ ); y (iii) Modelo “General” considera aunque la superficie está cubierta principalmente por  $\text{N}^*$ , pero la concentración de las especies intermediarias de la reacción, no puede ser desestimada.

Se puede observar que en líneas generales los modelos estudiados predicen que el incremento de la presión parcial de hidrógeno, causa una disminución de la velocidad de reacción, lo cual demuestra claramente que el efecto inhibitor del hidrógeno y describiendo adecuadamente el comportamiento observado por otros autores y atribuido a una cinética de tipo Tempkin-Pyzhev. Mientras que a altas temperaturas la reacción se convierte independiente de la presión parcial de hidrógeno.

La figura 7.18, muestra la comparación entre las velocidades de reacción calculadas para los diferentes modelos analizados. Se puede observar que el modelo "General", predice una menor velocidad de reacción que los modelos cinéticos "Caso 1" y "Caso 2", en el intervalo de baja y media temperatura (< 850 K), aunque para alta temperatura los tres modelos son prácticamente similares. Esto demuestra que si bien los tres modelos en esencia están basados en un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, la consideración de las especies ( $\text{NH}_x^*$ ,  $\text{H}^*$ ) adsorbidas en superficie, modifican la velocidad de reacción, por lo cual es posible proponer, que aunque la especie mayoritaria sea efectivamente  $\text{N}^*$ , la reacción de descomposición de amoníaco no puede ser descrita considerando solo una única especie adsorbida. Similares observaciones ha sido propuestas por Stoltze [40].

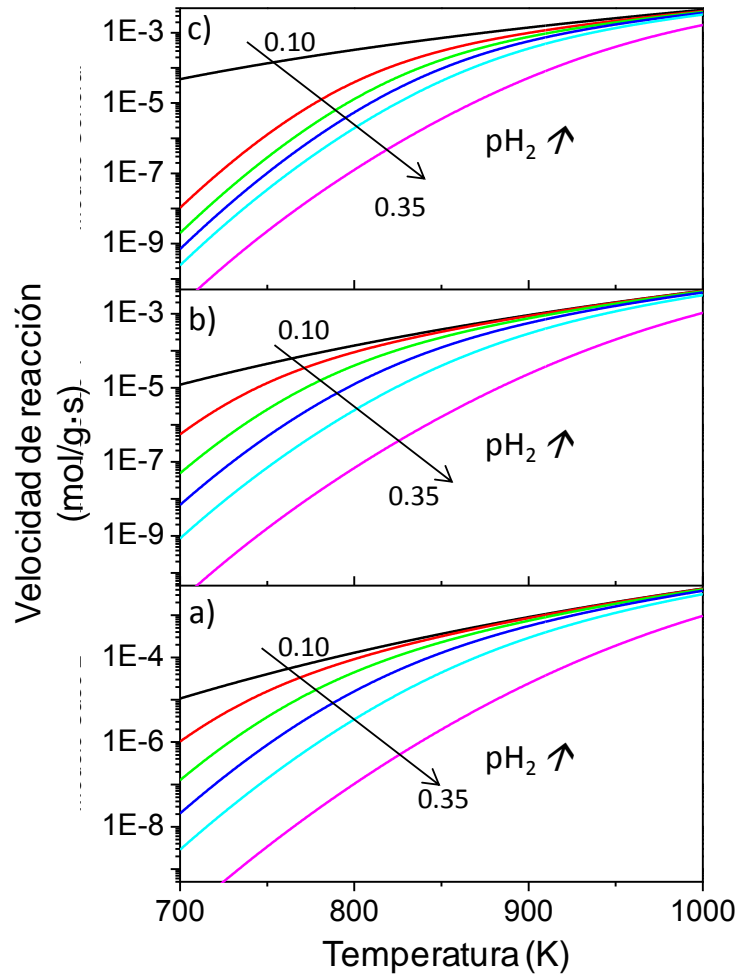


Figura 7.17: Velocidad de descomposición de amoníaco en función de la temperatura para diferentes presiones parciales de hidrógeno, y  $p_{\text{NH}_3} = 0,65 \text{ atm.}$ ; a) Modelo Caso 2; b) Modelo Caso 1; c) Modelo General.

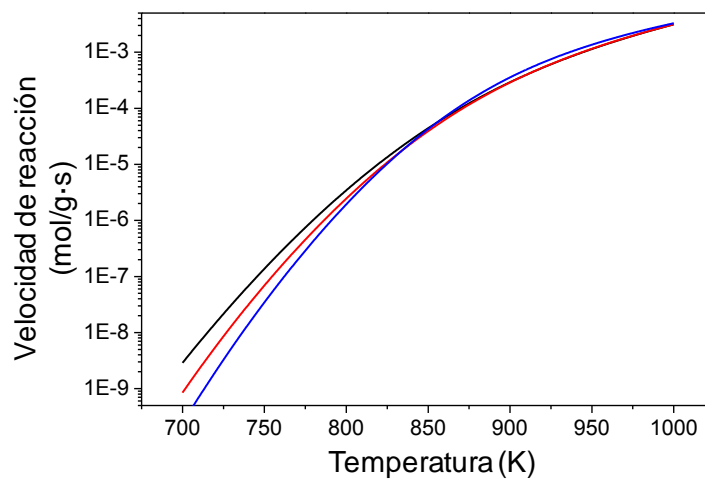


Figura 7.18: Comparación de la velocidad de reacción para los modelos General (L. Azul), Caso 1 (L. Roja) y Caso 2 (L. Negra). Para una alimentación de  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/0$ .

## 7.6 Discriminación de los modelos cinéticos desarrollados.

En base a los resultados obtenidos con los modelos tanto potencial, así como por los modelos “Caso 1”, “Caso 2” y el “Modelo General”, no es evidente concluir cuales de las expresiones de velocidad representa mejor los datos experimentales dada la diferente estructura matemática y el diferente número de parámetros involucrados por cada uno de ellos. Como se pudo observar, los datos de los parámetros cinéticos obtenidos por cada modelo, se aproxima bastante bien a los publicados por otros investigadores. Inclusive permitiendo describir adecuadamente los resultados en base al modelo de Tempkin o el de Tamaru. En la tabla 7.2, se presentaron los criterios estadísticos empleados para la determinación del modelo que mejor ajusta los datos experimentales y cuyos resultados son mostrados en la tabla 7.7.

Una comparación directa de los SRC no puede realizarse debido a que el modelo “Caso 1” o el modelo “General”, tienen un mayor número de parámetros. Por tanto, ha sido necesaria la comparación de los modelos mediante el uso de criterios estadísticos como el “Criterio de Selección de Modelos” (CSM). El criterio de selección de modelos, está derivado del criterio de información de Akaike [54], y permite hacer una comparación directa entre modelos con distinto número de parámetros ( $p$ ) que se requieren para obtener el ajuste. El ajuste más adecuado será aquél que tenga mayor valor de CSM, ya que se desea maximizar el “contenido de información” del modelo, es decir, obtener la bondad de un ajuste teniendo en cuenta también la sencillez del mismo minimizando el número de parámetros. Analizando los resultados desde

este punto de vista, es posible determinar que el modelo “General”, es el que mejor ajusta los datos experimentales.

Como fue discutido durante el apartado 7.5.1, el modelo potencial, muestra una buena adecuación de los datos experimentales con los datos calculados, sin embargo, este modelo falla en no poder predecir las variaciones de tanto  $\alpha$ ,  $\beta$  y la energía de activación.

Tabla 7.7: Parámetros estadísticos comúnmente empleados para la determinación de la confiabilidad del modelo de ajuste cinético.

Parámetro estadístico	Modelo Potencial <sup>a</sup>	Modelo “Caso 2” <sup>a</sup>	Modelo “Caso1” <sup>b</sup>	Modelo General <sup>c</sup>
SRC	0,296	0,347	0,340	0,114
SRT	15,973	15,973	15,973	15,973
CSM	3,930	3,80	3,80	4,78

Donde p es el número de parámetros: <sup>a</sup> p=4; <sup>b</sup> p=6, <sup>c</sup> p=12, en todos los casos el número de experimentos es 150.

## 7.7 Conclusiones

La reacción de descomposición catalítica de amoníaco ha sido estudiada en un amplia rango de presiones de amoníaco e hidrógeno, y estudiada en un reactor integral desde 0% al 100% conversión. La evaluación de los datos mediante diferentes modelos, ha revelado que la reacción es retardada por el efecto inhibitor del hidrógeno. A altas temperaturas, este efecto se debe principalmente a la re-hidrogenación de las especies  $\text{NH}_x$ , mientras que el bloqueo de los sitios activos del catalizador por especies  $\text{H}^*$ , está presente en condiciones de baja temperatura y elevadas conversiones.

Las diferencias observadas por otros autores en relación a las energías de activación aparente, e incluso a los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , están estrictamente asociados al grado de recubrimiento de las diferentes especies adsorbidas en el catalizador y las cuales dependen de las condiciones de operación con las que han sido llevadas a cabo los experimentos.

Se determinó que un modelo cinético basado en un mecanismo de LH, es capaz de reproducir satisfactoriamente los datos experimentales para un gran intervalo de condiciones de presión y temperatura, mostrando analogía con el mecanismo propuesto tanto por Tamaru como por Temkin.

Más allá de las diferencias observadas entre los diferentes parámetros cinéticos estimados por los diferentes modelos usados, fue posible determinar que el modelo denominado General es capaz de estimar con un mayor grado de adecuación los datos experimentales obtenidos.

De acuerdo al modelo cinético planteado y los resultados obtenidos, es posible afirmar que la etapa o paso lento de la reacción es la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno y que el efecto inhibitor del hidrógeno, generado por la re-hidrogenación de las especies nitrogenadas en la superficie, y cuyo efecto disminuye con el aumento de la temperatura.



