



**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR  
DE AMONIACO EN REACTORES DE  
PAREDES CATALÍTICAS**

**Ilaria Lucentini**



UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

Programa de Doctorado en Enginyeria de Processos Químics

# **Producción de hidrógeno a partir de amoniaco en reactores de paredes catalíticas**

**Tesis realizada por**

Ilaria Lucentini

**Dirigida por**

Jordi Llorca

Institut de Tècniques Energètiques  
Departament d'Enginyeria Química  
Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona, octubre 2021

Esta tesis se ha realizado con una ayuda del Ministerio de Economía y Competitividad: AYUDAS PARA CONTRATOS PREDOCTORALES PARA LA FORMACIÓN DE PERSONAL INVESTIGADOR (BES-2016-076507)

Y se ha financiado gracias a los siguientes proyectos de I+D: ENE2015-63969-C3-1-R, RTI2018-093996-B-C31 y Generalitat de Catalunya 2017-SGR-128.

Como parte de esta tesis doctoral, se ha realizado una estancia de cuatro meses (febrero 2019 - junio 2019) en la Universidad Nacional de La Plata, en la ciudad de La Plata (Argentina), en el Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, con el profesor Osvaldo Miguel Martínez.

# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	V
ABSTRACT .....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS .....	IX
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	
1.1 FUENTES DE ENERGÍA Y VECTORES ENERGÉTICOS .....	3
1.2 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO .....	6
1.3 EL AMONIACO COMO FUENTE DE HIDRÓGENO .....	12
REFERENCIAS .....	19
<b>2 DESCOMPOSICIÓN DE AMONIACO PARA GENERAR HIDRÓGENO</b>	
2.1 PRODUCIR HIDRÓGENO A PARTIR DE AMONIACO .....	26
2.1.1 MÉTODOS ALTERNATIVOS DE APORTE DE ENERGÍA .....	27
2.1.2 DESCOMPOSICIÓN EN PRESENCIA DE OTRAS SUSTANCIAS .....	32
2.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL AMONIACO .....	34
2.2.1 CATALIZADORES .....	34
2.2.1.1 IMPORTANCIA DE LA FASE ACTIVA .....	37
2.2.1.2 METALES NOBLES .....	39
2.2.1.2.1 RUTENIO .....	39
2.2.1.2.2 OTROS METALES NOBLES .....	48
2.2.1.3 METALES NO NOBLES .....	49
2.2.1.3.1 NÍQUEL .....	49
2.2.1.3.2 HIERRO .....	55
2.2.1.3.3 COBALTO .....	58
2.2.1.3.4 MOLIBDENO .....	60
2.2.1.3.5 CARBUROS Y NITRUROS .....	61
2.2.1.4 BIMETÁLICOS Y MULTIMETÁLICOS .....	62
2.2.1.5 AMIDAS Y IMIDAS DE METALES .....	67
2.2.2 CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN .....	70



2.2.3	SISTEMAS ESTRUCTURADOS .....	78
2.2.3.1	TIPOS DE REACTORES ESTRUCTURADOS .....	79
2.2.3.2	MODELIZACIÓN .....	82
2.2.4	REACTORES DE MEMBRANA .....	84
2.3	CONCLUSIONES .....	87
	REFERENCIAS .....	91
<b>3</b>	<b>FINALIDAD Y OBJETIVOS</b>	
3.1	FINALIDAD Y OBJETIVOS .....	121
3.2	ORGANIZACIÓN DE LA TESIS .....	122
<b>4</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	
4.1	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EN POLVO .....	125
4.1.1	SOPORTE .....	125
4.1.1.1	ALÚMINA .....	126
4.1.1.2	CERIA .....	126
4.1.1.3	LANTANA .....	127
4.1.1.4	MEZCLAS DE ÓXIDOS .....	127
4.1.2	FASE ACTIVA E IMPREGNACIÓN .....	128
4.1.3	SÍNTESIS MECANOQUÍMICA .....	129
4.1.4	CATALIZADORES PREPARADOS .....	129
4.2	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES ESTRUCTURADOS .....	132
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	136
4.3.1	ESPECTROSCOPIA .....	136
4.3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	138
4.3.3	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA .....	138
4.3.4	FISISORCIÓN Y QUIMISORCIÓN .....	139
4.3.5	TRATAMIENTOS A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	140
4.3.6	ANÁLISIS QUÍMICO .....	141
4.4	ENSAYOS CATALÍTICOS .....	141
4.4.1	REACTOR DE LECHO FIJO .....	144
4.4.2	REACTOR DE MEMBRANA .....	146
	REFERENCIAS .....	149

## **5 ENSAYOS CON CATALIZADORES EN POLVO**

5.1	EFFECTO DEL SOPORTE .....	153
5.1.1	ENSAYOS CATALÍTICOS .....	153
5.1.2	CARACTERIZACIÓN .....	156
5.1.2.1	SEM .....	157
5.1.2.2	XRD .....	159
5.1.2.3	TPR .....	163
5.1.2.4	TITULACIÓN POR PULSOS DE NH <sub>3</sub> Y NH <sub>3</sub> -TPD .....	167
5.1.3	COMPARACIÓN DE LOS SOPORTES .....	169
5.2	EFFECTO DE LA FASE ACTIVA .....	172
5.2.1	SITIOS ACTIVOS .....	173
5.2.1.1	CARACTERIZACIÓN .....	174
5.2.2	CATALIZADORES BIMETÁLICOS Y MULTIMETÁLICOS .....	179
5.2.2.1	CARACTERIZACIÓN .....	181
5.2.3	COMPARACIÓN DE LAS FASES ACTIVAS .....	186
5.3	EFFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN .....	188
5.3.1	ENSAYOS CATALÍTICOS .....	189
5.3.2	CARACTERIZACIÓN .....	189
5.3.3	COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS .....	193
5.4	ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES .....	194
5.5	CONCLUSIONES .....	198
	REFERENCIAS .....	201

## **6 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN**

6.1	ESTUDIO DE LA OPERACIÓN ISOTERMA DEL LECHO CATALÍTICO .....	211
6.1.1	TEMPERATURA DE ENTRADA AL LECHO CATALÍTICO .....	211
6.1.2	OPERACIÓN ISOTERMA DEL SISTEMA CATALÍTICO .....	214
6.2	VELOCIDAD DE REACCIÓN .....	217
6.3	RESISTENCIAS A LA TRASFERENCIA DE MATERIA Y ENERGÍA .....	223
6.4	RESULTADOS CATALÍTICOS .....	224
6.5	SIMULACIÓN .....	226
6.6	CONCLUSIONES .....	227

REFERENCIAS .....	228
<b>7 ESTUDIO DE LA REACCIÓN EN ESTRUCTURAS DE CANALES</b>	
7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PASTA DE CERIA .....	233
7.2 ESTRUCTURAS CON CATALIZADOR DE NÍQUEL .....	235
7.2.1 CARACTERIZACIÓN .....	235
7.2.2 ENSAYOS CATALÍTICOS .....	239
7.2.3 ESTABILIDAD .....	241
7.3 ESTRUCTURAS CON CATALIZADOR DE NÍQUEL Y RUTENIO .....	243
7.3.1 CARACTERIZACIÓN .....	244
7.3.2 ENSAYOS CATALÍTICOS .....	249
7.4 CONCLUSIONES .....	250
REFERENCIAS .....	252
<b>8 MODELADO DE LOS REACTORES ESTRUCTURADOS</b>	
8.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO .....	257
8.2 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL MONOLITO DE CORDIERITA .....	260
8.3 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL MONOLITO DE CERIA .....	261
8.3.1 PARÁMETROS CINÉTICOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO .....	262
8.3.2 DISEÑO ÓPTIMO .....	264
8.4 CONCLUSIONES .....	268
REFERENCIAS .....	270
<b>9 ESTUDIO DE LA REACCIÓN EN UN REACTOR DE MEMBRANA</b>	
9.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA .....	273
9.2 ENSAYOS CATALÍTICOS .....	276
9.2.1 ENSAYOS SIN CATALIZADOR .....	277
9.2.2 ENSAYOS CON LAS CONFIGURACIONES CATALÍTICAS .....	278
9.3 COMPARACIÓN DE LAS DISTINTAS CONFIGURACIONES ESTUDIADAS .....	280
9.4 CONCLUSIONES .....	283
REFERENCIAS .....	285
<b>10 CONCLUSIONES</b>	
10.1 CONCLUSIONES .....	289
10.2 TRABAJO FUTURO .....	291

# RESUMEN

Debido a los problemas asociados con la generación y el almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones portátiles, se ha propuesto el uso de amoníaco para la producción *in situ* de hidrógeno a través de su descomposición catalítica. En esta tesis se presenta un análisis de los sistemas existentes para la descomposición de amoníaco, describiendo el estado del arte respecto a los catalizadores usados hasta la fecha y se presenta un análisis de la cinética de la reacción con diferentes catalizadores. Se exploran los reactores estructurados utilizados, así como las posibilidades que ofrecen los reactores catalíticos de membrana, que permiten la producción y separación simultánea de hidrógeno.

Se han elegido como soportes de los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ , y como fases activas Ru, Ni, así como la fase bimetálica Ni-Ru. Los catalizadores se han caracterizado por XRD, TPR,  $\text{NH}_3$ -TPD, HRTEM, SEM, espectroscopia Raman, fisisorción de  $\text{N}_2$ , MIP, quimisorción de  $\text{H}_2$ , ICP-OES y XPS. Las muestras a base de ceria son las más activas en la descomposición de amoníaco; esto se ha atribuido a una interacción particular metal-soporte y a una menor presencia de sitios ácidos fuertes. Los catalizadores de Ru son más activos que los basados en Ni, pero se desactivan rápidamente. Los experimentos de XPS *in situ* revelan que los sitios activos para la descomposición catalítica del amoníaco son Ni y Ru metálicos. Considerando el alto costo y la disponibilidad limitada de Ru, el catalizador Ni/ $\text{CeO}_2$  aparece como un sistema prometedor para la descomposición de amoníaco debido a su buen desempeño y bajo costo. Los catalizadores bimetálicos de Ni-Ru no han superado la actividad de los catalizadores de Ru, independientemente del orden en que se añadan los metales, sin embargo, muestran una actividad superior al Ni/ $\text{CeO}_2$  y una estabilidad excelente.

El mejor rendimiento catalítico se ha obtenido con catalizadores con 2.4-5 % en peso de Ni y 0.4-0.6 % en peso de Ru. La caracterización ha revelado la existencia de un contacto íntimo entre Ni, Ru y  $\text{CeO}_2$ , lo que se considera la razón de la excelente actividad catalítica y estabilidad observada.

Se ha desarrollado un modelo cinético para la descomposición de amoníaco en un reactor de lecho fijo. La deshidrogenación del amoníaco adsorbido en la superficie del catalizador es probablemente el paso limitante de la reacción y la descomposición del amoníaco se inhibe por la presencia de  $\text{H}_2$ .

Se ha preparado una pasta de ceria sin aditivos y se ha utilizado para preparar estructuras de ceria de microcanales mediante impresión 3D. Las estructuras de ceria impresas en 3D muestran una actividad catalítica mucho más alta que la de monolitos de cordierita convencionales.

Las estructuras de ceria impresas en 3D han sido impregnadas con diferentes cantidades de Ni y Ru, caracterizadas y probadas para la descomposición catalítica de amoníaco en un

reactor de lecho fijo. El mejor rendimiento catalítico se ha logrado con una fase activa de 0.5Ni0.1Ru (wt. %). Se ha obtenido una expresión cinética que se ha empleado en un modelo 1D para simular el comportamiento de las estructuras de ceria impresas en 3D impregnadas con Ni-Ru. Se han realizado una serie de simulaciones para determinar la relación entre los parámetros geométricos de las estructuras y su comportamiento catalítico en la descomposición del amoníaco, con el fin de optimizar la estructura catalítica.

Se han realizado ensayos catalíticos con un reactor de membrana para descomponer el amoníaco utilizando la estructura de ceria con el catalizador bimetalico 0.5Ni0.1Ru depositado en su superficie. Se han ensayado tres configuraciones diferentes: el catalizador en forma de *pellets*, en forma de reactor estructurado y una configuración intermedia con el catalizador estructurado acoplado al mismo catalizador en forma de *pellets*, analizando el efecto de la separación de hidrógeno de la corriente de productos. La última configuración es la que ha mostrado mejores resultados.

# ABSTRACT

Due to the problems associated with the generation and storage of hydrogen in portable applications, the use of ammonia for the on-site production of hydrogen through its catalytic decomposition has been proposed. This thesis presents an analysis of the existing systems for the decomposition of ammonia, describing the state of the art of the catalysts used to date and an analysis of the kinetics of the reaction with different catalysts is presented. The structured reactors used are explored, as well as the possibilities offered by catalytic membrane reactors, which allow the simultaneous production and separation of hydrogen.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  have been chosen as catalyst supports, and Ru and Ni as active phases, as well as the Ni-Ru bimetallic phase. The catalysts have been characterized by XRD, TPR,  $\text{NH}_3$ -TPD, HRTEM, SEM, Raman spectroscopy,  $\text{N}_2$  physisorption, MIP,  $\text{H}_2$  chemisorption, ICP-OES and XPS. Ceria-based samples are the most active in decomposing ammonia; this has been attributed to a particular metal-support interaction and a lower presence of strong acid sites. Ru catalysts are more active than Ni-based samples, but deactivate rapidly. *In situ* XPS experiments reveal that the active sites for the catalytic decomposition of ammonia are metallic Ni and Ru. Considering the high cost and limited availability of Ru, the Ni/ $\text{CeO}_2$  catalyst appears as a promising system for the decomposition of ammonia due to its good performance and low cost. Ni-Ru bimetallic catalysts have not surpassed the activity of Ru catalysts, regardless of the order in which the metals are added, however, they show higher activity than Ni/ $\text{CeO}_2$  and excellent stability.

The best catalytic performance has been obtained with catalysts with 2.4-5 % by weight of Ni and 0.4-0.6 % by weight of Ru. Characterization has revealed the existence of an intimate contact between Ni, Ru and  $\text{CeO}_2$ , which is considered the reason for the excellent catalytic activity and stability observed.

A kinetic model has been developed for the decomposition of ammonia in a fixed-bed reactor. The dehydrogenation of the ammonia adsorbed on the catalyst surface is probably the limiting step of the reaction and the decomposition of the ammonia is inhibited by the presence of  $\text{H}_2$ .

A ceria paste has been prepared without additives and has been used to prepare microchannel ceria structures by 3D printing. The 3D printed ceria structures show much higher catalytic activity than conventional cordierite monoliths.

The 3D printed ceria structures have been impregnated with different amounts of Ni and Ru, characterized and tested for the catalytic decomposition of ammonia in a fixed-bed reactor. The best catalytic performance has been achieved with an active phase of

0.5Ni0.1Ru (wt. %). A kinetic expression has been obtained and has been used in a 1D model to simulate the behavior of 3D-printed ceria structures impregnated with Ni-Ru. In order to optimize the catalytic structure, a series of simulations have been carried out to determine the relationship between the geometric parameters of the structures and their catalytic behavior in the decomposition of ammonia.

Catalytic tests have been carried out with a membrane reactor to decompose ammonia using the ceria structure with the 0.5Ni0.1Ru bimetallic catalyst deposited on its surface. Three different configurations have been tested: the catalyst as pellets, as a structured reactor and finally an intermediate configuration with the structured catalyst coupled to the same catalyst in the form of pellets, analyzing the effect of hydrogen separation from the product stream. The last configuration is the one that has shown the best results.

# LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

## ABREVIATURAS

---

AC	Carbón activado
ACV	Análisis de ciclo de vida
AEC	Electrólisis alcalina
AFC	Pila de combustible alcalina
ATR	Reflectancia total atenuada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BHA	Hexaaluminato de bario
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BM	<i>Ball milling</i>
CMFs	Microfibras de carbono
CMR	Reactor de membrana catalítico
CNFs	Nanofibras de carbono
CNTs	Nanotubos de carbono
cpsi	Celda por pulgada cuadrada
DBD	Descargas de barrera dieléctrica
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DME	Dimetil éter
DMFC	Pila de combustible de metanol directo
EDX	Energías dispersivas de rayos X
FBR	Reactor de lecho fijo
FIB	Haz de iones enfocado
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
GC	Carbón grafitizado
GNP	Nanoplaqueta de grafeno
GO	Óxido de grafeno
GWP	Poder de calentamiento global
HAADF-STEM	Microscopía electrónica de barrido de transmisión en campo oscuro con detector anular de ángulo alto
HNTs	Nanotubos de halloysita



HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HT	Alta temperatura
ICP	Espectrometría con plasma acoplado inductivamente
IR	Espectroscopia infrarroja
IWI	Impregnación a sequedad incipiente
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
M	Metal
MCFC	Pila de combustible de carbonato fundido
MIP	Porosimetría de intrusión de mercurio
MOFs	Estructuras metalorgánicas
MR	Reactor de membrana
MS	Espectrometría de masas
MSC	Carbón superactivado microporoso
MW	Paredes múltiples
NH <sub>3</sub> -TPD	Desorción a temperatura programada de amoníaco
NTs	Nanotubos
OES	Espectrometría de emisión
OMC	Carbono mesoporoso ordenado
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico
PEM	Membrana de intercambio de protones
PEMEC	Electrólisis de membrana de intercambio de protones
PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio de protones
RGO	Óxido de grafeno reducido
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SMR	Reactor de membrana multi-etapa
SOEC	Electrólisis de óxido sólido
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido
STEM	Microscopía electrónica de barrido de transmisión
STP	Condiciones estándar de temperatura y presión
SW	Pared simple
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TMN	Nitruros de metales de transición
TPR	Reducción a temperatura programada
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
YSZ	Circona estabilizada con itria

## SÍMBOLOS

				<b>Subíndice</b>
(fRe)	Resistencia intrínseca a la fricción del fluido	[-]		
A	Área	[m <sup>2</sup> ]	(a)	Adsorbido
A <sub>d</sub>	Contante específica de la velocidad de reacción por sitio activo	[s <sup>-1</sup> ]	(g)	Gas
a <sub>v</sub>	Superficie de canales por unidad de volumen	[m <sup>-1</sup> ]	ap	Aparente

Bi	Número de Biot	[-]	av	Promedio
C	Concentración molar	[mol m <sup>-3</sup> ]	bulk	<i>Bulk</i>
c <sub>p</sub>	Calor específico másico a presión constante	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	c	Calculada
c <sub>p,mol</sub>	Calor específico molar a presión constante	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	cat	Catalizador
d	Diámetro	[m]	d	Atómica
D	Difusividad	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	e	Entrada
D <sub>k</sub>	Difusividad Knudsen	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	ef	Efectiva
D <sub>m</sub>	Difusividad molecular	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	eq	Equilibrio
E <sub>H</sub>	Energía de activación de la permeabilidad	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	ex	Externo
E <sub>k</sub>	Energía de activación	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	FBR	Reactor de lecho fijo
F	Caudal molar	[mol s <sup>-1</sup> ]	h	Hidráulico
F/W	Relación caudal-peso	[L g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	i, j	Componente i, j
f <sub>v</sub>	Fracción volumétrica	[-]	in	Interno
GHSV	Velocidad espacial del gas por hora	[h <sup>-1</sup> ]	L	Lecho catalítico
h	Coefficiente de transferencia de energía	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]	m	Mezcla
I	Integral	[-]	met	Metal
J <sub>H2</sub>	Permeación de hidrógeno por la membrana	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	MR	Reactor de membrana
k	Constante específica de la velocidad de reacción	[mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	n, a	Valor n, a
K	Constante	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	nec	Necesario
k <sub>0</sub>	Factor de frecuencia o preexponencial	[mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	p	Pared
K <sub>eq</sub>	Constante de equilibrio	[-]	P	Partícula inerte
k <sub>m</sub>	Coefficiente de transferencia de masa	[m s <sup>-1</sup> ]	pe	Permeado
l	Altura de capa catalítica	[m]	por	Poros
L	Lado del canal	[m]	pred	Predicho
L <sub>c</sub>	Tamaño promedio de los cristallitos	[nm]	r	Reacción
L <sub>R</sub>	Altura del reactor vacío antes del lecho catalítico	[m]	re	Retenido
m	Masa	[g]	ref	Referencia
M	Peso molecular	[g mol <sup>-1</sup> ]	s	Salida
mol	Moles	[mol]	S	Transversal
MSC	Criterio de selección del modelo	[-]	sup	Superficial
N	Número total	[-]	T	Total
n	Valor	[-]	t	Transferencia
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro	[mol <sup>-1</sup> ]	v	Vacío
n <sub>ch</sub>	Número de canales	[-]		
Nu	Número de Nusselt	[-]		
OFA	Fracción del área frontal abierta	[-]		
p	Presión	[atm]		

P	Tasa de producción de hidrógeno	[s <sup>-1</sup> ]	<b>Superíndice</b>	
par	Número de parámetros	[-]	0	Estanco
Pe	Número de Péclet	[-]	g	Promedio de mezclado
p <sub>i</sub>	Presión parcial del gas i	[Pa]	s	Superficie
Pr	Número de Prandtl	[-]		
q	Caudal volumétrico	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]		
Q	Calor	[J s <sup>-1</sup> ]		
R	Constante de los gases ideales	[atm L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		
r	Radio	[m]		
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinación	[%]		
Re	Número de Reynold	[-]		
R <sub>f</sub>	Factor de pérdida de carga	[m <sup>-1</sup> ]		
R <sub>H2</sub>	Recuperación de hidrógeno	[%]		
s	Sitio vacío	[-]		
SF	Factor estequiométrico	[-]		
Sh <sub>c</sub> <sup>∞</sup>	Número de Sherwood a concentración de pared constante y lejos de la entrada	[-]		
SSR	Suma del cuadrado de los residuos	[-]		
SST	Suma del cuadrado total	[-]		
T	Temperatura	[K]		
t	Espesor	[m]		
TOF	Actividad específica de la superficie	[s <sup>-1</sup> ]		
u	Velocidad intersticial en el canal	[m s <sup>-1</sup> ]		
v	Velocidad	[m s <sup>-1</sup> ]		
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]		
VAR	Varianza	[-]		
V <sub>m</sub>	Volumen molar	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]		
v <sub>r</sub>	Velocidad de reacción	[mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]		
w	Caudal másico	[kg s <sup>-1</sup> ]		
WHSV	Velocidad espacial en peso por hora	[m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]		
wt.	Peso	[%]		
X	Fracción de gas de barrido	[-]		
x	Conversión	[-]		
y	Fracción molar	[-]		
z	Coordenada axial	[m]		
z <sub>T</sub>	Altura del reactor monolítico	[m]		
α	Coeficiente estequiométrico de amoniaco	[-]		
β	Anchura a media altura (FWHM)	[-]		
Γ	Perímetro	[m]		
γ	Ángulo de Bragg	[rad]		

$\delta$	Espesor de membrana	[m]
$\Delta^{\circ}g$	Variación de energía libre de Gibbs estándar	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta H^{\circ}_r$	Entalpía estándar de la reacción	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta p$	Perdida de carga	[Pa]
$\Delta\alpha$	Variación del número de moles de la reacción	[-]
$\varepsilon$	Porosidad	[-]
$\zeta$	Energía característica de Lennard-Jones	[K]
$\eta$	Efectividad	[-]
$\eta_{H_2}$	Eficiencia general de recuperación	[-]
$\theta$	Sitio activo	[-]
$\kappa$	Factor de forma	[nm]
$\lambda$	Conductividad	[W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\Lambda$	Longitud de onda	[rad]
$\mu$	Viscosidad	[Pa s]
$\xi$	Fracción volumétrica de catalizador	[-]
$\pi_{H_2}$	Permeabilidad	[mol m m <sup>-2</sup> Pa <sup>-n</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\pi_{H_2,0}$	Factor preexponencial de la permeabilidad	[mol m m <sup>-2</sup> Pa <sup>-n</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Densidad	[kg m <sup>-3</sup> ]
$\sigma$	Longitud característica de Lennard-Jones	[Å]
$\tau$	Tortuosidad	[-]
$\varphi$	Módulo de Thiele	[-]
$\Phi$	Dispersión	[-]
$\chi$	Elemento de la ecuación	[-]
$\Omega$	Integral de colisión por difusión	[-]



# INTRODUCCIÓN

---

En el primer Capítulo se exponen las motivaciones del trabajo, analizando las fuentes que se utilizan para la generación de energía en la actualidad y las particularidades del uso del hidrógeno como vector energético. Debido a las problemáticas de su almacenamiento y generación en aplicaciones portátiles, se propone el uso de amoníaco como fuente de hidrógeno para su producción in situ. Se lleva a cabo finalmente un análisis de los tipos de sistemas existentes para la utilización de amoníaco como fuente de hidrógeno y los retos del futuro.

1

Parte de este capítulo ha sido publicada en:

I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, J. Llorca. Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**.

1.1 Fuentes de energía y vectores energéticos .....	3
1.2 El hidrógeno como vector energético .....	6
1.3 El amoniaco como fuente de hidrógeno .....	12
REFERENCIAS .....	19

«En las trayectorias de los modelos en las que el calentamiento no sobrepasa 1.5 °C o lo sobrepasa de forma reducida, las emisiones antropógenas globales netas de CO<sub>2</sub> disminuyen en un 45 % aproximadamente de aquí a 2030 con respecto a los niveles de 2010 (rango intercuartílico del 40 % al 60 %) y son iguales a cero en torno a 2050 (rango intercuartílico de 2045 a 2055). Para que el calentamiento global no rebase el límite de 2 °C se calcula que las emisiones de CO<sub>2</sub> tienen que reducirse aproximadamente en un 25 % de aquí a 2030 en la mayoría de las trayectorias (rango intercuartílico del 10 % al 30 %) y ser iguales a cero en torno a 2070 (rango intercuartílico de 2065 a 2080). En las emisiones distintas de CO<sub>2</sub> de las trayectorias que limitan el calentamiento global a 1.5 °C se observan reducciones drásticas que son similares a las de las trayectorias que limitan el calentamiento a 2 °C (nivel de confianza alto)»

En contraste con estas afirmaciones expuestas por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) en el Informe especial sobre el “Calentamiento global de 1.5 °C” del 2018 <sup>[1]</sup>, las emisiones de contaminantes y de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono no han disminuido, según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) <sup>[2]</sup>, y seguirán aumentando si seguimos con el mismo sistema energético actual. Es el momento de aplicar estrategias que puedan abordar tanto la oferta como la demanda de energía, teniendo en cuenta todo el ciclo de vida, incluyendo la producción y la distribución del combustible y la generación de energía, hasta la utilización final. Los objetivos se tienen que pensar a corto y largo plazo, hasta llegar a una mayor eficiencia energética y un mayor suministro a partir de fuentes de energía de cercanía, en particular las renovables. Las tendencias tienen que invertirse para lograr la aplicación únicamente de fuentes de energía renovables y de tecnologías eficientes y limpias.

## 1.1 FUENTES DE ENERGÍA Y VECTORES ENERGÉTICOS

Con “ciclo de la energía” nos referimos a la evolución de la energía en su proceso desde la fuente natural a la forma final en el momento de su uso. Este ciclo está compuesto por diferentes etapas, las principales son: i) la producción de energía primaria, ii) la obtención de la energía secundaria a través de transformaciones físicas o químicas de su forma primaria, iii) su almacenamiento y transporte, iv) su consumo como energía final y v) la gestión de los residuos. Las formas en que se encuentra la energía primaria se dividen en químicas, eléctricas, electromagnéticas, mecánicas, nuclear y térmica [3]. Las fuentes de energía primaria se definen “renovables” si su empleo no disminuye el potencial de un aprovechamiento futuro, o sea se pueden utilizar continuamente en el tiempo siendo una fuente inagotable, o bien se regeneran rápidamente. Ejemplos de energías renovables son la energía solar, hidroeléctrica, eólica, oceánica, geotérmica o la biomasa. Se definen como “no renovables” las fuentes que una vez utilizadas tardan un tiempo elevado, o bien nunca se podrán regenerar, como los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) y la energía nuclear [4]. La tendencia global es de un crecimiento exponencial del consumo de energía, a partir de la revolución industrial hasta el día de hoy (Figura 1.1). A lo largo del tiempo se han añadido tecnologías alternativas a los combustibles fósiles y se ha ido mejorando las tecnologías ya existentes. No obstante, todavía no se ha verificado un cambio radical del sistema energético, la llamada “transición energética”.

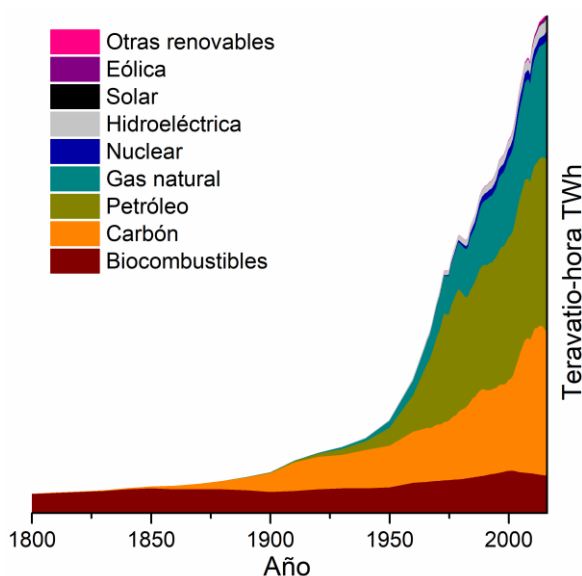


Figura 1.1 Consumo de energía en Teravatio-hora por fuente de energía desde el año 1800 hasta el 2016. Adaptado de “Our World in Data”, basado en los datos de “BP Statistical Review of World Energy” [5].

El sistema energético global actual está basado en el uso de los combustibles fósiles como fuentes principales de **energía primaria**, mientras que la energía consumida a partir de fuentes renovables en la actualidad corresponde solo al 11 % del total (año 2018). En un periodo de 53 años, desde el 1965 al 2018, el consumo de energía ha pasado de unos 50000 a 157000 TWh, lo que significa un aumento de casi tres veces de la demanda de energía, mientras que el porcentaje de las fuentes de energía renovable sobre el total, considerando la biomasa, ha disminuido del 20 al 11 % del total (Tabla 1.1). El porcentaje de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) sobre el total de las fuentes de energía ha sido del 80



% en el año 1965, y actualmente ha subido al 87 % del total.

Tabla 1.1 TWh por fuente de energía, años 1965 y 2018. Datos extraídos de “Our World in Data”, basado en “BP Statistical Review of World Energy” [5].

Fuente de energía [TWh]	1965	2018
TOTAL	50 661	157 064
Otras renovables	18	626
Eólica	0	1 270
Solar	0	585
Hidroeléctrica	920	4 193
Nuclear	26	2 701
Gas natural	6 306	38 489
Petróleo	18 076	54 220
Carbón	16 152	43 869
Biocombustibles	9 162	11 111

Los recursos energéticos se pueden utilizar directamente para la generación de energía final, o se pueden transformar en fuentes de energía secundarias, siendo que a menudo el punto de demanda no corresponde con el de la fuente. La transformación de energía permite que la energía sea transportada y entregada en una forma más fácilmente utilizable. Asimismo, la conversión de la energía primaria en su forma secundaria permite compensar una demanda variable de energía para la cual su almacenamiento resulta fundamental. La electricidad es la forma de energía secundaria más común. Las fuentes secundarias también se conocen como portadores o **vectores de energía** [3,6].

El problema fundamental del actual sistema energético es el gran impacto ambiental negativo de la producción de energía usando los combustibles fósiles. En los últimos años han empezado a cobrar mayor importancia las evaluaciones del impacto ambiental de los diferentes procesos de producción de energía disponible, y esto ha empezado a afectar a las decisiones políticas de varios países. Para la evaluación del impacto ambiental de los procesos de conversión de las fuentes de energía, se usa como herramienta básica el **Análisis de Ciclo de Vida (ACV)**, que implica la comparación de los efectos sobre el medio ambiente considerando todas las posibles fases relacionadas a la producción y utilización de la fuente de energía, como la extracción, su transformación en energía disponible, su transporte, el almacenamiento, el subministro, el consumo y finalmente la generación de residuos.

Se presenta en Figura 1.2 una comparación de los efectos del ciclo de vida de la electricidad considerando cuatro tipos de contaminantes atmosféricos producida a partir de diferentes fuentes: combustibles fósiles como lignito, carbón, petróleo y gas natural, energía solar, hidroeléctrica, la producida a partir de biomasa y eólica, y finalmente la energía nuclear. Se consideran las emisiones totales de gases de efecto invernadero expresadas como toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente por 1 GWh de electricidad producida; las emisiones de metano (CH<sub>4</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) se han convertido en emisiones equivalentes de CO<sub>2</sub> con los factores de conversión propuestos por el IPCC. Las emisiones totales de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y partículas se han expresado como kg GWh<sup>-1</sup>. En la figura se pueden ver los valores mínimos y máximos y los rangos obtenidos por las emisiones en diferentes casos, dependiendo de la zona en estudio. Los resultados indican que, en el caso de la producción de electricidad basada en la conversión de combustibles fósiles, la principal carga ambiental

se origina en la planta de producción de energía. La contribución de las etapas aguas arriba (producción de combustible, transporte, etc.) en las emisiones ambientales constituye como máximo alrededor del 10-15 % de las emisiones totales. En el caso de los ciclos de vida de las fuentes de energía renovables y la energía nuclear las emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes atmosféricos surgen principalmente de otras etapas del ciclo de vida, además de la generación de energía. Estas etapas son la extracción de materia prima, la fabricación de componentes, el transporte de combustible y la construcción y el desmantelamiento de las instalaciones. En cuanto a las emisiones totales, se puede ver que las emisiones de los contaminantes en el caso de la electricidad producida a partir de recursos renovables y la energía nuclear son mucho menores que utilizando los combustibles fósiles. Entre los combustibles fósiles el gas natural es el menos contaminantes, mientras que el carbón puede llegar a niveles de contaminación muy elevados, sobre todo con relación a la emisión de partículas. El uso de los diferentes tipos de recursos renovables genera niveles de emisión similares entre sí, y similares a los producidos usando la energía nuclear [7].