## 7.8 Referencias

- [1] Crabtree GW, Dresselhaus MS, Buchanan MV. The Hydrogen Economy. *Physics Today*. 2004;57(12):39-44.
- [2] Haber F, Van Oordt G. Über Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (Vorläufige Mitteilung.). *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1905;43(1):111-5.
- [3] Perman EP. The direct synthesis of ammonia. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1905;76(508):167-74.
- [4] Robertson AJB. The Early History of Catalysis. *Platinum Met Rev*. 1975; 19(2):64-9.
- [5] Thenard PLDaLJ. *Ann Chim Phys*. 1823;23:440.
- [6] M. Appl A, in Ullmann's Ammonia, in Ullmann's. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. 2006;on-line edn.
- [7] Ichikawa S. Volcano-shaped curves in heterogeneous catalysis. *Chemical Engineering Science*. 1990;45(2):529-35.
- [8] Temkin M, Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica Urss*. 1940;12(3):327-56.
- [9] Tamaru K. A "new" general mechanism of ammonia synthesis and decomposition on transition metals. *Accounts of Chemical Research*. 1988;21(2):88-94.
- [10] Djéga-Mariadassou G, Shin CH, Bugli G. Tamaru's model for ammonia decomposition over titanium oxynitride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999;141(1-3):263-7.
- [11] Löffler DG, Schmidt LD. Kinetics of NH<sub>3</sub> decomposition on iron at high temperatures. *Journal of Catalysis*. 1976;44(2):244-58.
- [12] Löffler DG, Schmidt LD. Kinetics of NH<sub>3</sub> decomposition on polycrystalline Pt. *Journal of Catalysis*. 1976;41(3):440-54.
- [13] Ozaki A, Taylor H, Boudart M. KINETICS AND MECHANISM OF THE AMMONIA SYNTHESIS. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*. 1960;258(1292):47-62.
- [14] Chellappa AS, Fischer CM, Thomson WJ. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*. 2002;227(1-2):231-40.
- [15] Bradford MCJ, Fanning PE, Vannice MA. Kinetics of NH<sub>3</sub> Decomposition over Well Dispersed Ru. *Journal of Catalysis*. 1997;172(2):479-84.
- [16] Egawa C, Nishida T, Naito S, Tamaru K. Ammonia decomposition on (1 1 10) and (0 0 1) surfaces of ruthenium. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984;80(6):1595-604.
- [17] Tsai W, Weinberg WH. Steady-state decomposition of ammonia on the ruthenium(001) surface. *The Journal of Physical Chemistry*. 1987;91(20):5302-7.
- [18] Stolbov S, Rahman TS. First-principles study of some factors controlling the rate of ammonia decomposition on Ni and Pd surfaces. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;123(20):204716.
- [19] Dumesic JAR, D. F.; Aparicio, L. M.; Rekoske, J. E., Treviño AA. *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. American Chemical Society 1998;Oxford University Press: New York;1st Edition.
- [20] Deshmukh SR, Mhadeshwar AB, Vlachos DG. Microreactor Modeling for Hydrogen Production from Ammonia Decomposition on Ruthenium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004;43(12):2986-99.
- [21] Appari S, Janardhanan VM, Jayanti S, Maier L, Tischer S, Deutschmann O. Micro-kinetic modeling of NH<sub>3</sub> decomposition on Ni and its application to solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Science*. 2011;66(21):5184-91.

- [22] Shustorovich E, Sellers H. The UBI-QEP method: A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces. *Surface Science Reports*. 1998;31(1-3):1-119.
- [23] Chattopadhyay A, Yang H, Whitten JL. Adsorption of ammonia on nickel(111). *The Journal of Physical Chemistry*. 1990;94(16):6379-83.
- [24] Dumesic JA, Trevino AA. Kinetic simulation of ammonia synthesis catalysis. *Journal of Catalysis*. 1989;116(1):119-29.
- [25] Vilekar SA, Fishtik I, Datta R. The peculiar catalytic sequence of the ammonia decomposition reaction and its steady-state kinetics. *Chemical Engineering Science*. 2012;71(0):333-44.
- [26] Fishtik I, Callaghan CA, Datta R. Reaction Route Graphs. I. Theory and Algorithm. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(18):5671-82.
- [27] Guthrie WL, Sokol JD, Somorjai GA. The decomposition of ammonia on the flat (111) and stepped (557) platinum crystal surfaces. *Surface Science*. 1981;109(2):390-418.
- [28] Yin SF, Xu BQ, Zhou XP, Au CT. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis A-General*. 2004;277(1-2):1-9.
- [29] Zhong Z-h, Aika K-i. Effect of ruthenium precursor on hydrogen-treated active carbon supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Inorganica Chimica Acta*. 1998;280(1-2):183-8.
- [30] J.M. Smith HVN, Michael Abbott, ed. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. November 12, 2004 ed. United States: The McGraw-Hill Chemical Engineering Series 2004.
- [31] Stoltze P. Microkinetic simulation of catalytic reactions. *Progress in Surface Science*. 2000;65(3-4):65-150.
- [32] Djéga-Mariadassou G, Shin C-H, Bugli G. Tamaru's model for ammonia decomposition over titanium oxynitride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999;141(1-3):263-7.
- [33] O. AbL, Temkin M. Citado por Tsai: *Journal Physical Chemistry*, (1985), 89, 4926. *Russ J of Phys Chem*. 1959;33:585.
- [34] Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Strauss Offsetdruck, Morlenbach; 2003.
- [35] S. K. Roy NR, K. Mukherjee, S. P. Sen. Kinetic and Mechanism of Ammonia Decomposition Over Alumina Supported Nickel Catalyst. The fertilizer Corporation of India Limited. 1975;41, A(5):485-95.
- [36] Nozik AJ, Behnken DW. Kinetics and mechanism of the decomposition of ammonia on nonferrous surfaces. *Journal of Catalysis*. 1965;4(4):469-79.
- [37] Brunauer S, Emmett PH. Chemisorptions of Gases on Iron Synthetic Ammonia Catalysts<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62(7):1732-46.
- [38] Brunauer S, Love KS, Keenan RG. Adsorption of Nitrogen and the Mechanism of Ammonia Decomposition Over Iron Catalysts\*. *Journal of the American Chemical Society*. 1942;64(4):751-8.
- [39] Love KS, Brunauer S. The Effect of Alkali Promoter Concentration on the Decomposition of Ammonia Over Doubly Promoted Iron Catalysts\*. *Journal of the American Chemical Society*. 1942;64(4):745-51.
- [40] Stoltze P, Nørskov JK. An interpretation of the high-pressure kinetics of ammonia synthesis based on a microscopic model. *Journal of Catalysis*. 1988;110(1):1-10.
- [41] Chellappa AS, Fischer CM, Thomson WJ. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*. 2002;227(1-2):231-40.
- [42] Prasad V, Karim AM, Arya A, Vlachos DG. Assessment of Overall Rate Expressions and Multiscale, Microkinetic Model Uniqueness via Experimental Data

- Injection: Ammonia Decomposition on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;48(11): 5255-65.
- [43] Zheng W, Zhang J, Xu H, Li W. NH<sub>3</sub> Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect. *Catalysis Letters*. 2007;119(3):311-8.
- [44] Logan SR, Kemball C. The catalytic decomposition of ammonia on evaporated metal films. *Transactions of the Faraday Society*. 1960;56:144-53.
- [45] Kunsman CH. THE THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIA ON IRON CATALYSTS. II. *Journal of the American Chemical Society*. 1929;51(3):688-95.
- [46] Zhang J, Xu H, Li W. Kinetic study of NH<sub>3</sub> decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect. *Applied Catalysis A: General*. 2005;296(2):257-67.
- [47] Takezawa N, Mezaki R. Langmuir-temkin-pyzhev rate models for ammonia decomposition reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1970;48(4):428-31.
- [48] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938;60(2):309-19.
- [49] Temkin M, Morozov N, Shapatina E. *Kinetic and Catalysis*. 1963;4(2):260.
- [50] Prasad V, Karim AM, Arya A, Vlachos DG. Assessment of Overall Rate Expressions and Multiscale, Microkinetic Model Uniqueness via Experimental Data Injection: Ammonia Decomposition on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;48(11):5255-65.
- [51] Danielson LR, Dresser MJ, Donaldson EE, Dickinson JT. Adsorption and desorption of ammonia, hydrogen, and nitrogen on ruthenium (0001). *Surface Science*. 1978;71(3):599-614.
- [52] Gland JL, Kollin EB. Ammonia adsorption on the Pt(111) AND Pt(S)-6(111) x (111) surfaces. *Surface Science*. 1981;104(2-3):478-90.
- [53] Foner SN, Hudson RL. Vibrationally excited nitrogen molecules formed in the catalytic decomposition of ammonia on platinum. *The Journal of Chemical Physics*. 1984;80(1):518-23.
- [54] Akaike H. An information Criterion (AIC). *Math Sci*. 1976;14:5-9.

## **8. Conclusiones Generales**

---

## Conclusiones y perspectivas

A lo largo de este trabajo doctoral, diferentes aspectos de la reacción de descomposición de amoníaco han sido estudiados. Desde el tipo de fase activa, tipo y configuración del soporte catalítico, hasta la cinética propia de la reacción de descomposición de  $\text{NH}_3$ . Entre las principales conclusiones es posible destacar:

El uso de catalizadores estructurados de cordierita como soporte de fases activas como níquel o rutenio, presenta un mejor desempeño catalítico que los tradicionales catalizadores de lecho fijo.

La incorporación de nanofibras de carbono como soporte catalítico en un reactor estructurado abre la posibilidad no sólo de modelar las propiedades texturales, sino además incrementar las propiedades de transferencia electrónica entre la partícula catalítica y el soporte.

La incorporación de diferentes grupos funcionales nitrogenados y/o heteroátomos (N) dentro de la propia matriz carbonosa, mediante la funcionalización o dopaje in-situ, por el método CVD, aparte de incrementar las propiedades electrónicas del material resultante como ha sido ampliamente reportado, evita procesos de pos-funcionalización con agentes oxidantes, que pueden generar deterioros en las propiedades mecánicas del composite sintetizado.

El estudio cinético de la formación de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF), mediante la aplicación de un modelo fenomenológico basado en la formación de CNT, abre la posibilidad de modular el contenido final de nitrógeno, así como el tipo de funcionalidad incorporada al material

carbonoso, donde las especies piridínicas están más favorecidas en el intervalo de baja temperatura, mientras que las especies cuaternarias en la zona de alta temperatura. La evolución de los distintos parámetros cinéticos calculados, son consistentes con la evolución de las curvas de producción de N-CNF.

La reacción de descomposición de amoníaco ha sido investigada empleando como soporte catalítico el material dopado con nitrógeno (N-NCF), empleando rutenio como fase activa. Encontrando que el decrecimiento de la concentración de nitrógeno medido por XPS y en especial de los grupos piridínicos, luego de la impregnación con Ru, demuestra la existencia de una fuerte interacción de los grupos piridínicos con el precursor de rutenio, posiblemente a través del par de electrones del grupo piridínico.

Los resultados obtenidos mediante XPS de los diferentes catalizadores, mostraron que las diferencias observadas en actividad por estos sólidos, estaba relacionada con el contenido de Ru<sup>0</sup>, cuya concentración aumentaba a medida que incrementaba la concentración de especies cuaternarias.

Posiblemente la incorporación de nitrógeno dentro de la estructura gráfica de la nanofibra, actúa como promotor electrónico, similar al efecto que ejercen promotores de potasio en catalizadores de rutenio. Por tanto, disminuyendo de la barrera energética para la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno, el cual se ha reportado como paso limitante en la reacción de descomposición de amoníaco.