En el marco de la **transición energética** hacia un nuevo sistema limpio y eficiente, la disminución dramática de los costos en tecnologías solares y eólicas, y ahora de las tecnologías de almacenamiento de energía es un fuerte empuje hacia el cambio radical que se propone. Cabe destacar que la transición energética no es sólo tecnológica, sino también una combinación de cambios económicos, políticos, institucionales y socioculturales, y se tiene que basar en la ética y en la sostenibilidad. En este trabajo profundizaremos la parte tecnológica, analizando las posibilidades existentes para la transición. Los ámbitos fundamentales en que se concentra la investigación hoy en día para mejorar el sistema energético son cuatro: aumento de la eficiencia de la producción de energía disponible, utilización de recursos renovables, captura y almacenamiento de carbono y energía nuclear.

En cuanto a la **eficiencia**, se propone la electrificación del sistema aumentando el uso de las baterías, como por ejemplo en los vehículos o medio de transporte, y sustituir así los que utilizan los combustibles fósiles con una eficiencia inferior. Otro ámbito donde es necesario aumentar la eficiencia es en la termorregulación de los edificios, adaptando los existentes y adoptando nuevos estándares en la construcción. El segundo punto se refiere al uso intensivo de los **recursos renovables** para la producción de energía, necesario en cuanto se disminuirían radicalmente los efectos de la contaminación sobre el medio ambiente debidos a los combustibles fósiles. La **captura y almacenamiento del carbono** es considerada una tecnología fundamental en la transición, sin embargo, esta afirmación es cuestionada porque sigue contemplando el uso de los combustibles fósiles en la generación de la energía, además existen dudas debido a su gran coste y baja eficiencia de captura. Finalmente se considera también la **energía nuclear** como una posibilidad, aun si su uso genera un dilema ético en la sociedad desde hace mucho tiempo. Las emisiones contaminantes de la energía nuclear son comparables con las de las energías renovables, pero su sostenibilidad global debe tener en cuenta los efectos a largo plazo del fin de vida de las centrales y de la gestión de los residuos nucleares. También la posibilidad de accidentes fatales a gran escala son preocupaciones que hacen que la utilización de la energía nuclear sea controvertida [8]. Actualmente se está desarrollando una tecnología de fusión nuclear (proyecto ITER) a través de una colaboración de 35 países para poner en marcha en 2025 la primera central basada en la fusión magnética. Este proyecto es de gran

importancia debido a que será el primer dispositivo de fusión que puede conseguir una ganancia neta de energía con un impacto muy bajo sobre el medio ambiente [9].

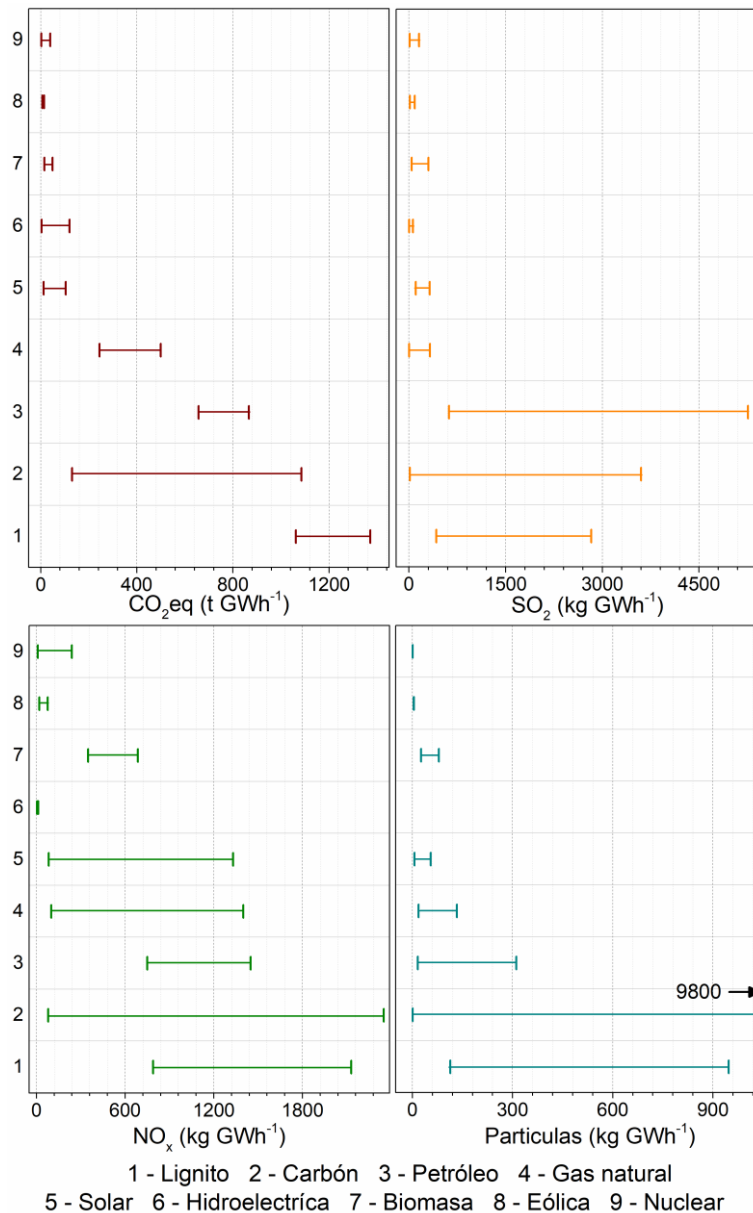


Figura 1.2 Resultados de las emisiones a la atmosfera de los ACV de la electricidad procedente de diferentes fuentes: combustibles fósiles y fuentes renovables. Adaptado de [7].

## 1.2 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

La “economía del hidrógeno” es un concepto introducido hace un largo tiempo. Este término fue usado por primera vez por John Bockris en 1972 y propone basar la transición energética en el uso del hidrógeno como vector para la generación de energía limpia y ambientalmente sostenible [10]. En las últimas décadas, la producción de hidrógeno a partir de diversas fuentes, su transporte y almacenaje y finalmente su uso para proporcionar energía con bajas emisiones han sido investigados extensivamente. El hidrógeno está tomando una de las primeras posiciones en el sector de la energía para aplicaciones estacionarias y en el transporte: como combustible para vehículos y otros medios de transporte o energía auxiliar a bordo, para la generación de energía estacionaria en

aplicaciones domésticas e industriales y como vector de energía para el almacenamiento relacionado con el exceso de energía eléctrica generada fuera de pico [11].

Siendo que el hidrógeno no es una fuente sino un portador de energía, su papel se puede comparar con el de la electricidad. Tanto el hidrógeno como la electricidad pueden ser producidos por diferentes fuentes y ambos son vectores energéticos versátiles que se pueden usar en muchas aplicaciones. El uso de hidrógeno o electricidad no produce gases contaminantes o de efecto invernadero ni partículas u ozono; sin embargo, tanto el hidrógeno como la electricidad pueden tener altas emisiones de CO<sub>2</sub> si se producen a partir de combustibles fósiles. Esta desventaja sólo se puede superar a través del uso de energías renovables o nucleares como fuentes, o equipando las plantas de combustibles fósiles con sistemas de captura de CO<sub>2</sub>. La diferencia fundamental entre el hidrógeno y la electricidad es que el hidrógeno está compuesto de moléculas, mientras que la electricidad se basa en el movimiento de electrones, por esta razón el hidrógeno es un vector de energía químico. La energía química es atractiva porque puede almacenarse y transportarse de manera estable y a largo plazo, exactamente como se hace con los combustibles fósiles. Además, debido a su naturaleza molecular, el hidrógeno también se puede combinar con otros elementos para producir combustibles a base de hidrógeno que sean aún más fáciles de manejar. Los sistemas basados en la electricidad, por lo contrario, deben coincidir con la demanda y el suministro en tiempo real y son vulnerables a interrupciones del suministro puesto que su almacenamiento en baterías y otros dispositivos es muy limitado. No obstante, hay que considerar que cada vez que se producen, convierten o utilizan los vectores de energía hay pérdidas de eficiencia. Estas pérdidas se acumulan en todo el ciclo de vida. Por ejemplo, después de convertir la electricidad en hidrógeno, transportarlo y/o almacenarlo, y luego volver a convertirlo en electricidad en una celda de combustible, la eficiencia global puede ser inferior al 30 % de la energía inicial.

El hidrógeno no existe en la naturaleza en estado puro, sino que debe ser producido a partir de fuentes que lo contienen, como el agua o los compuestos orgánicos. La producción de hidrógeno a través de cualquier proceso se puede considerar como una transformación de energía. Su producción a partir del agua por **electrólisis** está bien establecida comercialmente, sin embargo, es una de las maneras de producir hidrógeno que tiene unas pérdidas de energía mayores. Su importancia proviene del hecho que es un proceso limpio, siempre que la electricidad usada en el proceso se genere a partir de fuentes renovables [12], y por la pureza del hidrógeno obtenido. El mayor gasto de energía asociado a la separación del agua en hidrógeno y oxígeno viene del potencial necesario para superar la polarización y las pérdidas óhmicas del flujo de corriente eléctrica en condiciones operativas [13]. Actualmente existen tres tecnologías principales de electrolizadores: electrólisis alcalina (AEC), electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEMEC) y celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC). Los electrolizadores alcalinos son una tecnología intensamente desarrollada y estudiada, y tienen un coste más bajo respecto a las otras dos tecnologías. Los de tipo PEM utilizan agua pura como solución electrolítica, evitando así la recuperación y el reciclaje de la solución de hidróxido de sodio y/o potasio necesaria en el caso de los electrolizadores alcalinos. Por otra parte, estos electrolizadores necesitan electrocatalizadores basados en metales nobles escasos (Ir, Pd, Pt, Ru) y membranas [14]. Los SOEC son la tecnología de electrólisis menos desarrollada y todavía no se comercializa. Pueden operar a altas temperaturas y con una alta eficiencia, sin embargo los materiales

que las componen se pueden degradar a las altas temperaturas a las cuales trabajan [6].

La producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua es mínima hoy en día, ya que la baja eficiencia del proceso y las grandes cantidades de electricidad necesarias hacen que sea una técnica muy costosa. Este proceso de síntesis normalmente se usa solo para producir hidrógeno de muy alta pureza, requerido en algunos procesos industriales u otros productos. La electrólisis podría ser económicamente interesante si se usa para producir localmente hidrógeno cerca del punto de uso. De todas formas se necesita una gran reducción del costo de la electricidad de origen renovables y de los electrolizadores para permitir que el hidrógeno producido por electrólisis compita con las fuentes convencionales de energía a gran escala [15]. Hoy en día casi todo el hidrógeno producido procede del **reformado catalítico con vapor** (*steam reforming*) de combustibles fósiles. Actualmente es una tecnología comercial bien establecida y es la forma más barata de producir hidrógeno a gran escala. El gas natural es la materia prima más utilizada. Después de una etapa de limpieza, el gas natural reacciona con el vapor de agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno en una primera etapa y según la reacción (1.1). Seguidamente el monóxido de carbono producido reacciona con vapor de agua para producir dióxido de carbono y cantidades adicionales de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua (*water-gas shift*) según (1.2):



Aun siendo el gas natural la materia prima más barata para producir hidrógeno, cuesta aproximadamente dos o tres veces más que producir gasolina a partir del petróleo crudo. Por esta razón se están realizando investigaciones sobre cómo mejorar la eficiencia del reformado con vapor del metano (gas natural) y de otros combustibles fósiles, y para reducir los costos. Otra técnica de producción de hidrógeno es la **oxidación catalítica parcial** (*catalytic partial oxidation*) de hidrocarburos, como el petróleo o el metano. En este último caso, el proceso empieza con la reacción del metano con oxígeno para producir hidrógeno y monóxido de carbono, que en presencia de agua reacciona produciendo más hidrógeno y dióxido de carbono ((1.3)-(1.4)):



La eficiencia de conversión es más baja que para el reformado con vapor, pero al ser un proceso exotérmico (a diferencia del reformado con vapor, que es un proceso endotérmico) ofrece otras ventajas. La **gasificación del carbón** es la técnica más antigua para producir hidrógeno, y todavía se usa en algunas partes del mundo. Se convierte el carbón a través del calor en su estado gaseoso y luego se mezcla con vapor en presencia de un catalizador para producir una mezcla de hidrógeno (alrededor del 60 %), monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxidos de azufre y nitrógeno. La investigación sobre la gasificación del carbón se centra en la gestión de las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno (contaminantes principales) y dióxido de carbono.

Estas mismas tecnologías se pueden aplicar para la producción de hidrógeno a partir de **fuentes renovables** como la biomasa, residuos de cultivos, estiércol y madera, además de las ya conocidas técnicas de pirolisis y gasificación. Utilizar la biomasa y los residuos

agrícolas y ganaderos en lugar de los combustibles fósiles tiene la ventaja que no se producen emisiones netas de CO<sub>2</sub>, ya que el dióxido de carbono que se libera a la atmósfera fue previamente absorbido por las plantas a través de la fotosíntesis. De todas maneras, los costos de producción de hidrógeno a partir de la biomasa son generalmente mucho más altos que para los combustibles fósiles. También se están investigando **rutas biológicas** para producir hidrógeno a partir de biomasa [16,17] que implican fermentación, digestión anaeróbica y técnicas de procesamiento metabólico, siendo que las algas y las bacterias producen hidrógeno directamente en algunas condiciones. Sin embargo, estas tecnologías y otras como la fotocatalisis actualmente están lejos de ser competitivas en comparación con las técnicas convencionales basadas en el reformado catalítico [6,18].

La eficiencia de la producción de hidrógeno mediante el reformado catalítico de hidrocarburos ricos en hidrógeno como el metano (CH<sub>4</sub>) es de aproximadamente del 90 % [13]. El proceso, además, libera CO<sub>2</sub>. El hidrógeno del reformador de metano tiene un factor de emisión de alrededor de 285 gramos de CO<sub>2</sub> por kilovatio-hora (este CO<sub>2</sub> corresponde sólo al uso de energía y las emisiones de la generación) [19]. Si el hidrógeno está pensado en el marco de la transición energética, es necesaria una vía de generación más limpia. Una posible solución temporal es acoplar las técnicas de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles con técnicas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, produciendo así el llamado “hidrógeno azul”. Esta se considera una solución puente entre el sistema energético actual y el sistema limpio futuro al cual hay que tender. Ofrece una perspectiva de continuidad a los productores de combustibles fósiles y puede ayudar a cumplir los objetivos climáticos a un costo aceptable. Sin embargo, los costos de producción de “hidrógeno verde” a partir de electricidad renovable están disminuyendo rápidamente. La gran mayoría del hidrógeno hoy en día se produce y utiliza *in situ* en la industria, en particular para la producción de amoníaco y el refinado del petróleo, ya que estos juntos representan dos tercios del uso de hidrógeno total (Figura 1.3) [15].

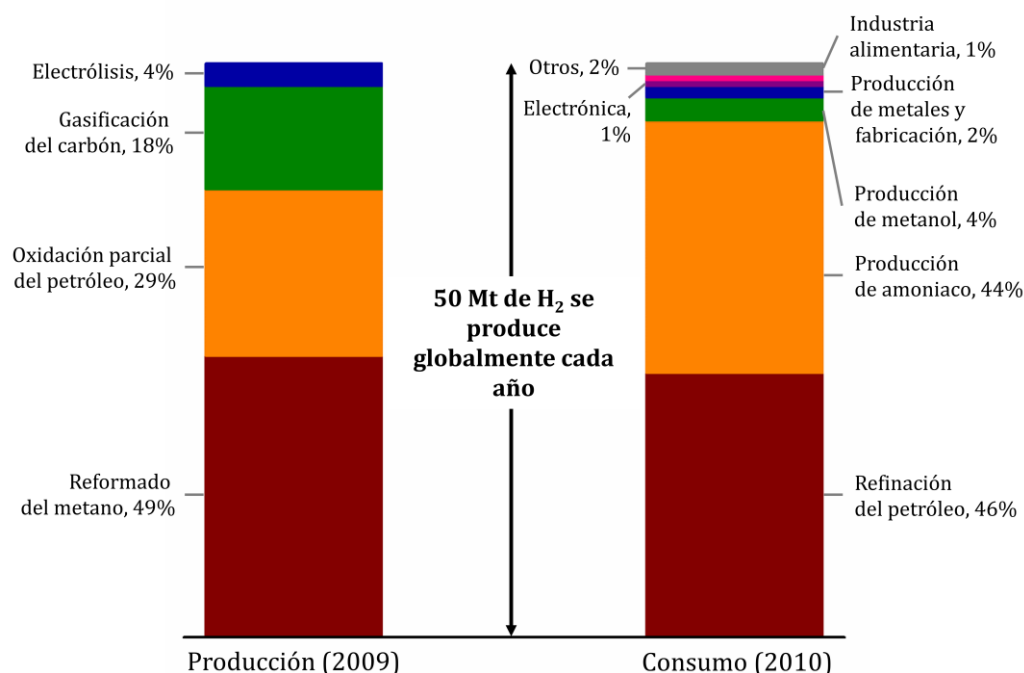


Figura 1.3 Producción y consumo global de hidrógeno. Adaptado de “Hydrogen in a low-carbon economy, Committee on Climate Change, 2019” [19].



La utilización del hidrógeno en una **pila de combustible** para la generación de electricidad es una alternativa válida al uso de combustibles fósiles con alta huella de carbono, siendo que el único producto secundario generado en el proceso es agua. Una pila o celda de combustible es un dispositivo que mediante una reacción electroquímica produce energía eléctrica a partir de la energía química contenida en un combustible rico en hidrógeno y oxígeno. La celda está compuesta por dos electrodos intercalados alrededor de un electrolito, que es una sustancia que contiene iones libres y que es capaz de conducir especies químicas con carga eléctrica. El ánodo (electrodo negativo) se alimenta con hidrógeno (o con metanol o metano, entre otros compuestos) y el cátodo (electrodo positivo) con un oxidante, como el aire. Los electrones generados en el ánodo recorren un circuito externo hasta llegar al cátodo y generan la corriente eléctrica mientras que las especies químicas cargadas eléctricamente (como los protones) migran directamente a través del electrolito al cátodo, donde vuelven a unirse a los electrones y reaccionan con el oxígeno produciendo agua (Figura 1.4) [20]. En el proceso también se genera calor.

Existen varias tecnologías diferentes para las celdas de combustible que se diferencian en electrolito, combustible y temperatura de trabajo. Las comerciales actualmente son las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), de membrana de intercambio de protones (PEMFC), de metanol directo (DMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC) y de carbonatos fundidos (MCFC). Las SOFC están compuestas por materiales cerámicos los cuales tienen una conductividad significativa a temperaturas elevadas, por lo que funcionan muy bien a alta temperatura y esto las hace adecuadas principalmente para aplicaciones estacionarias, al igual que las MCFC. Las PEMFC son las más usadas para aplicaciones en la movilidad y se utilizan con éxito también para aplicaciones estacionarias. En estas celdas el electrolito está compuesto por una membrana conductora de protones [21]. Generalmente las celdas de combustible pueden lograr eficiencias significativamente más altas que los motores de combustión y las centrales eléctricas convencionales. La pila de combustible tiene la capacidad de producir electricidad continuamente mientras se les subministra combustible, lo cual es una ventaja significativa en comparación con las baterías. Se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones y pueden tener dimensiones muy pequeñas y ser utilizadas en dispositivos portátiles como teléfonos móviles y ordenadores portátiles (rango de mW hasta pocos W), pasando por aplicaciones móviles como automóviles u otros vehículos (rango kW), y hasta en grandes aplicaciones como generadores de calor y energía en aplicaciones estacionarias en el sector doméstico e industrial (rango MW) [18].

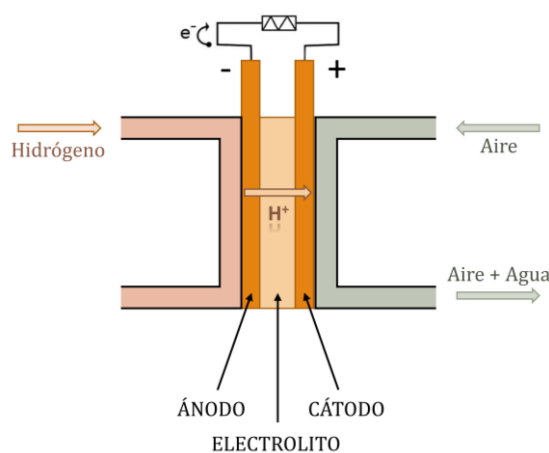


Figura 1.4 Pila de combustible de tipo PEM.

Sin duda, la transición hacia un sistema energético sostenible se basa fundamentalmente en un cambio de las aplicaciones estacionarias de generación y transporte de energía, que son los procesos culpables de la mayor parte de la contaminación. Sin embargo, también las aplicaciones de bajo consumo de energía, como pueden ser **aplicaciones móviles y portátiles**, tienen también un potencial de reducir los gases de efecto invernadero emitidos. Es importante destacar que aumentar el tiempo de funcionamiento de los equipos portátiles es una prioridad en este momento por la capacidad de superar las prestaciones de las baterías, y este reto se fundamenta con las capacidades y características de las pilas de combustible [18]. No obstante, el factor crítico de las PEMFC es su costo actual como también su envenenamiento con impurezas (por ejemplo CO) [22]. A título de ejemplo, el generador de energía portátil *Ballard-Coleman* de 1 kW basado en tecnología PEMFC cuesta aproximadamente siete veces más que un generador convencional de 1 kW con motor diésel de *Honda*. Se observan tendencias similares para las microceldas de combustibles cuando su precio se compara con el de las baterías de litio [23].

Asimismo, otro de los desafíos actuales en la tecnologías del hidrógeno es su **almacenamiento y transporte** [12]. Aunque el hidrógeno tiene una densidad de energía muy alta en masa ( $119.7 \text{ MJ kg}^{-1}$  de valor calorífico inferior a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar, mientras que la gasolina tiene  $44.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) [24], tiene una densidad de energía muy baja en volumen debido a su bajo peso molecular ( $8.96 \text{ GJ m}^{-3}$ , mientras la gasolina tiene  $31.17 \text{ GJ m}^{-3}$ , ambos valores referidos como combustibles líquidos) [25], que conduce a dificultades de almacenamiento. Además, el hidrógeno tiende a difundirse a través de cualquier material destinado a contenerlo, lo que lleva a la fragilización o al debilitamiento del material de almacenamiento [26]. El método más común de almacenamiento de hidrógeno hoy en día es como gas comprimido a presiones de hasta 700 bar a temperatura ambiente [27]. Alternativamente, se puede usar hidrógeno líquido de mayor densidad volumétrica de energía, pero éste es criogénico y hierve a  $-253 \text{ }^\circ\text{C}$  a 1 bar [28]. Existe un método intermedio, la crio-compresión, en el cual el hidrógeno se almacena en forma de gas refrigerado hasta que la presión requerida para su compresión desciende a 350 bar [29]. Todas estas técnicas usan una gran cantidad de energía [30].

Otro método es la adsorción de hidrógeno sobre materiales con una gran área superficial y poros de tamaño adecuado (como los materiales carbonáceos o nanotubos de carbono) [31,32], hidruros metálicos [33], o estructuras basadas en materiales metal-orgánicos (MOFs) [34,35]. Sin embargo, el transporte de hidrógeno adsorbido/absorbido en materiales conlleva un aumento de peso y volumen [36] y existen dificultades en sus procesos de regeneración [33]. Un enfoque completamente diferente para almacenar y transportar hidrógeno es el almacenamiento químico en forma de otro compuesto que contiene hidrógeno y que puede transportarse de forma relativamente fácil. El hidrógeno se genera *in situ* a través de una reacción química (descomposición, reformado con vapor, reformado oxidativo, etc.) [37]. Un esquema de las técnicas usadas hoy en día se presenta en la Figura 1.5.

El Departamento de Energía de Estados Unidos (DoE) planteó en el año 2009 unos objetivos para el almacenamiento de hidrógeno a largo plazo. Estos incluyen una alta capacidad de almacenamiento (7.5 % en peso de contenido de hidrógeno,  $70 \text{ g H}_2 \text{ L}^{-1}$  de capacidad volumétrica), bajo coste, temperatura de operación en el rango entre  $-40$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , llenado rápido del sistema y uso de materiales inertes y no tóxicos [38]. Actualmente ninguna de las tecnologías conocidas cumple con la totalidad de los objetivos propuestos.



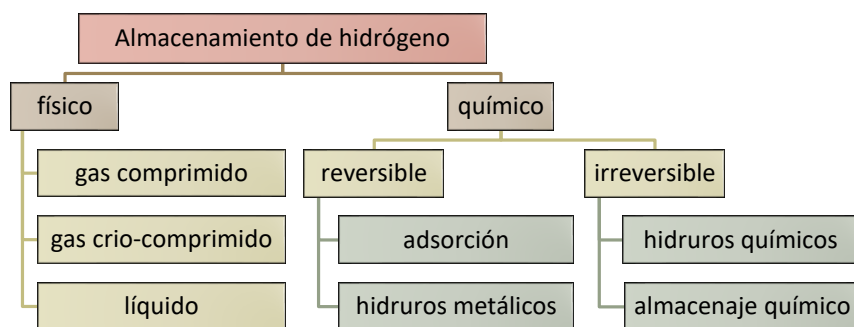


Figura 1.5 Tecnologías principales de almacenamiento de hidrógeno.

### 1.3 EL AMONIACO COMO FUENTE DE HIDRÓGENO

El **almacenamiento químico** puede ser en forma de hidruros simples como LiH, NaH, KH o  $\text{CaH}_2$ , y también hidruros binarios como  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  o  $\text{NaAlH}_4$  [39,40]. Estos compuestos tienen que ser sintetizados a partir de los respectivos metales y el hidrógeno, y esto conlleva una pérdida elevada de energía. Por ejemplo, en el caso del hidruro de Ca, las pérdidas son de mínimo el 60 % y por otros compuestos llegan a valores más altos. Por esta razón, hoy en día el almacenamiento químico en estos tipos de compuestos tiene unas aplicaciones prácticas limitadas. Otros compuestos interesantes para el almacenamiento químico son los combustibles sintéticos que son fáciles de sintetizar y son líquidos a presión atmosférica o cercana a ésta y temperaturas próximas a las del ambiente [41]. Entre estos compuestos se encuentran:

- Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Dimetil éter (DME),  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$
- Metoxietano,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- Isobutano,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
- Isopentano,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Etilbenceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Tolueno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
- Octano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
- Amoniaco,  $\text{NH}_3$

Entre los compuestos presentados el metanol, el etanol, el DME, el tolueno y el amoniaco tienen estructuras moleculares relativamente simples y se consideran los portadores de energía preferidos del futuro en comparación con el hidrógeno líquido. La comparación de las propiedades de los compuestos presentados se muestra en la Figura 1.6. Todos los compuestos contienen más hidrógeno por metro cúbico que el contenido en el mismo volumen de hidrógeno comprimido a 800 bar o licuado a temperaturas criogénicas. Destaca el amoniaco, que tiene el contenido más alto de  $\text{H}_2$ .

En cuanto a la densidad de energía, los hidrocarburos tienen un contenido de energía por metro cúbico más alto respecto al amoniaco, pero la ventaja del amoniaco sobre el resto de los compuestos es la ausencia de carbono en su molécula. Si el amoniaco utilizado es producido a partir de recursos renovables, la totalidad del proceso de producción de hidrógeno tiene una muy baja huella de carbono [13]. Además, la utilización de hidrocarburos y alcoholes conlleva impurezas en el caudal de  $\text{H}_2$  producido y hay que removerlas para su

uso en una celda de combustible tipo PEM, mientras que utilizando el amoniaco los únicos productos de la reacción de descomposición son hidrógeno y nitrógeno, que es un gas inerte [42].

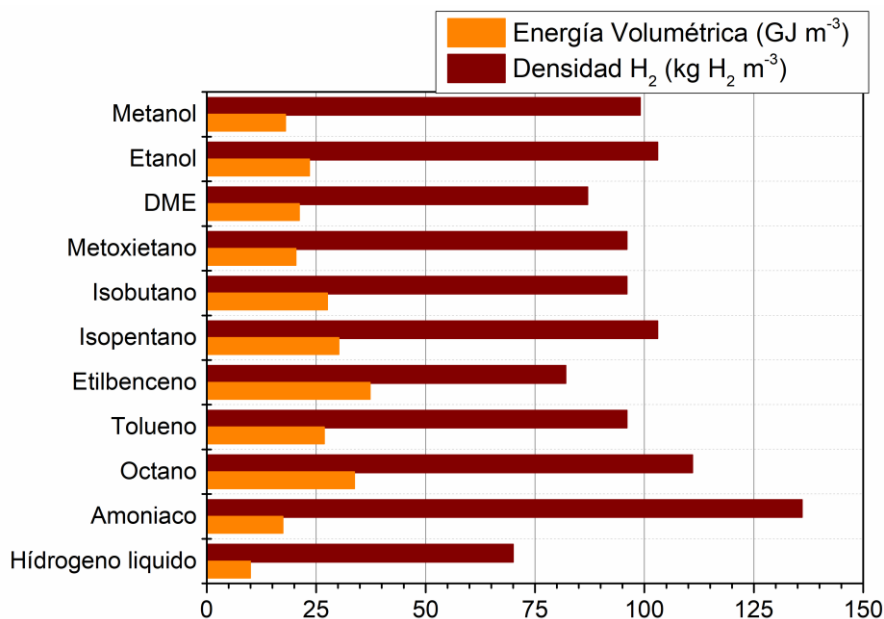


Figura 1.6 Energía volumétrica [GJ m<sup>-3</sup>] y densidad de H<sub>2</sub> [kg H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>] de varios compuestos considerados para el almacenamiento químico de hidrógeno. Adaptado de [13].

El **amoniaco** ha sido estudiado comúnmente como opción viable para el almacenaje químico debido como hemos visto a su alto contenido de hidrógeno (17.8 % en peso y una densidad volumétrica de 121 kg H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> a 10 bar) [43]. El amoniaco puede licuarse a baja presión, 8.6 bar a 20 °C [44], por lo que su transporte y su almacenamiento son relativamente fáciles y requieren poca energía [45,46]. Adicionalmente, desde el punto de vista de la seguridad, el amoniaco tiene un rango de combustión relativamente estrecho, 16-25 % en aire, en comparación con el de 4-75 % del hidrógeno [47].

Sin embargo, su uso como portador de energía requiere el desarrollo de sistemas catalíticos capaces de liberar el hidrógeno de manera rápida y eficiente. La reacción de descomposición del amoniaco es endotérmica (1.5):



La termodinámica dicta que la reacción llega al 99 % de conversión del amoniaco a 400 °C y 1 atm, considerando un caudal de entrada compuesto solo por amoniaco (Figura 1.7). Esto significa que se requiere de una temperatura de operación moderadamente alta para conducir la reacción de descomposición del amoniaco hasta su terminación y así producir hidrógeno de muy alta pureza. Esta pureza es necesaria porque las PEM de las celdas de combustible se degradan irreparablemente ya a concentraciones muy bajas de amoniaco (0.1 ppm) [43]. Alternativamente se pueden utilizar sistemas con membranas selectivas al hidrógeno, como los reactores catalíticos de membrana [48].

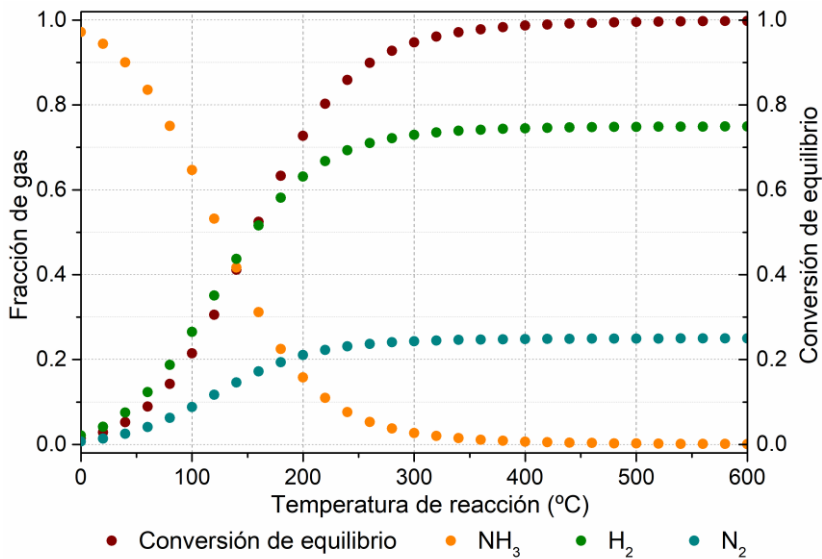


Figura 1.7 Diagrama termodinámico de la reacción de descomposición del amoníaco.