El estudio cinético de la reacción de descomposición de amoníaco llevado a cabo sobre un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y empleando diferentes modelos cinéticos permitió determinar que un modelo basado en un mecanismo de Langmuir-

Hinshelwood, es capaz de describir adecuadamente la cinética de descomposición. A partir de criterios estadísticos, basados en criterios de selección de modelos (CSM), se pudo determinar que el modelo que mejor y mayor información aporta, ha sido el modelo denominado Caso General, el cual considera que la superficie esta principalmente recubierta por especies  $N^*$ , pero la concentración de las demás especies adsorbidas en la superficie del catalizador no pueden ser desestimadas.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en este trabajo doctoral, es posible concluir que el amoniaco como “carrier” de hidrógeno, se presenta como un buen candidato, para mitigar los problemas relacionados con el transporte y/o almacenamiento de hidrógeno, o con los problemas asociados a los procesos de reformado de hidrocarburos. Sin embargo, aun se requerirán investigaciones adicionales que permitan llevar a cabo esta reacción a menor temperatura, la cual es uno de los factores limitantes para ser viable el proceso.

En la actualidad existen nichos concretos de mercado como la producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica amoniaco derivado de los procesos de gasificación de biomasa o carbón, que pudieran verse beneficiados de este tipo de tecnología. Adicionalmente, se prevé que en un futuro cercano las nuevas tecnologías puedan proveer de la energía limpia y sostenible necesaria para llevar para reducir los costos de producción de amoniaco y hacer aún más viable la producción de hidrógeno a partir de  $NH_3$ .

## **9. Anexos**

---



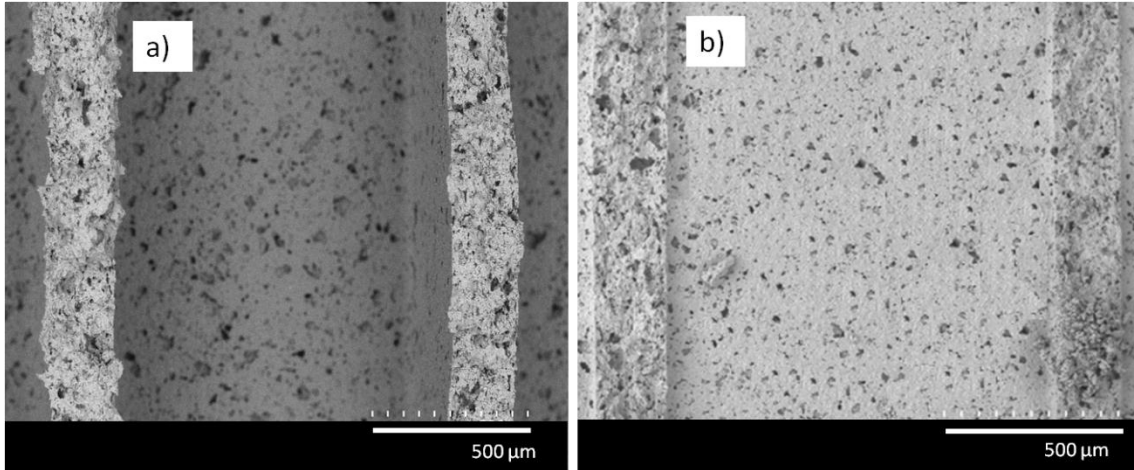


Figura A.3.1: Imágenes SEM del soporte estructurado de cordierita: (a) Antes de la deposición y después de la deposición de alúmina, a y b, respectivamente.

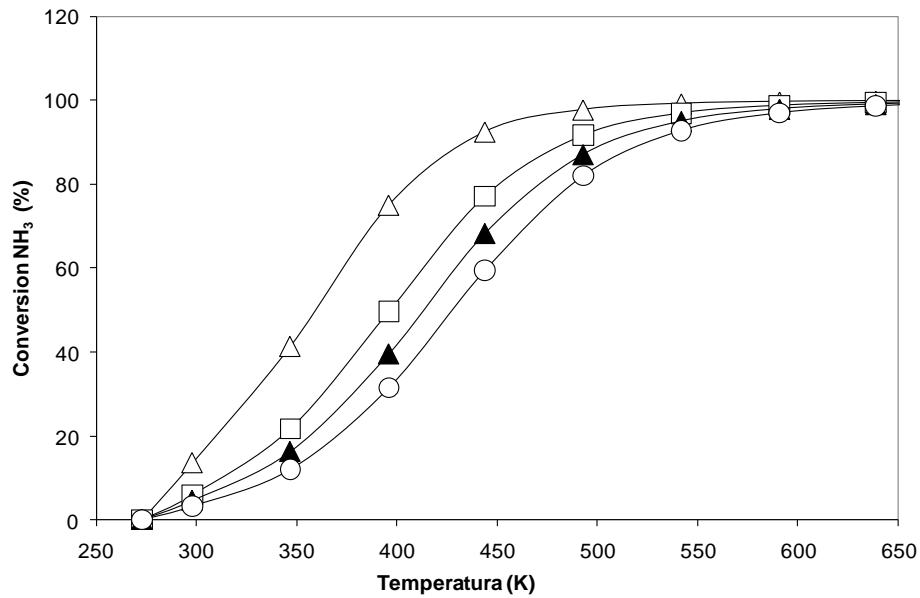


Figura A.3.2: Conversión de equilibrio de NH<sub>3</sub> calculada para diferentes concentraciones empleando el software HSC Chemistry (Outotec). ( $\Delta$ ) 5%NH<sub>3</sub>/Ar; ( $\square$ ) 25% NH<sub>3</sub>/Ar, ( $\blacktriangle$ ) 50 NH<sub>3</sub>/Ar y ( $\circ$ ) 100% NH<sub>3</sub>/Ar.

Tabla.A.3.1: Cuantificación del contenido de Ni en el catalizador estructurado de níquel mediante TPR y XPS a diferentes temperaturas de reducción.

Catalizador	Temp. Reducción (K)	TPR (%)	XPS (% at.)
		Ni <sup>0</sup> /Ni <sub>total</sub>	Ni/Al
Ni/Al/M	773	28	0,23
	1073	44	0,11
	1123	45	0,05

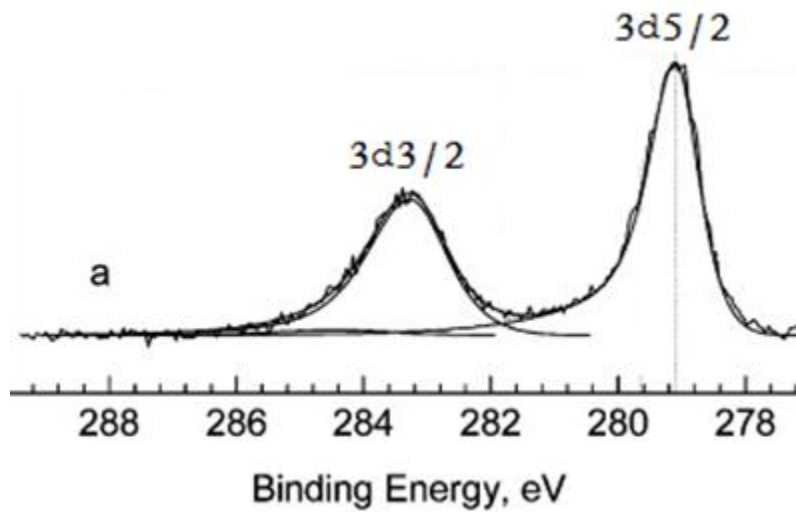


Figura A.3.3: Espectro de XPS del nivel 3d del rutenio. Fuente: App. Catal. B: Volumen 101, (3-4), 548-559.

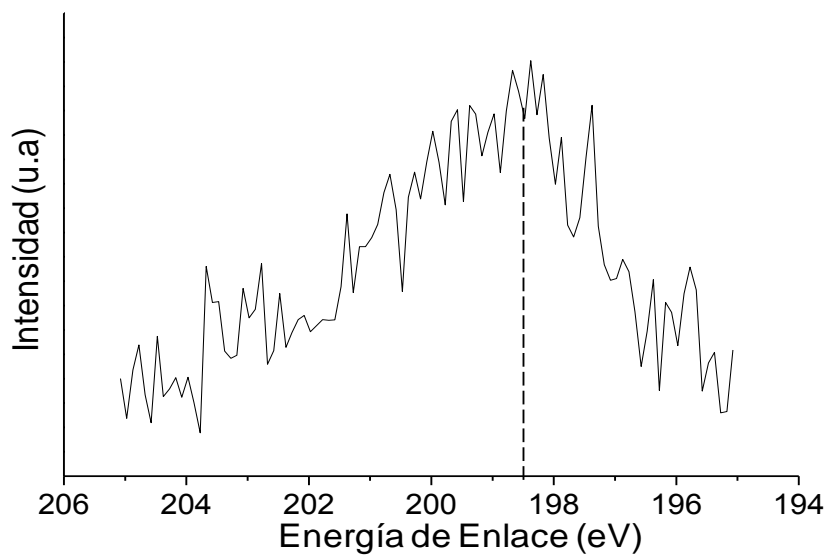


Figura A.3.4: Espectro XPS de la región 2p del Cl en el catalizador Ru(Cl)/Al/M luego de reacción.