El amoníaco se usa en muchas aplicaciones, pero la fabricación de fertilizantes es la mayor fuente de demanda (80 % del total producido). De hecho, el amoníaco es el segundo producto químico más ampliamente producido, después del ácido sulfúrico [42]. La **síntesis** del amoníaco se lleva a cabo mayoritariamente, más del 90 % de la producción total, a través de la reacción inversa de la descomposición presentada en (1.5); es el proceso llamado *Haber-Bosch* desarrollado originariamente por Fritz Haber y Carl Bosch. Para esta reacción se usan típicamente catalizadores de hierro con promotores, temperaturas de alrededor de 400-600 °C y presiones entre 100 y 400 bar. A partir del 1990 se introdujo el rutenio como catalizador, lo que ha permitido bajar la presión de reacción, pero debido a su alto costo se utiliza en pocas plantas.

En la síntesis del amoníaco, la producción de la mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  tiene la mayor contribución sobre el costo total del proceso [49]; además se utiliza casi exclusivamente energía procedente de combustibles fósiles para la producción del  $\text{H}_2$  (reformado de gas natural con vapor) y la separación de  $\text{N}_2$  de la corriente de aire [50]. La producción de amoníaco consume el 2 % del suministro mundial de energía, y su producción libera más de 400 Mt de  $\text{CO}_2$ , lo que representa el 1.6 % de sus emisiones globales totales [51]. Actualmente se consumen alrededor de 8 MWh de energía por tonelada producida de amoníaco y la mayor parte del consumo de energía y alrededor del 90 % de las emisiones de carbono provienen de la producción del hidrógeno. Por este motivo, al igual que la producción de  $\text{H}_2$  para su aplicación en otros procesos, se está intentando descarbonizar el proceso de producción de  $\text{NH}_3$  a través de los conceptos de producción de “amoníaco azul”, usando sistemas de captura del carbono, y de “amoníaco verde” usando hidrógeno producido a partir del electrolisis del agua [52]. En Figura 1.8 se presenta un esquema de cómo sería el proceso de producción del amoníaco completamente descarbonizado, o amoníaco verde. También se está experimentando en la obtención de amoníaco mediante procesos biológicos a partir de residuos agrícolas y ganaderos.

### 1.3 El amoníaco como fuente de hidrógeno

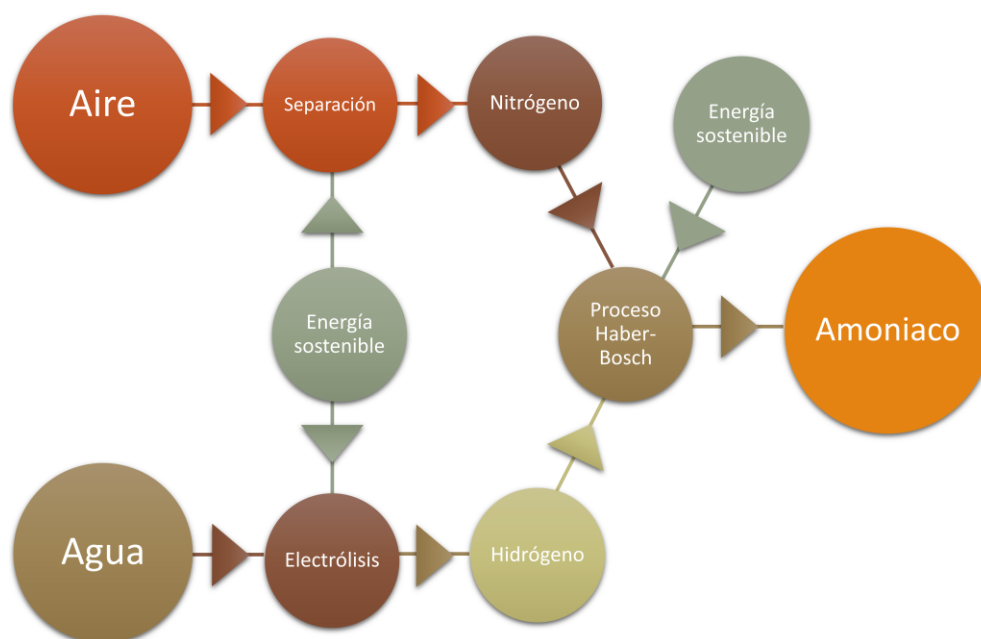


Figura 1.8 Esquema de la producción descarbonizada de amoníaco usando el proceso Haber-Bosch. Adaptado de [52].

Para que el amoníaco cumpla su función de compuesto utilizable para el almacenamiento químico del hidrógeno respetando los objetivos del DoE, tendría que poderse descomponer casi totalmente a temperaturas por debajo de 60 °C, lo que es inalcanzable según la termodinámica misma de la reacción (Figura 1.7). Además, el amoníaco es un compuesto tóxico, aun si detectable por el olfato humano a muy bajas concentraciones (inferiores a 5 ppm), lo que hace que se pueda intervenir antes de que su concentración llegue a niveles tóxicos [47]. Una posible solución que ha sido estudiada es el almacenaje reversible del amoníaco en forma de aminas como  $Mg(NH_3)_6Cl_2$  o  $Ca(NH_3)_8Cl_2$ , que pueden tener una toxicidad inferior que la gasolina y el metanol [45]. Aun si no cumple con todos los objetivos propuestos por el DoE, sigue siendo interesante estudiar su descomposición, en cuanto podría ser un método de transporte y producción de  $H_2$  muy económico si se aplica en la producción a escala reducida (alrededor de  $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  en condiciones estándares). Además, siendo un compuesto usado extensamente, la infraestructura de distribución del amoníaco está muy bien desarrollada [47]. Los costos de producción reportados en la Tabla 1.2 corresponden a un estudio relativo al año 2002 y están en unidades de dólares por metro cúbico normal por hora [ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ] de hidrógeno producido [42]. Según los resultados de este estudio, la obtención de hidrógeno mediante la descomposición del amoníaco es un método competitivo económicamente para la producción de hidrógeno, sobre todo en aplicaciones a pequeña y mediana escala.

Tabla 1.2 Comparación económica de la producción de hidrógeno usando los métodos: electrólisis, reformado con vapor de gas natural, de metanol, y descomposición de amoníaco. Los valores reportados están en unidades de dólares por metro cúbico normal por hora [ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ] de hidrógeno producido. Adaptado de [42].

Tamaño [ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ]	Electrólisis del agua	Reformado con vapor de gas natural	Reformado con vapor de metanol	Descomposición del amoníaco
10	\$ 0.943	\$ 0.390	\$ 0.380	\$ 0.343
100	\$ 0.814	\$ 0.261	\$ 0.285	\$ 0.279
1000	\$ 0.739	\$ 0.186	\$ 0.226	\$ 0.241

Actualmente la reacción de descomposición de amoníaco se aplica industrialmente principalmente para templar metales y galvanizar. Estas unidades de craqueo de amoníaco (*Ammonia Crackers*) utilizan fuentes de energía externas y funcionan con eficiencias de conversión en el rango de 50-65 %. Se calcula que con un reactor de 15 kg se puede llegar a una eficiencia total del 85 %. Se presenta un ejemplo de una instalación industrial en la Figura 1.9A (*Koyo Thermo Systems Co., Ltd.*). Las dimensiones del sistema pueden llegar a 9 metros cúbicos y se pueden generar alrededor de  $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  de mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  con un consumo de  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ . Para ello se utiliza un catalizador de níquel soportado sobre óxido de aluminio y una temperatura de  $920 \text{ }^\circ\text{C}$ , según sus especificaciones [53]. En la Figura 1.9B se reporta un segundo ejemplo de una instalación (*Maruti Corp.*) de capacidad entre 1 y  $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  que también trabaja a  $920 \text{ }^\circ\text{C}$  y con un catalizador de níquel [54].



Figura 1.9 Sistemas industriales de craqueo de amoníaco: (A) Koyo Thermo Systems Co. [53] y (B) Maruti Corporation [54].

Para que la tecnología de descomposición de amoníaco se pueda aplicar en la generación de energía (*ammonia-to-power*) y que la presencia de amoníaco en la corriente de gases de salida sea mínima, existen varias posibilidades. En primer lugar, el amoníaco se puede separar de la corriente por enfriamiento. La fracción de amoníaco condensada depende de la presión de la corriente de gases, y a presiones bajas como la presión atmosférica la temperatura necesaria es inferior a cero. Para no tener que bajar la temperatura de la corriente, se han desarrollado **materiales de captura de amoníaco** sobre soportes porosos, como  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  o  $\text{CaBr}_2$  soportados sobre sílice o zeolita, que pueden eliminar amoníaco a altas temperaturas (típicamente  $100\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $5\text{-}30 \text{ bar}$ ). Estos materiales pueden emitir menos de  $0.1 \text{ ppm}$  de amoníaco a partir de una concentración de entrada superior a  $10000 \text{ ppm}$ . La desventaja de utilizar estos materiales es que el amoníaco no se puede recircular directamente en el proceso, sino que se tiene que desorber del material a temperaturas alrededor de  $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, estos materiales no adsorben el nitrógeno, y si la corriente de salida se utiliza para proporcionar  $\text{H}_2$  a una pila de combustible de tipo PEM en aplicaciones móviles, como en un vehículo, se tiene que cumplir el requerimiento de máximo  $100 \text{ ppm}$  de  $\text{N}_2$ , necesario para que la corriente de entrada a la PEMFC tenga una pureza de  $\text{H}_2$  mayor a  $99.97 \%$  (ISO 14687-2:2012) [55]. Actualmente estas tecnologías están en escala de laboratorio o se usan en plantas piloto [56].

En segundo lugar, se podría utilizar una tecnología de **pila de combustible alternativa** a la PEMFC que no se ven afectadas por niveles altos de amoníaco en la corriente de hidrógeno, como las AFC, que toleran concentraciones de amoníaco de hasta  $9 \%$  [57]. La

limitación principal al uso directo de amoníaco en las pilas alcalinas es que a las bajas temperaturas en las que operan el amoníaco no se descompone fácilmente, y por lo tanto es necesario un reformador externo separado. Existe una tecnología emergente, las celdas de combustible HT-PEMFC, que son PEMFC que utilizan temperaturas más altas que las convencionales y que han demostrado una mayor capacidad de resistencia al envenenamiento por parte de otros compuestos, como el CO [58], y que podrían tener el potencial de soportar concentraciones mayores de amoníaco. En las SOFC se puede utilizar directamente amoníaco como combustible a altas temperaturas y la descomposición ocurre directamente en el ánodo [48]. Actualmente las SOFC alimentadas con amoníaco se están probando a escala piloto en la Universidad de Kyoto, Japón, en aplicaciones de 1 kW [59].

En tercer lugar, el amoníaco puede ser utilizado directamente como combustible en turbinas de gas o motores, explotando su alto índice de octano (110-130) [47]. El principal obstáculo de estas tecnologías es la emisión de NO<sub>x</sub> asociada a la combustión del amoníaco. El amoníaco en una **turbina de gas** inicialmente se ha utilizado en forma de mezclas con aire [59] o con vapor de agua [60], como también acoplado con otros combustibles fósiles, lo que conlleva a una disminución de las emisiones de carbono sin perder eficiencia energética. Las turbinas de gas alimentadas directamente con amoníaco se prueban actualmente en una planta piloto en el Japón (*IHI Corporation*) [61].

Las aplicaciones del amoníaco como combustible de un **motor** en un vehículo están todavía en estadio de prototipo. En este ámbito han sido experimentadas dos opciones: la combustión directa del amoníaco solo o en mezclas, o la descomposición y el uso del H<sub>2</sub> producido a bordo como combustible. En el año 1905 se desarrolló el primer motor de combustión de amoníaco por *Ammonia Casale Ltd.*, que fue patentado en Italia en 1935-36 [62]. En 1933, *Norsk Hydro* construyó un prototipo de vehículo con un motor de combustión de hidrógeno, producido a partir de la descomposición de amoníaco [63]. Otro método para la utilización del amoníaco en un motor de combustión es su mezcla con hidrógeno; se ha demostrado que las mezclas de amoníaco que contienen un mínimo de 10 % en volumen de hidrógeno son muy efectivas [43]. En 2013 se presentó un prototipo de automóvil híbrido, el *Marangoni Toyota GT86-R Eco Explorer*, que funciona con una mezcla NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>, donde el H<sub>2</sub> procede de la descomposición del mismo NH<sub>3</sub> en un reactor catalítico separado, a través del calor de los gases de escape [64]. *Apollo Energy Systems (AES)* [65] y *Intelligent Energy Corporation (IE)* [66] han patentado sistemas de descomposición de amoníaco para suministrar hidrógeno a una PEMFC de ~10 kW para aplicaciones en vehículos [42]. Más recientemente *Pochari Technologies* ha diseñado un sistema para descomponer el amoníaco en un reactor de microcanales para suministrar H<sub>2</sub> a una PEMFC en vehículos [67].

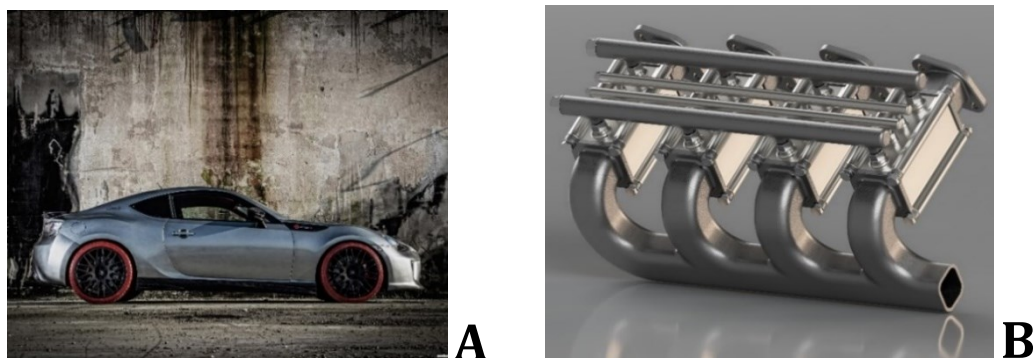


Figura 1.10 (A) Prototipo Marangoni Toyota GT86-R Eco Explorer [68] y (B) sistema de Pochari Technologies [67].



En cuanto a sistemas de **medias dimensiones** para aplicaciones de generación de energía estacionaria se refiere, diferentes compañías, como por ejemplo *Tower Power*, han diseñado sistemas que utilizan amoníaco para alimentar torres de telefonía celular en ubicaciones que carecen de un servicio eléctrico consolidado. En 1999 construyeron el primer prototipo y en el año 2012 han instalado los primeros equipos en Namibia para la generación de energía con una potencia de 1.2 kW. Actualmente producen 8 modelos actualizados de craqueo de amoníaco llamados *ToWER/CuBE™* con una potencia de salida entre 1.3 y 10 kW [69]. *GenCell* también ha ideado un sistema (*GenCell A5*) desconectado de la red eléctrica que puede producir electricidad (4 kW) a partir de la descomposición de amoníaco por un año y de forma continuada, ya en fase comercial, que tiene un costo inferior que un sistema diésel de las mismas dimensiones [70]. La compañía *AFC Energy* ha terminado recientemente una prueba de campo de 18 meses de un sistema de descomposición del amoníaco conectado a una AFC de 240 kW. También esta aplicación ha demostrado un costo menor respecto a la generación de energía usada actualmente [71]. En Inglaterra el Consejo de Instalaciones de Ciencia y Tecnología (STFC), que ya había desarrollado un prototipo para la generación de energía a partir de la descomposición del amoníaco contenido en algunas amidas para vehículos [72], conjuntamente a *Siemens*, *Ecuity* y *Engie* ha empezado un proyecto para suministrar energía estacionaria de bajo costo a partir de  $H_2$  producido de la descomposición de  $NH_3$  [73,74].