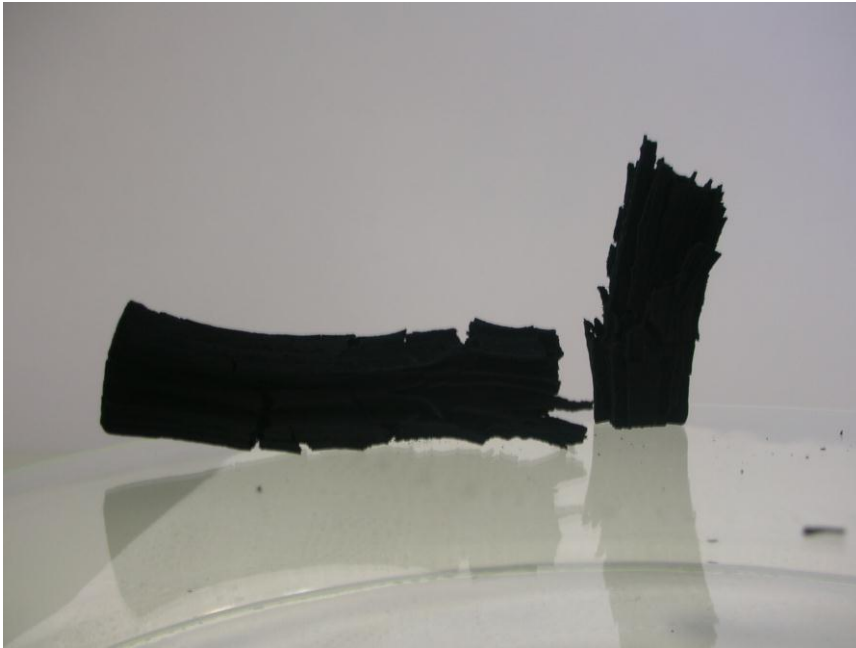


Figura A.4.1: Fotografía de un monolito de cordierita luego de crecimiento 1023 K, empleando una composición de 50%  $\text{NH}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

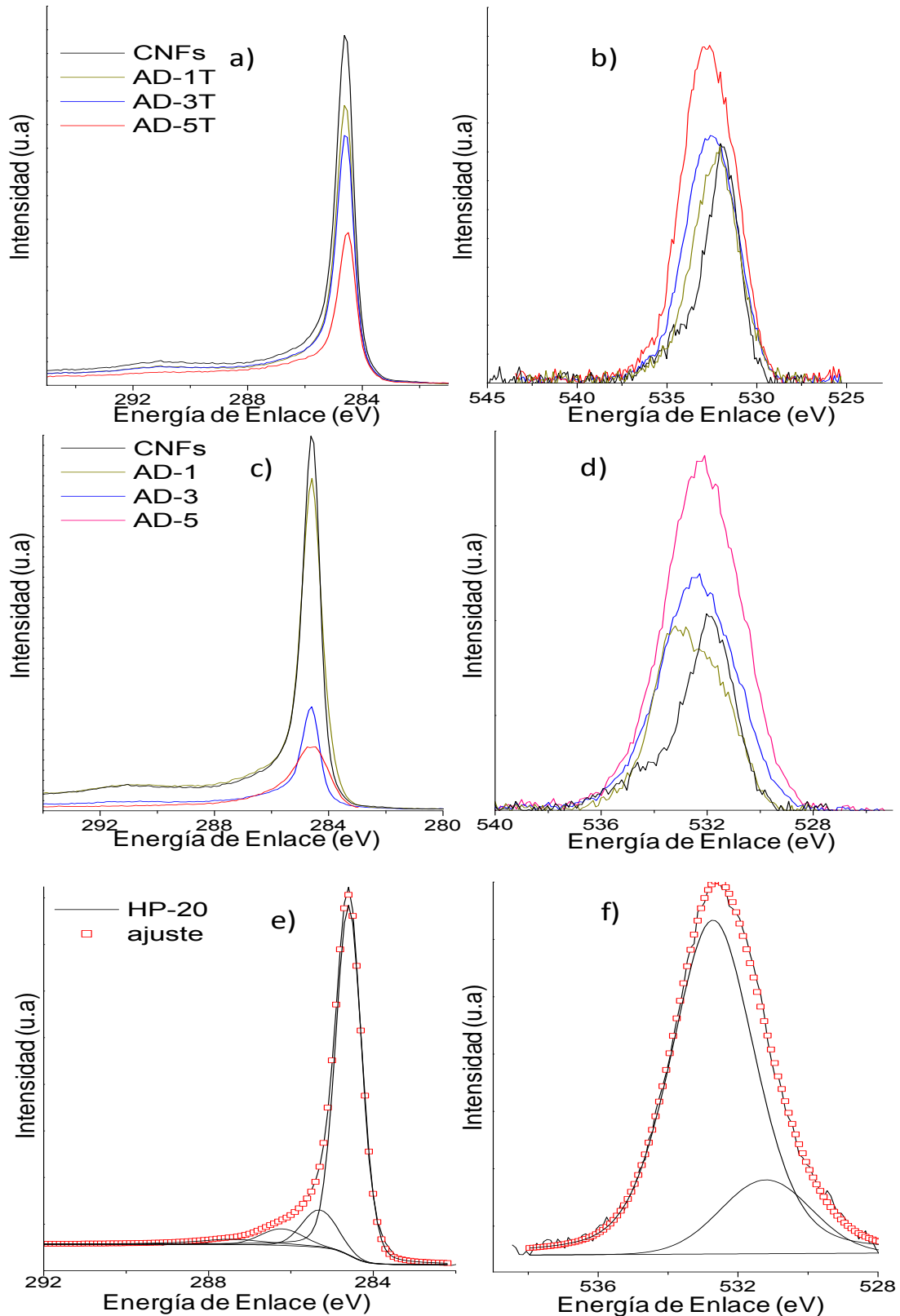


Figura A.4.2: Espectros e XPS del C1s y O1s de los tratamientos de funcionalización realizados. (a y b) Ácido nítrico (1M) a temperatura de ebullición. (c y d) Ácido nítrico (1M). (e y f) Peróxido de hidrógeno, se muestra su deconvolución.

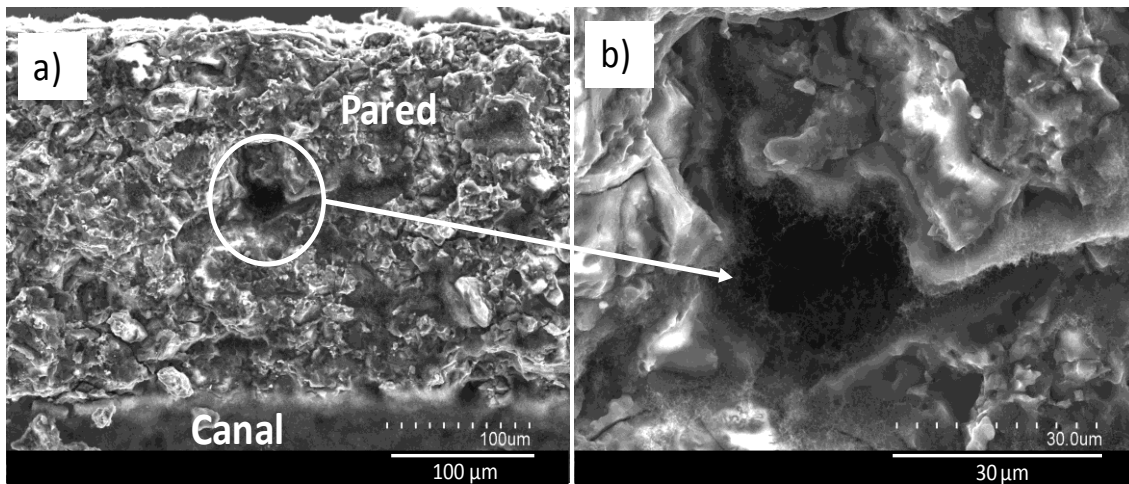


Figura A.4.3: Imagen SEM; a) Pared de un canal del soporte estructurado; b) Magnificación de un agujero de una pared.

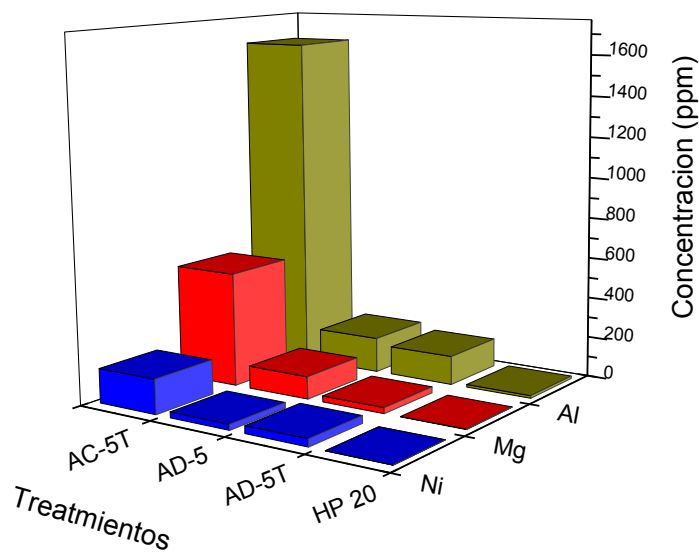


Figura A.4.4: Concentración de metales lixiviados en la soluciones empeladas durante el proceso de funcionalización (Ni, Mg, Al) luego de los tratamientos más agresivos de cada serie.

Tabla A.7.1: Condiciones experimentales estudiadas para la determinación de los parámetros cinéticos.

Experimento	$W/(F_{\text{NH}_3})_0$ (g.s/mol)	$(p_{\text{NH}_3})_0$ (atm.)	$(p_{\text{H}_2})_0$ (atm.)	$(p_{\text{Ar}})_0$ (atm.)
1	13921,9	0,031	0,494	0,475
2	3333,4	0,108	0,786	0,107
3	1342,5	0,219	0,664	0,117
4	1407,3	0,233	0,767	0,000
5	729,2	0,302	0,456	0,242
6	1029,5	0,303	0,697	0,000
7	420,2	0,376	0,624	0,000
8	568,0	0,439	0,561	0,000
9	831,6	0,515	0,000	0,485
10	431,0	0,507	0,493	0,000
11	380,0	0,737	0,263	0,000
12	420,3	0,849	0,151	0,000
13	444,3	1,000	0,000	0,000

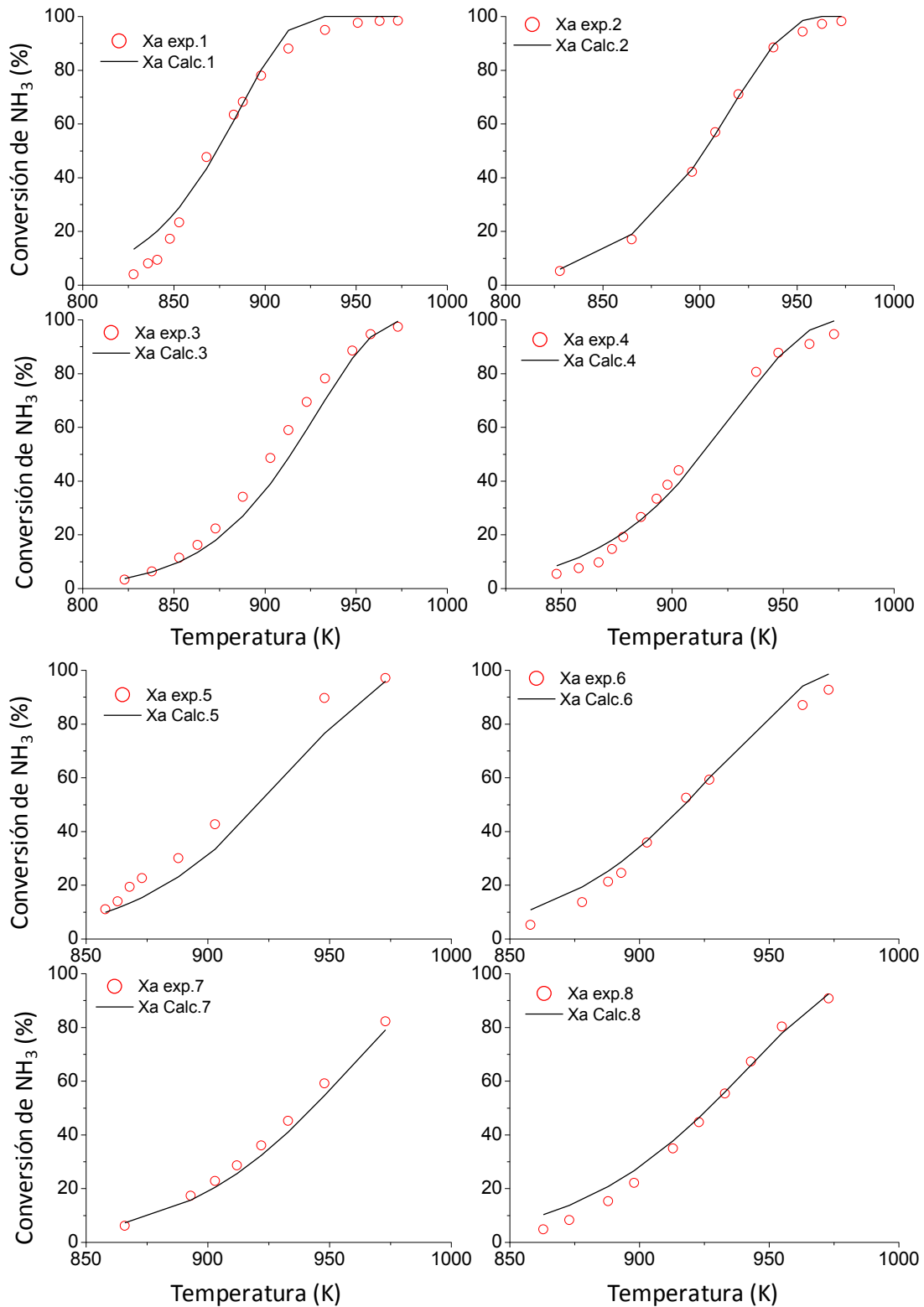
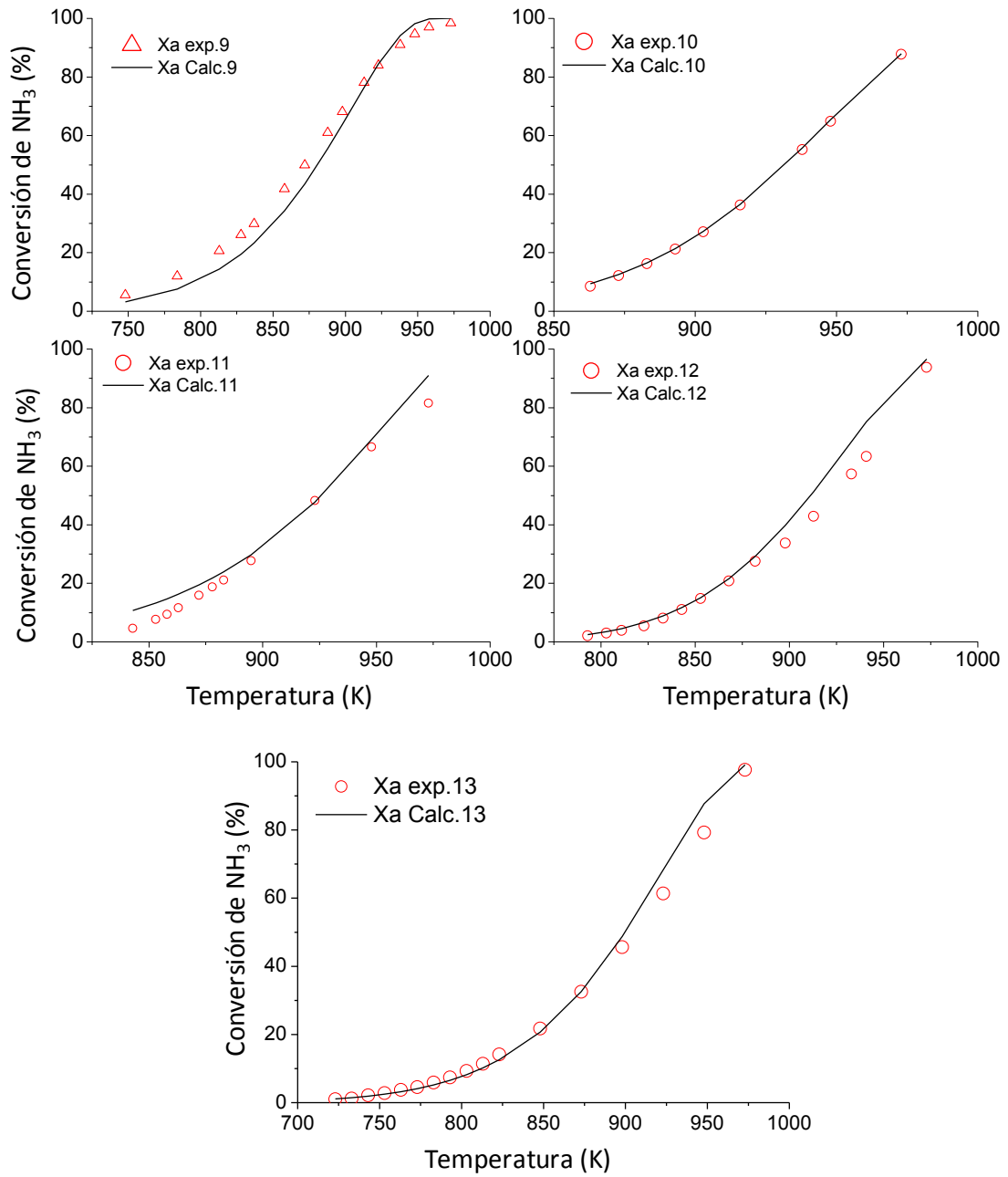


Figura A.7.1: Ajuste de los experimentos mediante el modelo de potencial.

Continuación figura A.7.1





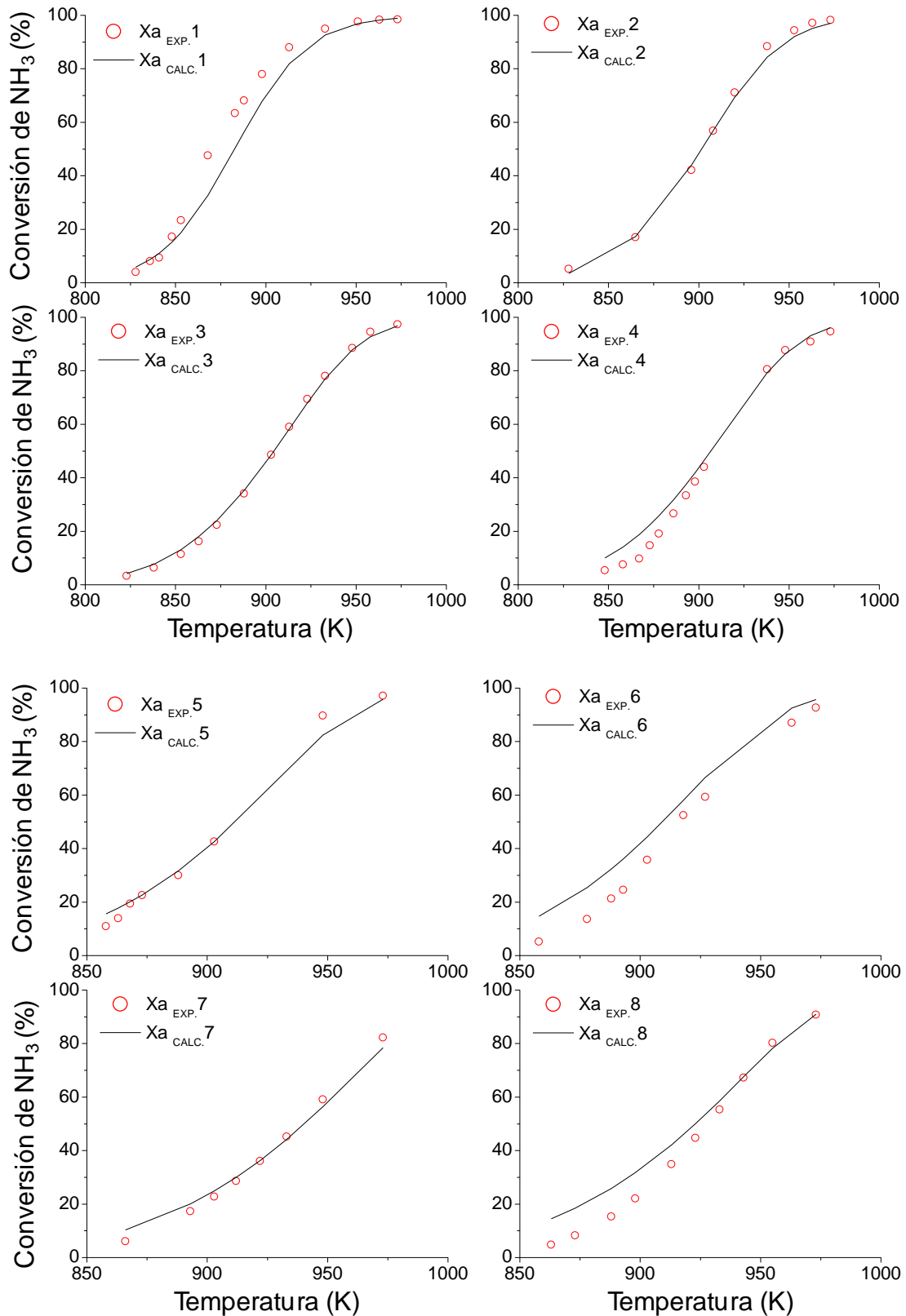
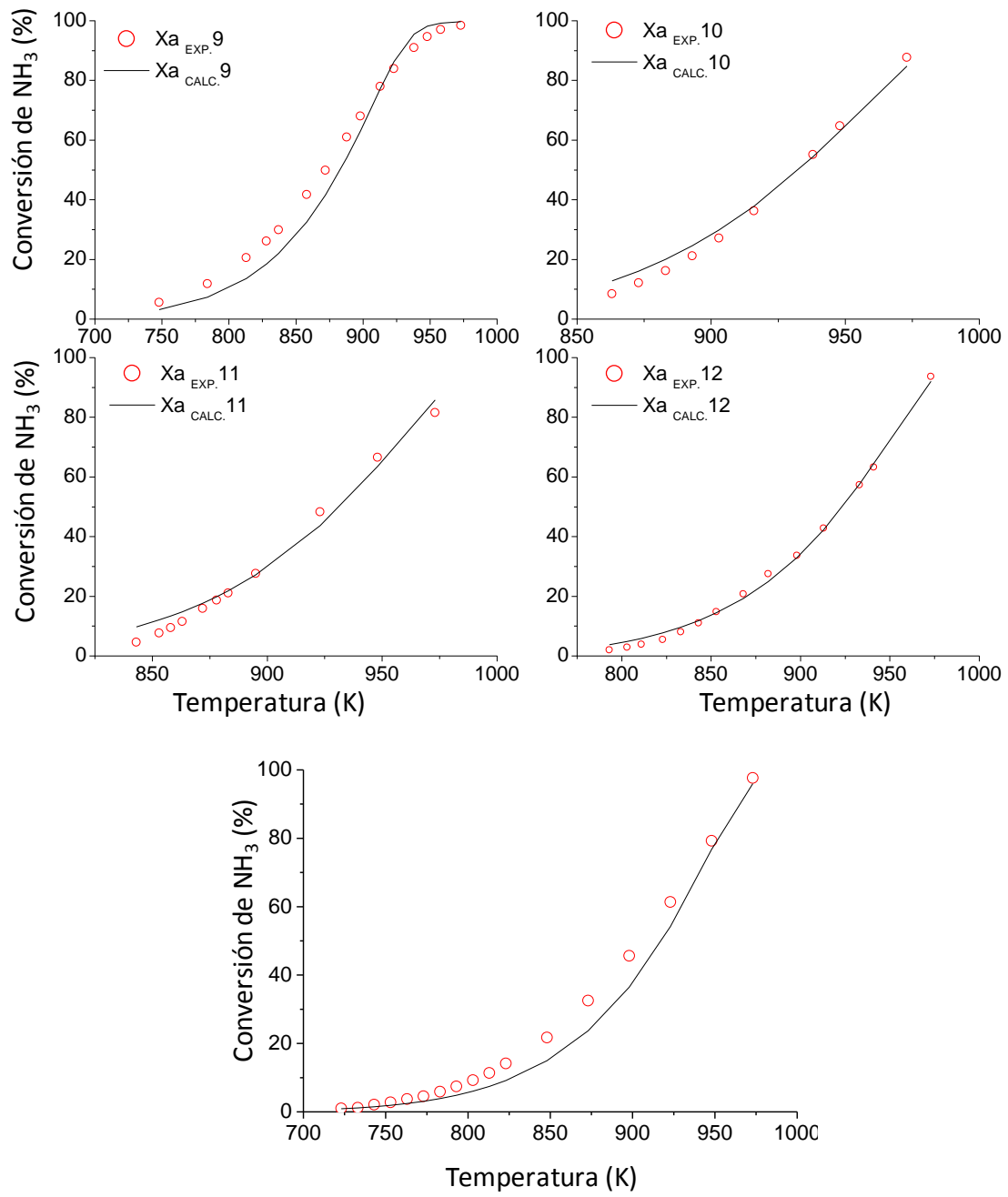