En cuanto a **aplicaciones portables** de dimensiones muy reducidas (entre 50 y 150 W) se conocen iniciativas a escala de prototipo o en los primeros pasos para su comercialización, como el sistema compacto desarrollado por *Meso Systems Technology, Inc.* (MTI), que utiliza un reactor de microcanales (*MesoChannel™*) para descomponer el amoníaco y producir 50 W integrándolo a una PEMFC [75]. *Analytic Power Corporation* utiliza la descomposición de amoníaco (*A-Cracker*) para proporcionar hidrógeno para pequeños suministros de energía usando celdas de combustible de 150 W [76]. Una nueva empresa en Dinamarca (*Rencat*) está empezando a comercializar una tecnología para generar hidrógeno de bajo costo y alta pureza a partir de amoníaco para su uso en celdas de combustible (Figura 1.11, *RenGen™*) que utiliza de manera simultánea la descomposición y la oxidación catalítica de amoníaco [77]. Otras empresas u organizaciones como CSIRO en Australia [78] y *Bettergy Corp.* [79] están desarrollando sistemas de descomposición de amoníaco para generar energía usando reactores de membrana selectiva al hidrógeno.

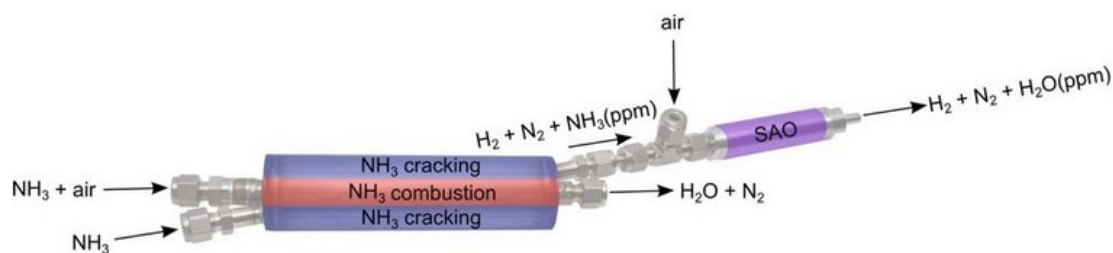


Figura 1.11 Esquema del sistema utilizado por Rencat [77].

## REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Calentamiento Global de 1,5 °C*, **2019**.
- [2] International Energy Agency (IEA). “Energy related CO<sub>2</sub> emissions, 1990-2019 [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/energy-related-co2-emissions-1990-2019>”, **2020**.
- [3] F. Orecchini, V. Naso. *Energy Systems in the Era of Energy Vectors: A Key to Define, Analyze and Design Energy Systems beyond Fossil Fuels*, **2011**.
- [4] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Eickemeier, P. Matschoss, G. Hansen, S. Kadner, S. Schlömer, T. Zwickel, C. Von Stechow. *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, **2012**.
- [5] BP. *BP Statistical Review of World Energy*, **2019**.
- [6] International Energy Agency (IEA). *The Future of Hydrogen*, **2019**.
- [7] World Energy Council. *Comparison of Energy Systems Using Life Cycle Assessment*, **2004**.
- [8] M. Child, O. Koskinen, L. Linnanen, C. Breyer. Sustainability guardrails for energy scenarios of the global energy transition. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, *91*, 321–334.
- [9] ITER. “What is ITER? [citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://www.iter.org/proj/inafewlines>”, **2020**.
- [10] J. O. M. Bockris. The hydrogen economy: Its history. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 2579–2588.
- [11] M. Pandev, P. Lucchese, C. Mansilla, A. Le Duigou, B. Abrashev, D. Vladikova. Hydrogen Economy: the future for a sustainable and green society. *Bulg. Chem. Commun.*, **2017**, *49*, 84–92.
- [12] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan. The Hydrogen Economy. *Phys. Today*, **2004**, *57*, 39–45.
- [13] U. Bossel, B. Eliasson. Energy and the Hydrogen Economy. *Eur. Fuel Cell Forum, Lucerne*, **2002**, 1–36.
- [14] S. A. Grigoriev, V. I. Porembsky, V. N. Fateev. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, *31*, 171–175.
- [15] International Renewable Energy Agency (IRENA). *Hydrogen: A Renewable Energy Perspective*, **2019**.
- [16] S. Dutta. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20*, 1148–1156.
- [17] I. Dincer. Green methods for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 1954–1971.
- [18] European Commission. *Hydrogen Energy and Fuel Cells*, **2003**.
- [19] Committee on Climate Change. *Hydrogen in a Low-Carbon Economy*, **2018**.
- [20] Division of Technology Industry and Economics of the United Nations Environment Programme. *The Hydrogen Economy*, **2006**.
- [21] B. D. Yacobucci, A. E. Curtright. *A Hydrogen Economy and Fuel Cells: An Overview*,



- 2004.**
- [22] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources*, **2007**, *165*, 739–756.
- [23] B. Pierozynski. Fuel cells - the future of electricity generation for portable applications. *Environ. Biotechnol.*, **2008**, *4*, 60–64.
- [24] C. M. White, R. R. Steeper, A. E. Lutz. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, *31*, 1292–1305.
- [25] A. W. C. van den Berg, C. Otero Areán. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chem. Commun.*, **2008**, *6*, 668–681.
- [26] I. M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross, K. E. Nygren. Hydrogen Embrittlement Understood. *Metall. Mater. Trans. B*, **2015**, *46*, 1085–1103.
- [27] J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 1048–1057.
- [28] A. Züttel. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, **2004**, *91*, 157–172.
- [29] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J.-K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner. Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 4171–4184.
- [30] H. T. Hwang, A. Varma. Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2014**, *5*, 42–48.
- [31] K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, U. Maitra, A. Govindaraj, K. P. S. S. Hembram, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao. Chemical storage of hydrogen in few-layer graphene. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2011**, *108*, 2674–2677.
- [32] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong. Hydrogen storage using physisorption—materials demands. *Appl. Phys. A*, **2001**, *72*, 619–623.
- [33] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, *32*, 1121–1140.
- [34] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim. Hydrogen storage in metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 782–835.
- [35] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4670–4679.
- [36] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1294.
- [37] J. O. Jensen, Q. Li, N. J. Bjerrum. The energy efficiency of onboard hydrogen storage techniques, in *Energy Effic.*, (Ed: J. Palm), InTech, **2010**, pp. 143–156.
- [38] K. Ott, L. Simpson, L. Klebanoff. *Executive Summaries for the Hydrogen Storage Materials Centers of Excellence*, **2012**.
- [39] Y. Kojima, K.-I. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayashi. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**, *27*, 1029–1034.
- [40] R. B. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, M. Ichikawa. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 360–365.
- [41] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth. Chemical and physical solutions for hydrogen

- storage. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6608–6630.
- [42] T. Lipman, N. Shah. *Ammonia as an Alternative Energy Storage Medium for Hydrogen Fuel Cells: Scientific and Technical Review for Near-Term Stationary Power Demonstration Projects*, **2007**.
- [43] J. W. Makepeace, T. J. Wood, H. M. A. Hunter, M. O. Jones, W. I. F. David. Ammonia decomposition catalysis using non-stoichiometric lithium imide. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 3805–3815.
- [44] R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 1482–1494.
- [45] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Vegge. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2304–2310.
- [46] C. Zamfirescu, I. Dincer. Using ammonia as a sustainable fuel. *J. Power Sources*, **2008**, *185*, 459–465.
- [47] C. Zamfirescu, I. Dincer. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 729–737.
- [48] S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings, M. Dolan. Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 10231–10239.
- [49] M. Appl. Ammonia, 2. Production Processes, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley, **2012**, pp. 1–88.
- [50] P. Venkat, R. Jim. Introduction to Ammonia Production. *CEP Mag.*, **2016**, 69–75.
- [51] A. Barona, B. Etxebarria, A. Aleksanyan, G. Gallastegui, N. Rojo, E. Diaz-Tena. A Unique Historical Case to Understand the Present Sustainable Development. *Sci. Eng. Ethics*, **2018**, *24*, 261–274.
- [52] The Royal Society. *Ammonia: Zero-Carbon Fertiliser, Fuel and Energy Store. Policy Briefing.*, **2020**.
- [53] Koyo Thermo Systems Co. “Ammonia Cracker for the Generation of Forming Gas [Citado el 29 Mayo 2020]. Disponible online: <https://www.crystec.com/kllhyame.htm>”, **2006**.
- [54] Maruti Co. *Ammonia Cracker*, **2013**.
- [55] K. E. Lamb, M. D. Dolan, D. F. Kennedy. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 3580–3593.
- [56] K. H. R. Rouwenhorst, A. G. J. Van der Ham, G. Mul, S. R. A. Kersten. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, *114*, 1–15.
- [57] T. Hejze, J. O. Besenhard, K. Kordesch, M. Cifrain, R. R. Aronsson. Current status of combined systems using alkaline fuel cells and ammonia as a hydrogen carrier. *J. Power Sources*, **2008**, *176*, 490–493.
- [58] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, P. Van Der Gryp, D. G. Bessarabov. Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 14968–14991.
- [59] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, P. J. Bowen. Ammonia for power. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2018**, *69*, 63–102.
- [60] O. M. Ibrahim, S. A. Klein. Absorption power cycles. *Energy*, **1996**, *21*, 21–27.

- [61] J. Arias. *Hydrogen and Fuel Cells in Japan*, **2019**.
- [62] Kroch E. Ammonia-A fuel for motor buses. *J. Inst. Pet.*, **1945**, 31, 213–223.
- [63] D. Siemer. *Nuclear Power: Policies, Practices, and the Future*, Wiley, **2019**.
- [64] M. Comotti, S. Frigo. Hydrogen generation system for ammonia-hydrogen fuelled internal combustion engines. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 10673–10686.
- [65] V. Hacker, K. Kordesch. Ammonia crackers, in *Handb. Fuel Cells – Fundam. Technol. Appl.*, Wiley, **2003**, pp. 121–127.
- [66] Fuel-flexible Hestia hydrogen-generating system demonstrated. *Fuel Cells Bull.*, **2006**, 6.
- [67] C. Pochari. “Compact Microchannel Ammonia Crackers [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://pocharitechnologies.com/2019/09/20/micro-ammonia-cracker-for-on-demand-mobile-hydrogen/>”, **2019**.
- [68] M. Gauthier. “Toyota GT86-R Marangoni Eco Explorer introduced in Geneva [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://www.motor1.com/news/37253/toyota-gt86-r-marangoni-eco-explorer-introduced-in-geneva/>”, **2013**.
- [69] Tower Power Ltd. “About Us [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <http://towerpowerlimited.com/about.php>”, **2015**.
- [70] GenCell Ltd. “The Off-grid Challenge [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://www.gencellenergy.com/our-products/gencell-a5/>”, **2018**.
- [71] AFC wraps Ammonia-to-Power fuel cell generator trials, plans commercial system. *Fuel Cells Bull.*, **2019**, 11–12.
- [72] UK researchers change game for hydrogen from ammonia for cars. *Fuel Cells Bull.*, **2014**, 11.
- [73] K. Fothergill, S. Greenwood, J. Makepeace, I. Wilkinson. *Ammonia to Green Hydrogen Project - Feasibility Study*, **2015**.
- [74] T. Brown. “Engie, Siemens, STFC, and Ecuity awarded funding for green ammonia-to-hydrogen in UK [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/engie-siemens-stfc-and-ecuity-awarded-funding-for-green-ammonia-to-hydrogen-in-uk/>”, **2019**.
- [75] M. R. Powell, A. S. Chellappa, T. R. Vencill. Compact fuel cell power supplies with safe fuel storage, in *Army Sci. Conf.*, **2004**, pp. 1–10.
- [76] A. T-Raissi. Hydrogen from ammonia and ammonia-borane complex for fuel cell applications, in *2002 U.S. DOE Hydrog. Rev.*, **2002**, pp. 581–597.
- [77] Rencat. “Fuel Cell Grade H<sub>2</sub> from ammonia without using Palladium membrane [Citado el 25 Junio 2020]. Disponible online: <https://www.rencat.net/Technology/>”, **2020**.
- [78] S. Badwal, S. S. Giddey, F. T. C. A. Kulkarni, A. E. Hughes, D. F. Kennedy. *US 9,895,652 B2*, **2018**.
- [79] ARPA-E funding for new projects to power cleaner transportation. *Fuel Cells Bull.*, **2017**, 12–13.

# DESCOMPOSICIÓN DE AMONIACO PARA GENERAR HIDRÓGENO

En el segundo Capítulo se analizan las técnicas utilizadas a lo largo del tiempo para generar hidrógeno a partir del amoniaco: los tipos diferentes de aportes energéticos, y la descomposición en presencia de otros compuestos para aumentar la eficiencia del proceso o para la eliminación del amoniaco. En un enfoque centrado en la descomposición térmica, se presenta el estado de arte de los catalizadores usados hasta la actualidad considerando tanto los catalizadores compuestos por metales nobles, no nobles y combinaciones multimetálicas, como materiales novedosos como las amidas e imidas de metales alcalinos. Se estudian en detalle los soportes y promotores utilizados y se compara la actividad catalítica obtenida. Se presenta también un análisis de la cinética de la reacción, examinando los resultados obtenidos con diferentes catalizadores; en particular se analiza el mecanismo de la reacción, el paso determinante de la velocidad y la energía de activación. Finalmente se detallan los reactores estructurados usados hasta el día de hoy para la reacción de descomposición del amoniaco y se exploran las posibilidades que ofrecen los reactores catalíticos de membrana, que permiten la producción y separación simultánea del hidrógeno a medida que este se genera en el reactor.

# 2

Parte de este capítulo ha sido publicada en:

I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, J. Llorca. Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**.

2.1	Producir hidrógeno a partir de amoníaco .....	26
2.1.1	Métodos alternativos de aporte de energía .....	27
2.1.2	Descomposición en presencia de otras sustancias .....	32
2.2	Descomposición térmica del amoníaco .....	34
2.2.1	Catalizadores .....	34
2.2.1.1	Importancia de la fase activa.....	37
2.2.1.2	Metales nobles.....	39
2.2.1.2.1	Rutenio.....	39
2.2.1.2.2	Otros metales nobles.....	48
2.2.1.3	Metales no nobles.....	49
2.2.1.3.1	Níquel.....	49
2.2.1.3.2	Hierro.....	55
2.2.1.3.3	Cobalto .....	58
2.2.1.3.4	Molibdeno .....	60
2.2.1.3.5	Carburos y nitruros.....	61
2.2.1.4	Bimetálicos y multimetálicos .....	62
2.2.1.5	Amidas y imidas de metales.....	67
2.2.2	Cinética y mecanismo de la reacción .....	70
2.2.3	Sistemas estructurados .....	78
2.2.3.1	Tipos de reactores estructurados.....	79
2.2.3.2	Modelización .....	82
2.2.4	Reactores de membrana .....	84
2.3	Conclusiones .....	87
	REFERENCIAS.....	91

La descomposición del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno, como todas las reacciones químicas, se produce aportando una cantidad de energía igual o superior a la energía de activación. Una vez vencida la barrera energética el sistema llega al estado final de la reacción, y la velocidad a la cual lo alcanza se puede incrementar utilizando un **catalizador**, lo que hace que la energía de activación disminuya. Un catalizador fundamentalmente puede cambiar la velocidad de la reacción promoviendo un mecanismo de reacción diferente, pero no modifica el equilibrio termodinámico de la reacción. Hay dos tipos de catálisis: homogénea, adonde los reactivos y el catalizador se encuentran en el mismo estado de agregación, y heterogénea cuando están en dos estados diferentes. Generalmente en este tipo de catálisis el catalizador es un sólido y los reactivos son líquidos o gases.

En la catálisis heterogénea los catalizadores están compuestos generalmente por nanopartículas de metales dispersas en un soporte, que le proporciona una gran área superficial. Las características de los materiales utilizados como soporte, como el tamaño y la forma de sus partículas, la geometría de los poros y el área superficial, así como sus propiedades intrínsecas como la conductividad, son esenciales a la hora de elegir el tipo de soporte, siendo que no solo tiene que proporcionar accesibilidad a las nanopartículas del catalizador sino también tiene que favorecer la transferencia de masa y energía, y ser estable [1]. El catalizador se puede depositar en forma de capa fina en una estructura con alta porosidad, generalmente compuesta de canales o microcanales para que el área de catalizador disponible sea incrementada aún más [2]. La estructura debe tener también determinadas propiedades de transporte de masa, así como estabilidad mecánica y a las temperaturas de reacción. Se presentan en Figura 2.1 las fases y las escalas de tamaño de un catalizador. Generalmente los reactores convencionales compuestos por el catalizador en polvo o en forma de agregados (*pellet*) no son la solución adecuada en aplicaciones reales, en particular para las aplicaciones portátiles donde se necesita una elevada resistencia mecánica y conductividad térmica [3]. En los reactores convencionales, llamados de lecho fijo o compactos, se pueden generar caminos preferenciales de los reactivos, llevando a la utilización sólo de una parte del reactor. Además, es poco probable que los *pellets* compuestos por el catalizador resistan a las sacudidas mecánicas típicas de una aplicación real. Los lechos fijos generalmente tienen una menor capacidad de transmitir el flujo de reactivo respecto a los reactores estructurados, lo que se traduce usualmente en una distribución de reactivos y temperatura no homogénea [4] y una mayor pérdida de carga [5].

Entre los sistemas catalíticos estructurados podemos encontrar los constituidos por canales, que pueden llegar a ser microcanales (ancho del canal inferior a 1 mm), por microfibras, monolitos o espumas [6]. En particular, en el caso concreto de la descomposición del amoníaco, siendo una reacción rápida que consume una elevada cantidad de energía, un reactor de microcanales es particularmente apropiado porque tiene un tiempo de residencia muy bajo y una transferencia de calor buena [7]. Adicionalmente, una estructura de microcanales permite la compactación del reactor catalítico aumentando la relación entre el área superficial y el volumen de reactor: en una aplicación portátil la miniaturización del sistema es indispensable. La disminución de la escala de la estructura permite además una mejora de las características de transporte de masa y calor [8] y de la respuesta rápida a cambios en las condiciones de operación [9].

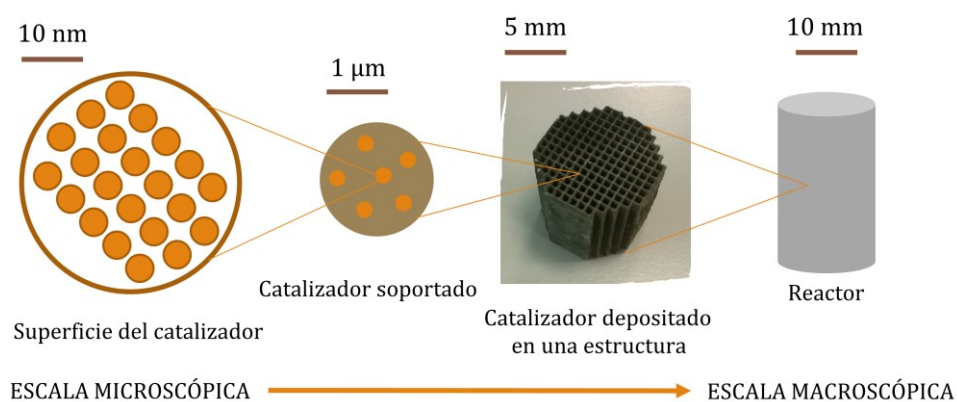


Figura 2.1 Fases y escalas de tamaños de un catalizador.



Recientemente se ha propuesto el concepto de integrar el reactor catalítico con una **membrana permeable al hidrógeno**, que permite la separación de hidrógeno a través de una membrana selectiva. Hoy en día existen tres tipos de membranas: poliméricas, cerámicas porosas y metálicas. Actualmente las membranas metálicas de aleaciones de paladio se usan comercialmente para producir corrientes de H<sub>2</sub> de gran pureza capaces de alimentar directamente celdas de combustible de baja temperatura (del tipo PEM). Sin embargo, el Pd es un elemento caro y se están investigando también otros elementos menos costosos como el Ni o sus aleaciones [10]. Además de eliminar el amoníaco no reaccionado presente en la corriente de productos y producir una corriente de alta pureza de hidrógeno, la membrana permite aumentar la eficiencia de la descomposición del amoníaco debido a la eliminación continua de un producto, que hace desplazar el equilibrio de la reacción [11]. La integración de la separación de los productos es una estrategia que permite reducir el capital del sistema y los costos operativos [7].

## 2.1 PRODUCIR HIDRÓGENO A PARTIR DE AMONIACO

La descomposición de amoníaco como ya se ha mencionado se puede obtener aportando temperatura al sistema en presencia o no de un catalizador. En uno de los primeros trabajos sobre esta reacción llevado a cabo en 1904 por el Dr. Perman y Mr. Atkinson [12] se estudió el efecto de la temperatura y de la presión sobre la velocidad de descomposición, como también la actividad catalítica de elementos como Hg, Fe y Pt. A lo largo del tiempo la descomposición del amoníaco ha demostrado ser una reacción interesante para diferentes aplicaciones industriales: en 1934 C. Tyler [13] propuso el uso del hidrógeno producido a través de la descomposición del amoníaco a altas presiones (7-14 bar) acoplado con un depurador del amoníaco residual para endurecer aceites, considerando que ya estaba consolidada la tecnología de los *ammonia crackers* a presión ambiental en la industria metalúrgica para reducir o templar metales. En cuanto al efecto de la **presión**, la descomposición del amoníaco se ve favorecida a bajas presiones, por esta razón muchos trabajos se han concentrado en investigar la velocidad de reacción a bajas presiones hasta llegar al ultra-alto vacío en presencia de catalizadores de platino [14], níquel, rodio, tántalo, tungsteno [15] e iridio [16]. De manera más reciente se ha examinado el efecto de altas presiones sobre la velocidad de reacción, considerando que generalmente el hidrógeno producido tiene que estar comprimido a alta presión para su suministro, por ejemplo, a una celda de combustible. En este sentido, para evitar comprimir el hidrógeno generado se ha evaluado la descomposición del amoníaco directamente a altas presiones, hasta 40 bar, en presencia de un catalizador compuesto por rutenio soportado sobre CaO y promovido con K [17]. Di Carlo *et al.* [18] han ensayado un catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a presiones entre 1 y 10 bar, evaluando la disminución de la conversión al aumentar de la presión.

A raíz de los primeros estudios y aplicaciones, y paralelamente a la investigación de catalizadores para la descomposición térmica, se han propuesto métodos alternativos para aportar la energía de activación necesaria, entre los cuales se encuentra la aplicación de corriente eléctrica, rayos de electrones o iones, microondas, plasma y energía solar. Se han estudiado también sistemas integrados en los cuales la descomposición ha sido acoplada con otras reacciones exotérmicas paralelas, como por ejemplo la combustión de propano o butano. Estas tecnologías se pueden aplicar con o sin el uso de catalizadores. También existen trabajos en los que se ha estudiado la producción de hidrógeno a partir de la

electrolisis de amoníaco líquido, mediante fotocatalisis, métodos mecanoquímicos o la descomposición del amoníaco en presencia de otros compuestos como hidrocarburos, H<sub>2</sub>S, oxígeno o agua. Algunos de estos métodos se han propuesto para eliminar emisiones de amoníaco no deseadas. Las distintas tecnologías que han sido propuestas en la literatura se recogen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Tecnologías usadas para descomponer amoníaco para su eliminación o para la producción de hidrógeno.

Tecnología	Año	Referencias
Descomposición térmica	1904, 1934	[12], [13]
Descomposición a presiones diferentes de 1 bar	1967, 1968, 2001, 2020, 2014	[14], [15], [16], [17], [18]
Descomposición con corriente eléctrica	1997, 2000, 2002, 1938, 2013	[19], [20], [21], [22], [23]
Descomposición con un haz de electrones	1928, 1980, 1970, 2013	[24], [25], [26], [27]
Descomposición con un haz de iones	2016	[28]
Descomposición con microondas	2017, 2017, 1972	[29], [30], [31]
Descomposición con tecnologías de plasma	1967, 2013, 2019, 2019, 2014, 2017, 2018, 2015	[32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39]
Descomposición con energía solar	2020, 2019	[40], [41]
Descomposición acoplada con otras reacciones	2017, 2018, 2017, 2012, 2011, 2003, 2009, 2013, 2005	[42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49], [50]
Electrolisis de NH <sub>3</sub> líquido	2010, 2016	[51], [52]
Fotocatalisis en medio gaseoso o acuoso	2015, 2018, 1932, 1983, 2012	[53], [54], [55], [56], [57]
Descomposición con métodos mecanoquímicos	2010	[58]
Reacción de NH <sub>3</sub> con hidruros	2007	[59]
Descomposición en atmósferas de gasificación	1905, 1996, 1999, 1995, 1997, 2008, 2008, 2004, 1993, 1995, 2002, 2002	[60], [61], [62], [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71]
Descomposición en presencia de H <sub>2</sub> S	2008, 2005, 2000, 2002	[72], [73], [74], [75]
Descomposición en presencia de oxígeno	2012, 2008, 2015, 2002, 2017	[76], [77], [78], [79], [80]
Descomposición en aguas residuales	1999	[81]
Descomposición en presencia de vapor de agua	1977, 2014	[82], [83]

### 2.1.1 MÉTODOS ALTERNATIVOS DE APORTE DE ENERGÍA

Los primeros experimentos relacionados con la descomposición del amoníaco utilizando **corriente eléctrica** se han concentrado en estudiar la descomposición en cuanto reacción inversa de la síntesis del amoníaco, que desde su descubrimiento ha sido uno de los procesos que ha dominado la industria. Las primeras pruebas se han llevado a cabo en reactores de celdas de una o dos cámaras compuestas por materiales cerámicos con electrodos de Fe/K<sup>+</sup> [19], Pd [20] y Ag [21], obteniendo conversiones de amoníaco entre 25 y 35 % a temperaturas de 500-600 °C. En el caso de los electrodos de Fe/K<sup>+</sup> se ha observado un envenenamiento por parte del amoníaco [19]. En estas celdas la temperatura a la cual el amoníaco empieza a descomponerse resulta ser todavía muy alta, mientras que si se acopla un fuerte campo eléctrico con partículas alfa la temperatura de reacción se puede reducir a 100 °C hasta llegar a temperatura ambiente. En los experimentos reportados por Smith y Essex (1938) [22] se han utilizado electrodos de Pt y se ha demostrado que la descomposición del amoníaco observada es debida principalmente a las partículas alfa. Después de estos primeros trabajos, los estudios se han ampliado hasta llegar a conversiones de amoníaco comparables con la descomposición térmica, como por ejemplo el trabajo realizado por Zhao *et al.* [23], los cuales han analizado los resultados en un reactor de descargas de corriente alterna probando tres tipos de electrodos (Cu, acero inoxidable y Ni), obteniendo una conversión casi completa con los electrodos de Ni.



Otros intentos de descomponer el amoníaco eliminando el efecto de la temperatura se han llevado a cabo utilizando **haces de electrones**. Uno de los primeros trabajos en este campo ha sido efectuado en 1928 por McLennan y Greenwood <sup>[24]</sup>, que han investigado la descomposición en un tubo de rayos catódicos. En su estudio han determinado inicialmente que en el reactor se generaba una descarga eléctrica que descomponía completamente el amoníaco en un tiempo muy corto, y que la cámara compuesta por vidrio tenía un efecto catalítico inicial hasta que después de un tiempo prolongado de contacto con los gases este efecto sufría una desactivación. Eliminando la generación de la corriente eléctrica han analizado la descomposición debida únicamente al haz de electrones de alta velocidad, llegando a una descomposición de hasta el 30 % con amoníaco puro. Han analizado también la influencia de los gases generados sobre la velocidad de reacción, determinando el efecto favorable de la dilución del amoníaco con  $N_2$  y la inhibición por parte de  $H_2$ . Algunos trabajos que se han dedicado al estudio de la descomposición utilizando haces de electrones se han llevado a cabo con el objetivo de generar hidrógeno, como el trabajo de McLennan y Greenwood <sup>[24]</sup>, o el de Seabury *et al.* <sup>[25]</sup> que estudiaron un catalizador de Ni(111), mientras que otros han tenido como objetivo la eliminación del amoníaco en cuanto gas corrosivo, como Dawson y Peng <sup>[26]</sup> que han investigado la descomposición del amoníaco en la superficie de tungsteno en presencia de un haz de electrones de baja energía, detectando conversión de amoníaco a temperaturas tan bajas como 27 °C. En la actualidad también se ha propuesto la descomposición del amoníaco a través de un haz de electrones para la eliminación del amoníaco y consecuentemente eliminar su fuerte olor de las corrientes de gases industriales <sup>[27]</sup>. Para esto se ha estudiado la descomposición en presencia de diferentes tipos de sustancias como helio, nitrógeno, oxígeno y agua, demostrando que la máxima eficiencia de eliminación del amoníaco tiene lugar en presencia de  $O_2$ . Hirabayashi y Ichihashi <sup>[28]</sup> han evaluado la reacción de descomposición del amoníaco a través de un **haz de iones** utilizando varias formas de nitruros de V y Nb, determinando que algunas de ellas son prometedoras para la generación de hidrógeno.

Para aportar calor al reactor en lugar de utilizar un horno convencional ha sido propuesto el uso de **microondas**, que permite alcanzar la temperatura deseada en un tiempo menor. En un sistema calentado con microondas es necesaria la presencia de un material dieléctrico para que la energía de las microondas se pueda convertir en energía térmica. En el trabajo de Guler *et al.* <sup>[29]</sup> se ha utilizado carbono mesoporoso como soporte de un catalizador compuesto por molibdeno, y la conversión de amoníaco en el reactor de microondas ha resultado ser completa a 400 °C, mientras que utilizando el mismo catalizador en un horno convencional en las mismas condiciones de reacción se ha obtenido una conversión de solo el 49 % a 600 °C. Resultados parecidos han sido obtenidos por Varışlı *et al.* <sup>[30]</sup> usando un catalizador de hierro soportados siempre sobre carbono mesoporoso, que ha demostrado convertir completamente el amoníaco en un reactor de microondas a 450 °C mientras que en un reactor convencional la conversión completa se ha obtenido a 600 °C. En un trabajo anterior (1971) llevado a cabo por Barker <sup>[31]</sup> se ha examinado la descomposición del amoníaco a través de descargas de microondas y estudiado el efecto de añadir captadores de átomos de H como alcohol alílico y propileno, para que a la vez se produzca hidracina ( $N_2H_4$ ).

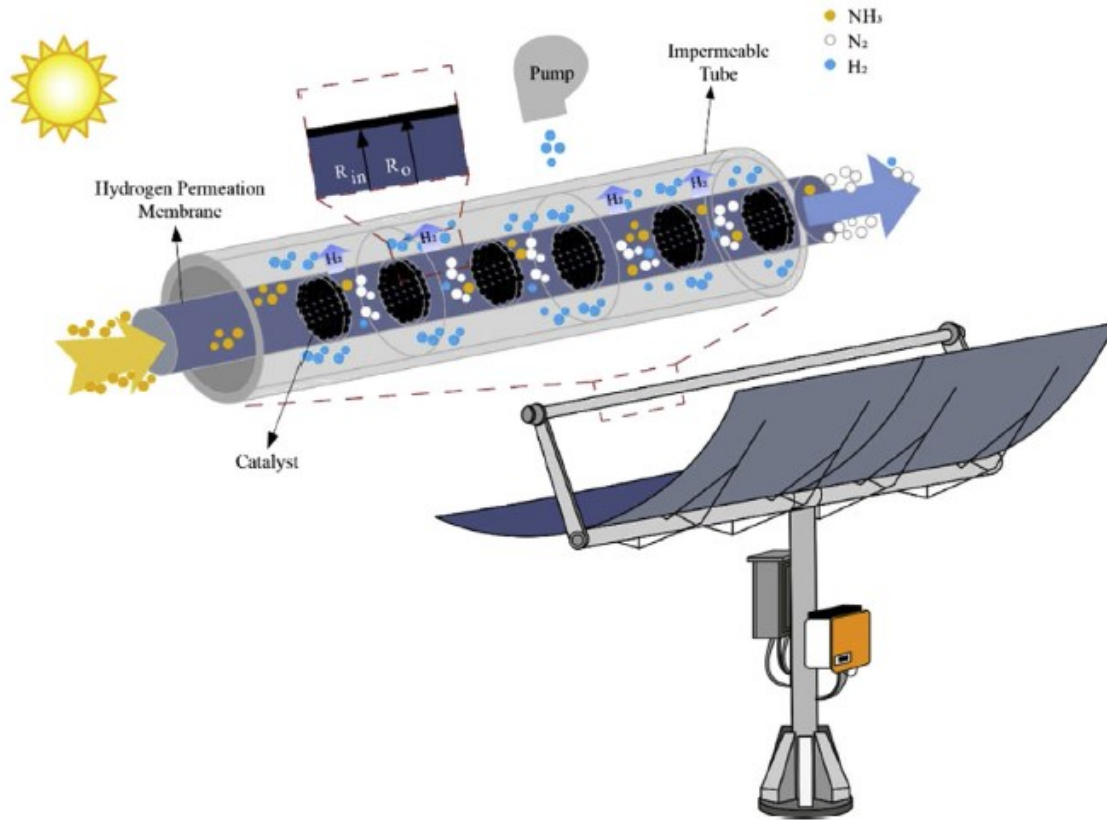
La tecnología del **plasma** está siendo estudiada intensivamente en la actualidad. En el caso de la descomposición del amoníaco el primer trabajo que ha propuesto la utilización de

plasma, generado en un tubo de descarga incandescente de tensión alterna a baja presión, ha sido llevado a cabo por Carbaugh *et al.* [32] en 1967, teniendo como objetivo también la generación de hidracina. Han obtenido conversiones muy bajas en las condiciones de reacción elegidas, considerando que el amoníaco ha sido proporcionado al sistema a temperatura ambiente y la ausencia de catalizadores. En tiempos recientes la descomposición del amoníaco a través del plasma, pulsado o generado por descargas de barrera dieléctrica (DBD), ha llegado a conversiones más elevadas, probando también diferentes catalizadores como Fe [33], Fe-Ni [34], o acoplando el plasma con un reactor de membrana [35]. El trabajo de Inoue *et al.* [36] ha demostrado que se puede llegar a la conversión completa a bajas temperaturas con plasma pulsado atmosférico en ausencia de catalizadores controlando las condiciones de reacción y la dilución del amoníaco con argón. Usando una corriente de amoníaco puro y plasma DBD, Goto *et al.* [37] han obtenido conversiones más bajas (19 %).