Figura A.7.2: Ajuste de los experimentos mediante el modelo denominado "caso 2".

continuación Figura A.7.2



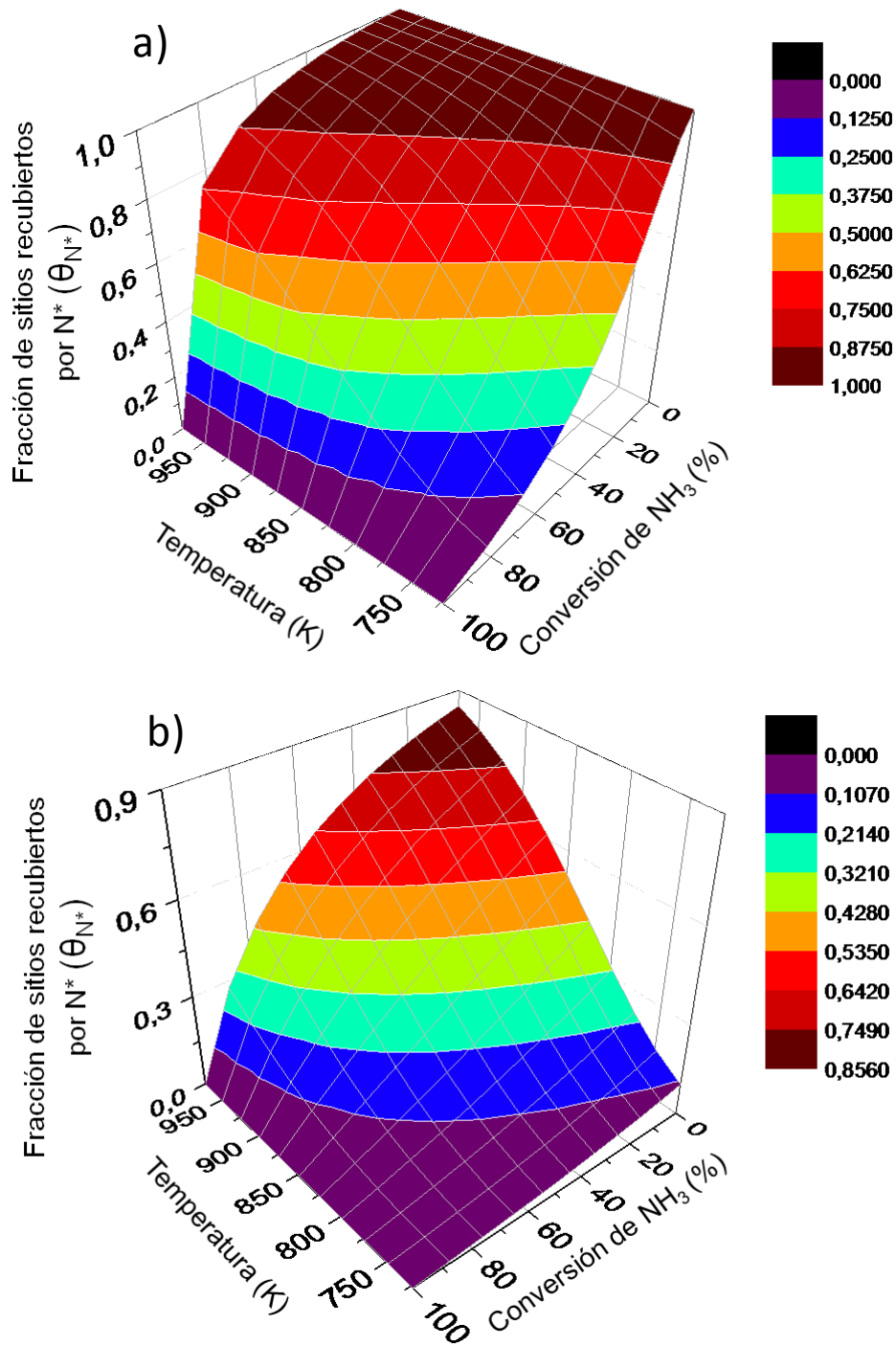


Figura A.7.3: Evolución del grado de recubrimiento de  $N^*$  en función de la conversión y la temperatura de reacción, cuando se alimenta al reactor: a)  $NH_3/H_2 = 1.0/0.0$ ; b)  $NH_3/H_2 = 0.233/0.767$ .

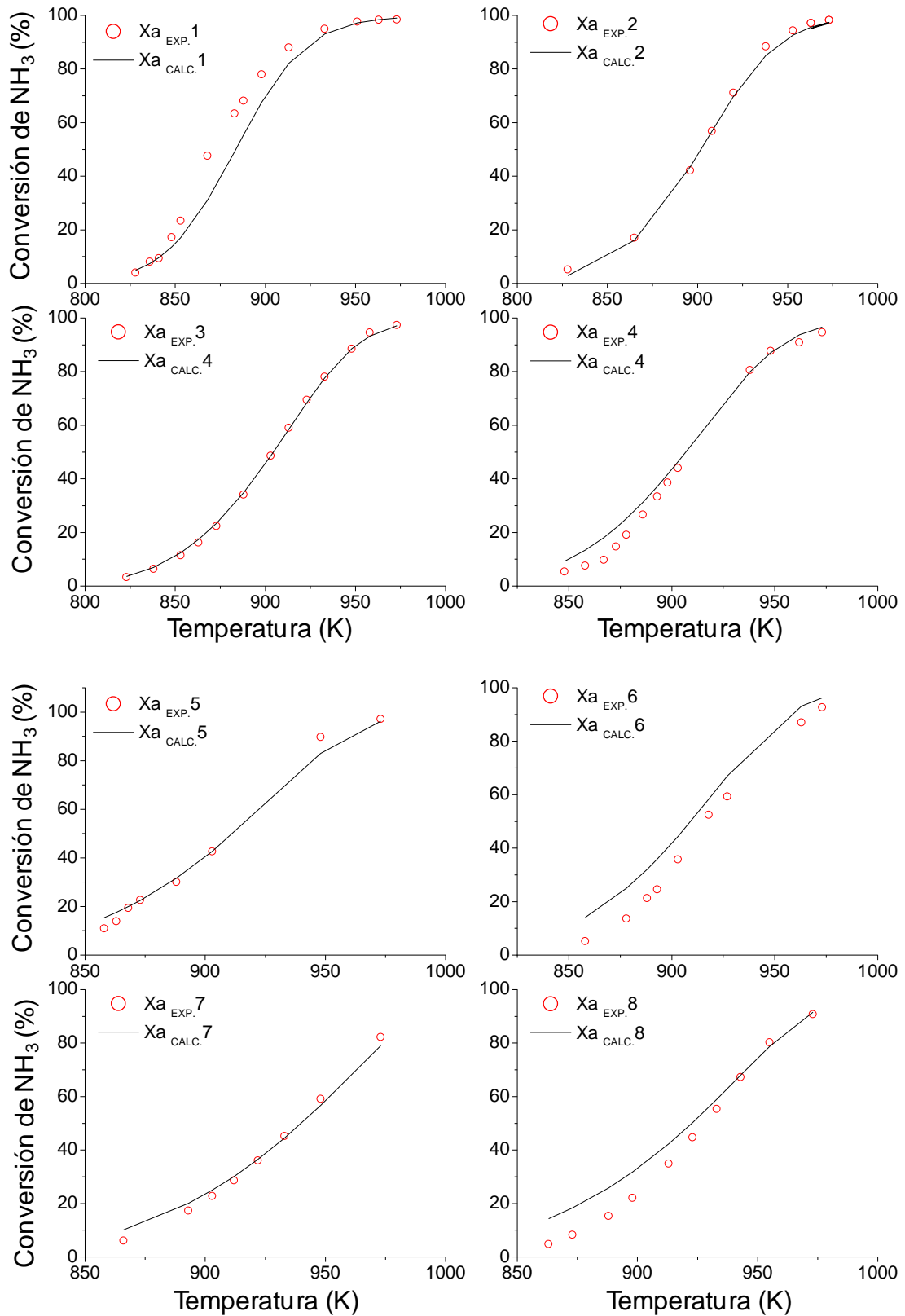
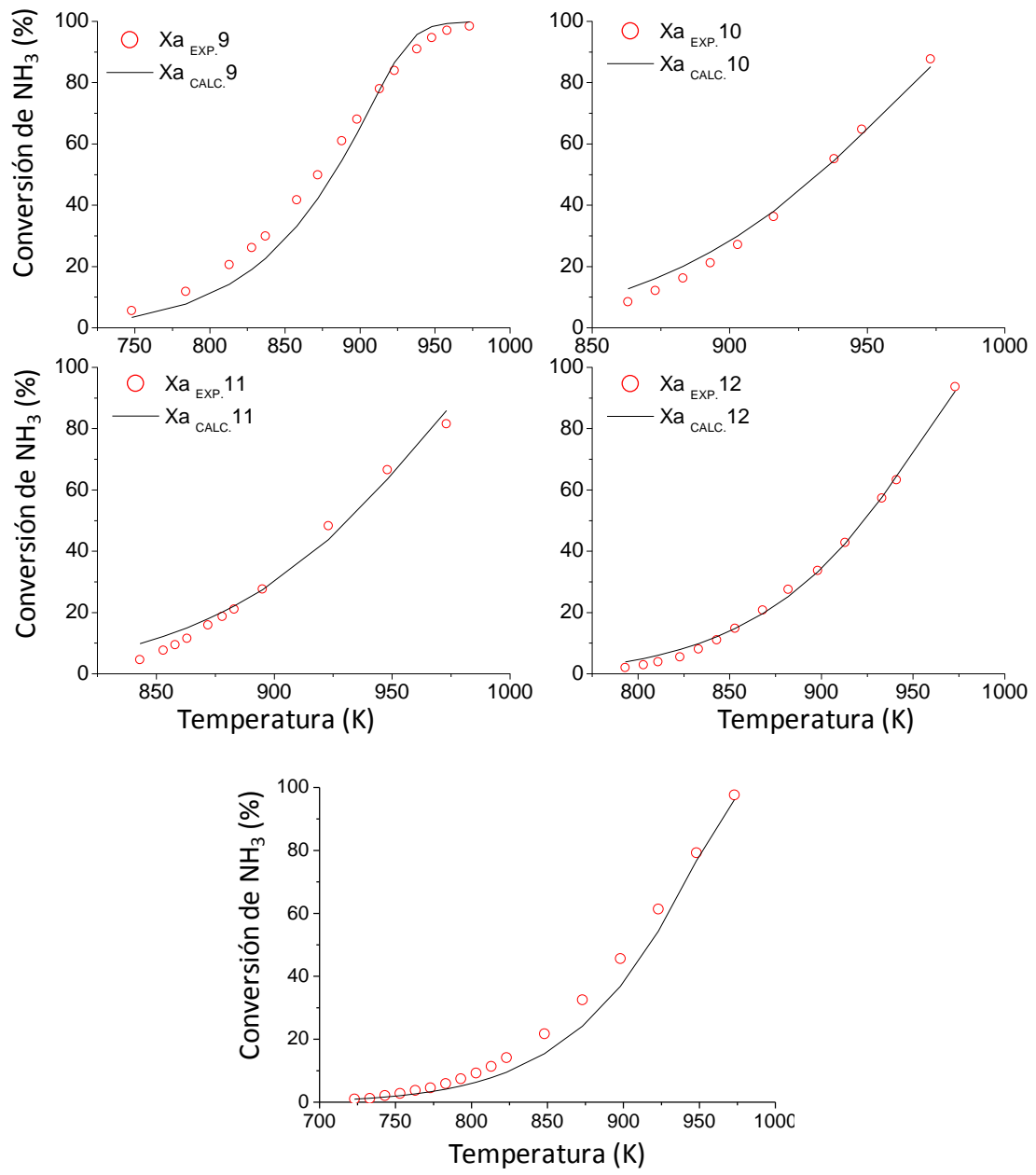


Figura A.7.4: Ajuste de los experimentos mediante el modelo de denominador "caso 1".

Continuación Figura A.7.3



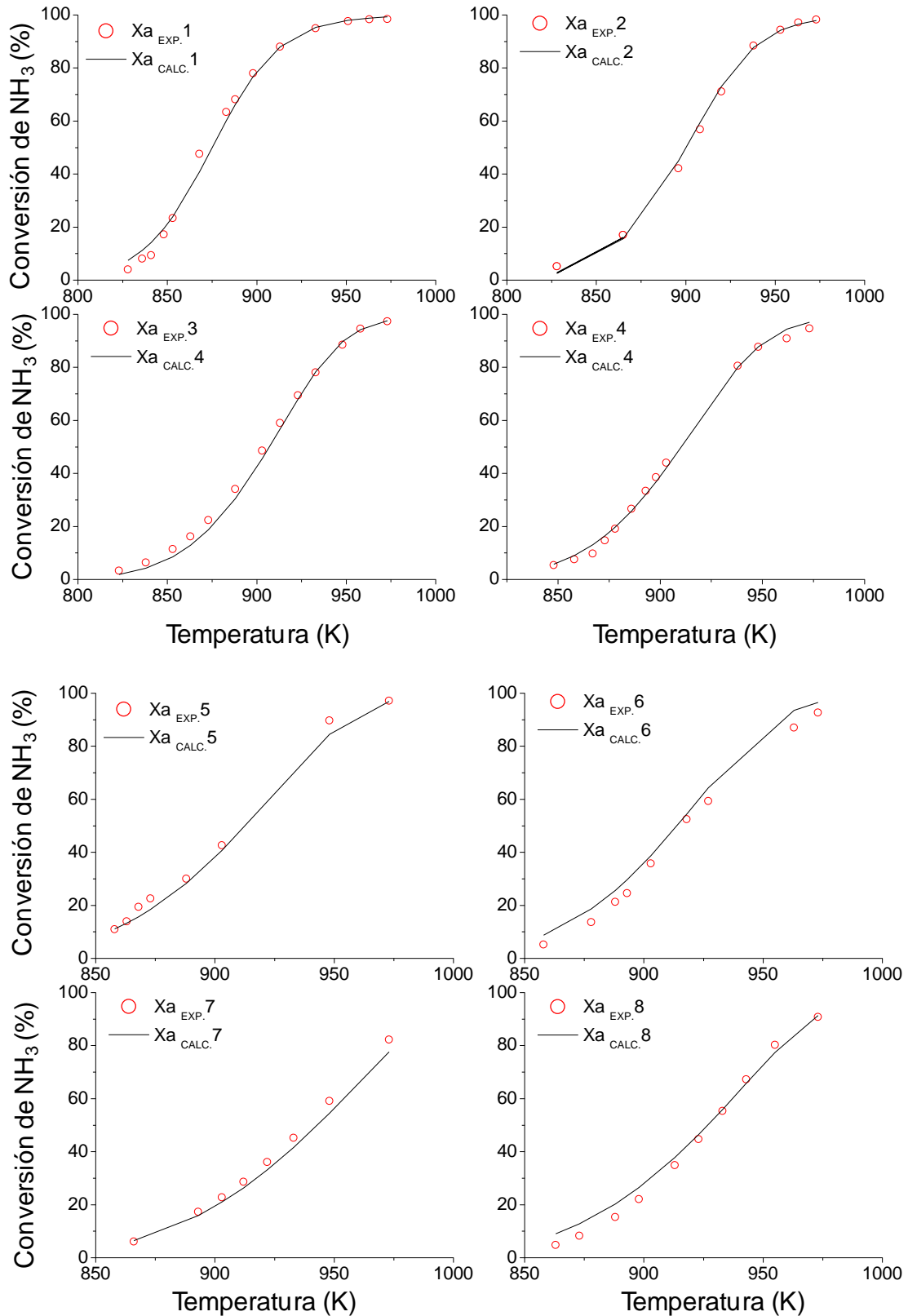
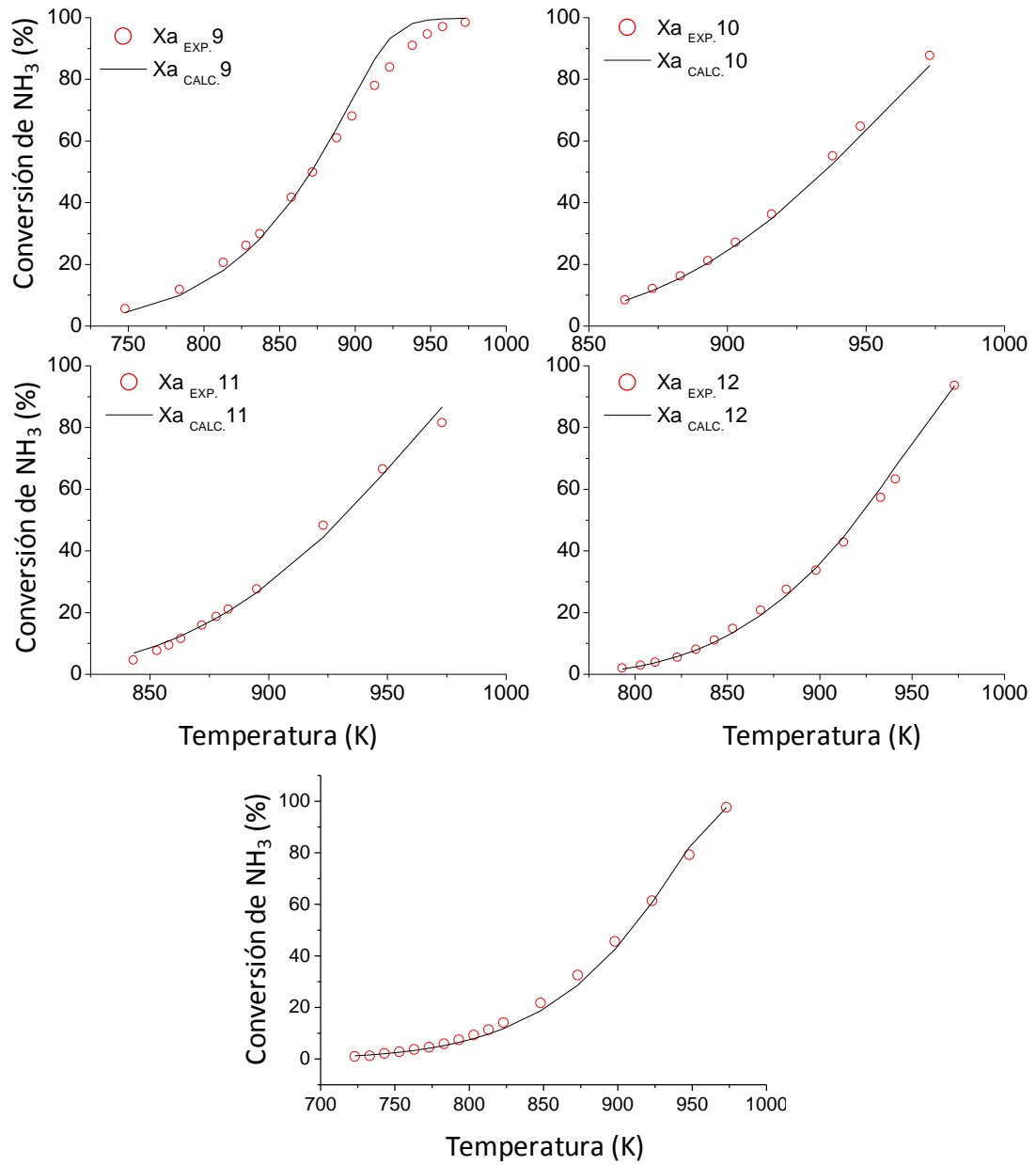


Figura A.7.5: Ajuste de los experimentos mediante el modelo de denominado "Caso General".

Continuación Figura A.7.5



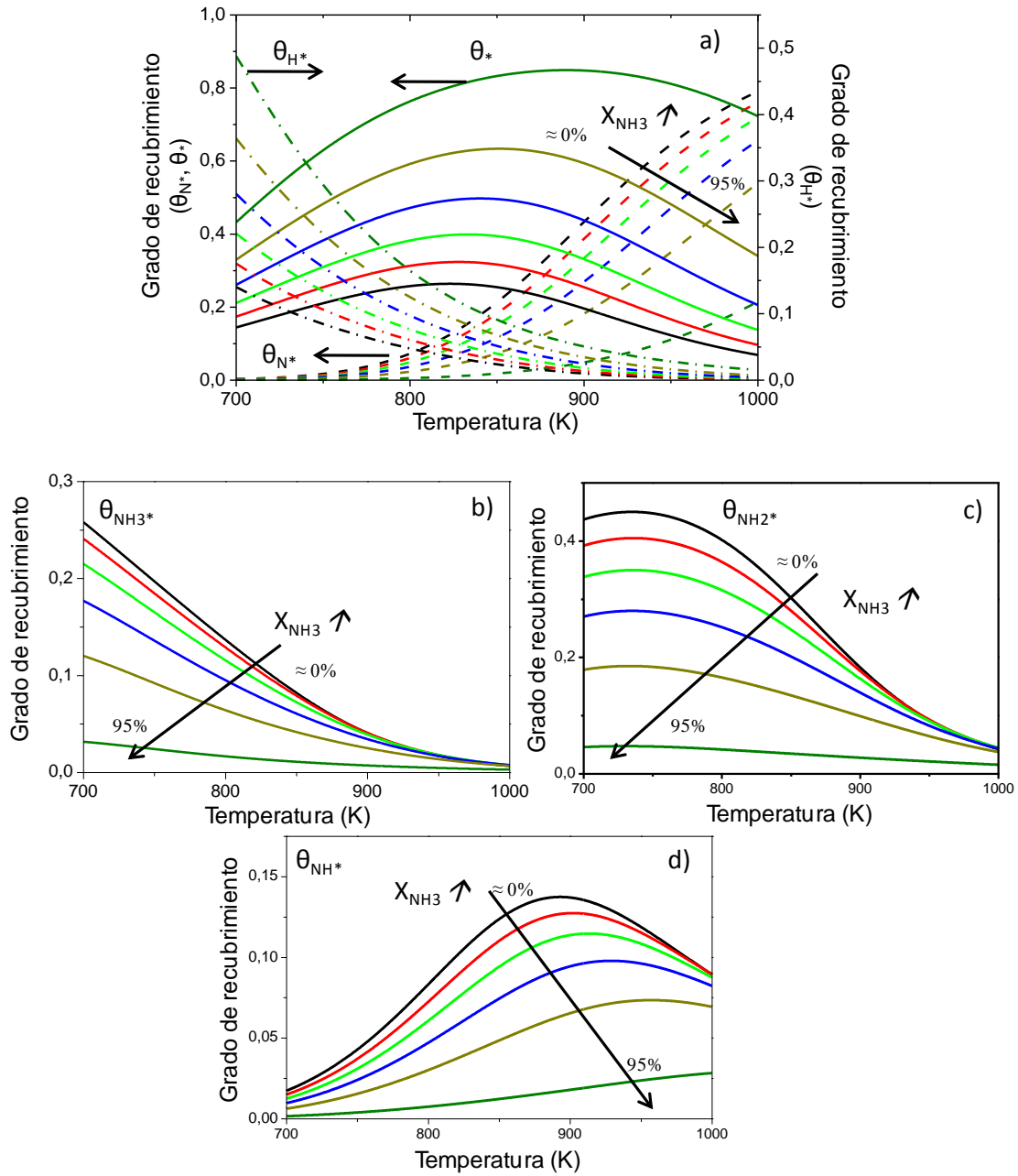


Figura A.7.6: Evolución del grado de recubrimiento de las diferentes especies adsorbidas en la superficie del catalizador en función de la temperatura y la conversión medida; a)  $\theta_{N^*}$ ,  $\theta_{H^*}$  y  $\theta_*$ ; b)  $\theta_{NH_3^*}$ ; c)  $\theta_{NH_2^*}$ ; d)  $\theta_{NH^*}$ . Empleando una mezcla de  $NH_3/H_2 = 0,233/0,767$  en la alimentación al reactor.





Lista de publicaciones derivadas de la presente tesis doctoral:

**Temperature-mediated control of the growth of an entangled carbon nanofiber layer on stainless steel micro-structured reactors**, Carbon, Volume 48, Issue 7, June 2010, Pages 2047-2056. Lucia Martínez-Latorre, Sabino Armenise, Enrique García-Bordejé

**Functionalization of carbon nanofibers coated on cordierite monoliths by oxidative treatment**, Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 175, 2010, Pages 483-486. Sabino Armenise, Marcos Nebra, Enrique García-Bordejé, Antonio Monzón

**Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H<sub>2</sub> from ammonia**. Journal of Catalysis, Volume 275, Issue 2, Pages 228-235. Carlos Plana, Sabino Armenise, Antonio Monzón, Enrique García-Bordejé.

**Process Optimización of In Situ H<sub>2</sub> Generation From Ammonia Using Ni on Alumina Coated Cordierite Monoliths**, Topics in Catalysis, 2011, Volume 54, Numbers 13-15, Pages 914-921. Carlos Plana, Sabino Armenise, Antonio Monzón and Enrique García-Bordejé.

En elaboración:

**Título: Elucidation of catalyst support effect for NH<sub>3</sub> decomposition using Ru nanoparticles on nitrogen-functionalised carbon nanofibers coated on monoliths.**

Congresos Internacionales:

**Estudio Cinético de la Formación de Nanofibras de Carbono Dopadas con Nitrógeno**  
Cicat 2012 (Santa Fe-Argentina, Septiembre 2012)/Oral  
Sabino Armenise, Jorge Latorre, Fernando Cañanza, Eva Romeo, Enrique García-Bordeje, y Antonio Monzón.

**Estudio Cinético de la Reacción de Descomposición de Amoniacó en un Reactor Integral**  
Cicat 2012 (Santa Fe-Argentina, Septiembre 2012)/Oral  
Sabino Armenise, Enrique García-Bordeje, Eva Romeo, J.L Valverde y Antonio Monzón.

**Ni or Ru catalysts supported on alumina coated monoliths for ammonia decomposition.**  
ICC (Munich-Alemania Julio 2012)/ Poster  
S. Armenise, E. García-Bordeje, A. Monzón.

**N-containing CNFs on cordierite monoliths as Ru catalyst support for NH<sub>3</sub> decomposition.**  
CarboCat-V (Brixen-Italy, Junio 2012)/ Oral  
Sabino Armenise, Laura Roldan, Antonio Monzón, Enrique García-Bordeje.

**Ruthenium catalyst on carbon nanofibers coated honeycomb monoliths for NH<sub>3</sub> decomposition.**  
CESEP (Vichy-France, Septiembre 2011)/ Oral  
Sabino Armenise, Laura Roldan, Antonio Monzón, Enrique García-Bordeje.

**In-situ generation of CO-free H<sub>2</sub> from ammonia using Ni on alumina coated cordierite monoliths.**  
EuropacatX / Poster (Glasgow-Escocia, Agosto 2011)  
Sabino Armenise, Antonio Monzón, Enrique García-Bordejé.

**Generación in-situ de H<sub>2</sub> libre de CO<sub>x</sub> a partir de la descomposición catalítica de amoniacó empleando monolitos recubiertos de Ru o Ni.**  
SECAT (Zaragoza-España, Julio 2011) / Oral  
Sabino Armenise, Antonio Monzón, Enrique García-Bordejé.

**In-situ generation of CO-free H<sub>2</sub> from ammonia using Ni on alumina coated cordierite monoliths.**

Eleventh Grove Fuel Cell Symposium (Zaragoza-España. Noviembre 2010) / Poster  
Carlos Plana, Sabino Armenise, Antonio Monzón, Enrique García-Bordejé.

Otras Colaboraciones:

**The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst.** Carbon, Volume 50, Issue 3, March 2012, Pages 1363-1372. Laura Roldán, Iván Santos, Sabino Armenise, José María Fraile, Enrique García-Bordejé.

**Catalytic ozonation of oxalic acid using carbon nanofibers on macrostructured supports.** Water Science and Technology, in press, 2012. J. Restivo, J. J. M Órfao, M. F. R. Pereira, E. Vanhaecke, M. Ronning, T. Louranova, L Kiwi-Minsker, S. Armenise and E. Garcia-Bordejé.

**Catalytic ozonation of metolachlor under continuous operation using nanocarbon materials grown on a ceramic monolith.** Journal of Hazardous Materials. Article in press. João Restivo; José J. M Órfão; S. Armenise; E. Garcia-Bordejé; Manuel Fernando R. Pereira