Akiyama *et al.* [38] han probado diferentes tipos de electrodos a temperatura ambiente, obteniendo que la descomposición no dependía del tipo de electrodo testado pero si era fuertemente dependiente de la potencia aplicada y del tiempo de residencia del gas. Aplicando la tecnología del plasma a temperaturas más altas, y en presencia de un catalizador de bajo costo como el usado por Wang *et al.* [33] compuesto por hierro, se ha podido obtener la conversión completa a 410 °C. Yi *et al.* [34], al contrario de los trabajos presentados hasta ahora, han concentrado su investigación sobre el tipo de catalizador que presente la sinergia mayor con el plasma y consecuentemente la conversión más alta, testando varios metales como Ni, Co, Fe, Mo y sus formas bimetálicas Fe-Co, Mo-Co, Fe-Ni y Mo-Ni, llegando a la conclusión que el catalizador compuesto por Fe-Ni era el catalizador más activo entre los estudiados. Wang *et al.* [39] han ensayado varios elementos y varios soportes como catalizadores, entre los cuales Co/SiO<sub>2</sub> mostró la sinergia más fuerte con el plasma, y dio una mayor conversión de NH<sub>3</sub>. Finalmente, se reporta un trabajo [35] que ha utilizado un sistema combinado compuesto por un reactor catalítico y un reactor de plasma con una membrana selectiva al hidrógeno (aleación de Pd-Cu), para bajar ulteriormente el aporte de energía necesario al sistema para descomponer el amoníaco y obtener una mayor eficiencia energética. Los resultados demuestran que, con el catalizador seleccionado de bajo costo, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pesar de la aplicación de la membrana y de la tecnología al plasma, para llegar a la conversión completa de un caudal gaseoso de amoníaco puro se ha tenido que calentar el sistema hasta 800 °C, usando una velocidad espacial del amoníaco alta, y hasta 700 °C con una velocidad baja. Aun la necesidad de aporte de alta temperatura al sistema, la eficiencia energética total del hidrógeno calculada ha demostrado ser alta (28.5 %).

En el marco de la eficiencia energética y para limitar las emisiones de carbono a la atmosfera en la actualidad se ha estudiado la manera de producir hidrógeno a partir de amoníaco usando concentradores solares, para utilizar la **energía solar** en cuanto renovable y convertirla en energía química. En esta dirección van los trabajos de Hu *et al.* [40] y Wang *et al.* [41]. En el primero se ha utilizado un catalizador compuesto por níquel soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor tubular, en el cual se ha evaluado la conversión de amoníaco en función de sus características geométricas y de las condiciones de reacción simulando a través de un modelo y obteniendo una geometría optimizada del reactor, llegando a conversiones alrededor del 70 % a una temperatura de pared del reactor de 650 °C. En el segundo trabajo

presentado se ha planteado acoplar el concentrador solar con un reactor catalítico de membrana (aleación de Pd-Ag), llegando a la conversión casi completa (99 %) a tan solo 200 °C a la presión de 0.1 bar (Figura 2.2). Las temperaturas tan bajas de reacción conllevan a que el sistema diseñado por Wang *et al.* tenga una eficiencia energética total muy elevada.



2.1 Producir hidrógeno a partir de amoníaco

Figura 2.2 Diagrama conceptual del reactor propuesto por Wang et al. [41].

Otro método propuesto en literatura para aportar el calor necesario al reactor catalítico es acoplar la reacción de descomposición de amoníaco con otra **reacción exotérmica**. Es el caso propuesto por Chen *et al.* [42], que han ideado un microrreactor adonde se alternan canales con un catalizador de platino donde se lleva a cabo la combustión de una mezcla metano-aire con otros canales para la descomposición del amoníaco en presencia de rutenio, separados por paredes conductoras de temperatura. A través del estudio del equilibrio de los caudales de las corrientes de descomposición y combustión han podido lograr la optimización del sistema y la conversión completa del amoníaco, siendo también que la combustión de la mezcla de metano y aire puede llegar a temperaturas muy elevadas y que los límites de temperatura son determinados por los materiales utilizados, obteniendo un reactor compacto de tamaño reducido. También Engelbrecht *et al.* [43] y Chiuta *et al.* [44] han diseñado un reactor autotérmico de microcanales en el cual se producen la descomposición del amoníaco y su oxidación en placas de acero inoxidable alternadas en paralelo con catalizadores de Ru (descomposición) y Pt (oxidación) soportados sobre alúmina. Otra propuesta de acoplar la descomposición con otra reacción exotérmica viene estudiada por Kim *et al.* [45], que han considerado la combustión en este caso del amoníaco mismo. Un micro-combustor quema una mezcla de  $H_2$ ,  $NH_3$  y aire, y un micro-reformador convierte  $NH_3$  en hidrógeno usando un catalizador de rutenio. El reformador se encuentra alrededor del combustor, para facilitar la transferencia del calor. El catalizador de rutenio ha

sido elegido después de comparar los resultados catalíticos con los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir [46]. Finalmente, Arana *et al.* [47] han acoplado la combustión del butano con la descomposición de amoníaco, y Kaisare *et al.* [48] han preparado un reactor en el cual se realizan las reacciones de combustión de propano y descomposición de amoníaco en canales de placas paralelas adyacentes con flujo en paralelo o perpendicular [49]. Un reactor parecido ha sido estudiado por Deshmukh y Vlachos [50] utilizando propano/aire y amoníaco.

La producción de hidrógeno a partir de amoníaco ha sido considerada también en medio acuoso, como por ejemplo a través de electrolisis alcalina [51,52] o de la fotocátalisis [53,54]. Hanada *et al.* [51] han propuesto como electrolito las amidas de metales alcalinos LiNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub> y KNH<sub>2</sub>, determinando que KNH<sub>2</sub> es el mejor compuesto entre los tres propuestos por generar una densidad de corriente más alta. Los resultados han demostrado que la **electrólisis** del amoníaco es una tecnología valiosa para la generación de H<sub>2</sub> *in situ*, considerando además que requiere un 94 % menos de energía que la electrólisis del agua. En el estudio de Modisha y Bessarabov [52] se ha utilizado KOH como electrolito y se ha aplicado un electrocatalizador compuesto por platino-iridio. Se ha estudiado también la influencia de la temperatura y de la concentración del amoníaco sobre la conversión, obteniendo una corriente de salida con una presencia de amoníaco inferior a 0.1 ppm, lo que permite su uso directo en una PEMFC eliminando la posibilidad de envenenamiento por parte del amoníaco residual.

En relación a la **fotocatálisis** del amoníaco en medio acuoso, han sido utilizados diferentes catalizadores, como por ejemplo los basados en la titania, fotocatalizador muy estudiado, sola o dopada con ceria [53], o catalizadores diferentes como Ru/ZnS [54]. En el primer trabajo reportado [53] se ha demostrado que el dopaje con ceria aumenta la conversión del amoníaco en comparación con la titania no dopada, mientras que en el trabajo de Iwase, Li y Kudo [54] el catalizador novedoso probado compuesto por Ru/ZnS es activo para la fotocátalisis del amoníaco en condiciones tanto de luz ultravioleta como de luz solar. La fotólisis del amoníaco ha sido probada también en fase gaseosa. Uno de los primeros trabajos sobre la fotólisis de amoníaco gaseoso sin catalizador ha sido llevado a cabo en 1932 por parte de Wiig y Kistiakowsky [55], que han concluido que los productos de la fotólisis del amoníaco son los mismos y en la misma proporción que los de la descomposición térmica. Li *et al.* [56] han seguido los estudios probando fotocatalizadores para incrementar la conversión de amoníaco, obteniendo los mejores resultados con Ru-Ni soportados sobre BaTiO<sub>3</sub>, demostrando que la descomposición fotocatalítica del amoníaco puro es casi nula, pero que en presencia de vapor de agua incrementa hasta llegar valores de producción de H<sub>2</sub> considerables.

Yuzawa *et al.* [57] han comparado los resultados obtenidos a través de la fotocátalisis en presencia de vapor de agua con los obtenidos con amoníaco en medio acuoso, probando diferentes catalizadores compuestos por un metal soportado sobre titania, obteniendo que el platino es el fotocatalizador más activo comparado con Cu, Ni, Au, Rh y Pd en el caso de la fotocátalisis gaseosa en presencia de vapor. Además, comparando la conversión del amoníaco en presencia y ausencia de vapor de agua se ha concluido que la producción de hidrógeno en el primer caso es más de tres veces superior. En el caso de la fotocátalisis acuosa, se ha determinado que utilizando hidracina en lugar de amoníaco la producción de hidrógeno aumenta considerablemente. El titanio ha sido también probado como base de

un catalizador para la descomposición del amoníaco a través de una técnica novedosa de **mecanoquímica**, en sus formas  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$  [58]. La reacción ha sido llevada a cabo a temperatura ambiente y se ha obtenido una conversión de 2.5 y 4.5 % con los dos catalizadores, respectivamente. Los valores de conversión, aunque muy bajos, han demostrado que los métodos mecanoquímicos a temperatura ambiente permite la descomposición del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno.

### 2.1.2 DESCOMPOSICIÓN EN PRESENCIA DE OTRAS SUSTANCIAS

El estudio de la descomposición del amoníaco en presencia de otras sustancias ha tenido varios objetivos, entre los cuales los principales han sido incrementar la conversión del amoníaco o bien su eliminación de una corriente de gases. En el primer caso ha sido investigada también la posibilidad de la generación de hidrógeno a partir de amoníaco a través de otras rutas, como la reacción entre el amoníaco e **hidruros metálicos**, por ejemplo el hidruro de magnesio  $\text{MgH}_2$  [59]. Los experimentos en este caso se han llevado a cabo en un reactor discontinuo en el rango de temperaturas de 75-150 °C en presencia de catalizadores, obteniendo buenos resultados de producción de  $\text{H}_2$  utilizando compuestos de Pd-Cl. En otra dirección va el trabajo de White y Melville [60] de 1905, que han investigado la descomposición como reacción inversa de la síntesis del amoníaco, para evitar que el amoníaco presente en el gas producido durante la destilación destructiva de carbón se convierta indeseadamente en hidrógeno y nitrógeno. Para esto sus experimentos se han concentrado en la descomposición en presencia de combinaciones de varios gases: CO,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , determinando que los últimos dos se podían considerar inertes, mientras que CO y vapor de agua incrementaban la velocidad de reacción de descomposición.

La presencia de  $\text{NH}_3$  en una corriente de gas puede ser también indeseada, como por ejemplo en el gas producto de la **gasificación** de carbón, siendo que se pueden producir emisiones elevadas de  $\text{NO}_x$  cuando el gas se quema en una turbina de gas. Chambers *et al.* [61] han estudiado el uso de CaO para limpiar la corriente de gas caliente de salida de la gasificación de carbón descomponiendo el  $\text{NH}_3$  presente. El mismo fenómeno se produce en la gasificación de la biomasa: Wang *et al.* [62] en este caso han estudiado el níquel como catalizador de la reacción de descomposición del amoníaco para su eliminación de la corriente en un rango muy amplio de temperaturas (entre 200 y 1000 °C) a una presión de 21 bar. El problema de la eliminación de amoníaco en presencia de gas procedente de la gasificación de hidrocarburos es el posible envenenamiento del catalizador por deposición del carbono, que puede cubrir los sitios activos en su superficie. El níquel ha demostrado una mayor capacidad de ser regenerado, eliminando el carbono a través de un tratamiento con oxígeno, respecto a catalizadores compuestos por Ru [63]. También se han probado otros materiales como la dolomita [64], que ha mostrado desactivación por presencia de carbono y vapor de agua.

Un análisis de la vida útil de los catalizadores basados en Ni en presencia de compuestos de carbono y/o agua se ha llevado a cabo a largo plazo, 6 años, en el trabajo de Platonov y Stepanov [65], obteniendo que la desactivación es constante. Pansare y Goodwin [66] han determinado que los catalizadores basados en tungsteno, en particular WZ, al contrario, demuestran una conversión constante a largo plazo en presencia de *syngas* ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) después de un periodo inicial de inducción. Ohtsuka *et al.* [67], estudiando un catalizador compuesto por Fe soportado en carbón, han determinado que en presencia de *syngas* la



actividad catalítica disminuye drásticamente por la deposición del carbono en el catalizador. Introduciendo  $\text{CO}_2$  en la corriente de entrada han demostrado una recuperación de la conversión. En un trabajo posterior Ohtuska junto con Tsubouchi y Hashimoto [72] ha estudiado la tolerancia a la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , producto de la gasificación, de otro tipo de catalizador que contiene alrededor del 90 % de  $\text{FeOOH}$  (limonita), obteniendo que en presencia de hasta 500 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  la conversión se mantenía constante, mientras que con 2000 ppm el catalizador sufría una desactivación reversible. Uemiya *et al.* [73] han demostrado que los catalizadores basados en Fe pueden convertir amoníaco en presencia de 5000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  sin ser desactivados. Usando Ni como catalizador tampoco se ha detectado una desactivación del catalizador en presencia de corrientes de gas contenientes hasta 150 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  [74]. Además, el catalizador no ha mostrado desactivación por deposición de carbono en presencia de alquitrán. El grado de envenenamiento por azufre durante la descomposición del amoníaco está relacionado al número de sitios activos de un catalizador [75]. La eliminación del amoníaco por descomposición de corrientes de gas procedentes de la gasificación del carbón ha sido acoplada también a reactores de membrana [68-71], con los cuales se ha podido llegar a la destrucción completa del amoníaco en presencia de catalizadores de bajo costo compuestos por  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas relativamente bajas (400 °C) [69].

En presencia de **oxígeno** la descomposición del amoníaco sigue una ruta diferente, y según la cantidad de oxígeno presente en la corriente de reactivos se puede descomponer y generar  $\text{N}_2$  u óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$ . La oxidación del amoníaco para su eliminación de la corriente de salida ha sido estudiada buscando un catalizador selectivo hacia la generación de  $\text{N}_2$  para prevenir la formación de los óxidos de nitrógeno, muy contaminantes cuando emitidos en la atmosfera, como por ejemplo catalizadores basados en Ir, con los cuales se puede llegar a una selectividad teórica hacia  $\text{N}_2$  de hasta el 100 % [76]. Hung [77,84] ha propuesto un catalizador formado por Cu y óxido de ceria, obteniendo una selectividad hacia la producción de  $\text{N}_2$  hasta del 85 % con una conversión del amoníaco de hasta el 98 %. Otros estudios sobre la oxidación selectiva del amoníaco para su conversión en  $\text{N}_2$  han sido llevados a cabo por Lee *et al.* [78] utilizando un catalizador bimetálico formado por Ag y Cu soportados sobre alúmina, o por Bera y Hedge [79], que han probado diferentes fases activas soportadas sobre alúmina o ceria, obteniendo los mejores resultados con Pt. Al mismo tiempo la oxidación del amoníaco en presencia de oxígeno ha sido propuesta para su aplicación en la descomposición para la generación de  $\text{H}_2$  en presencia de un catalizador  $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [80]. En el proceso así ideado no se necesita una fuente exterior de calor para iniciar o mantener la reacción debido a la exotermicidad de la reacción de oxidación del amoníaco.

La descomposición del amoníaco se ha estudiado también como reacción intermedia de la oxidación supercrítica de **agua de desechos orgánicos** [81]. La oxidación supercrítica se aplica para la destrucción del exceso de lodos de una depuradora y la reacción se lleva a cabo con un oxidante como por ejemplo el peróxido de hidrógeno a temperaturas entre 450 y 550 °C. La descomposición del amoníaco es una de las etapas más lentas en el proceso de oxidación supercrítica de los lodos. Se ha estudiado la descomposición del amoníaco en  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en presencia de **vapor de agua**, utilizando catalizadores basado en Ni soportados sobre alúmina [82,83], obteniendo que el vapor de agua inhibe la conversión del amoníaco y desactiva inicialmente el catalizador, hasta llegar a una conversión contante.

## 2.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL AMONIACO

La descomposición térmica o craqueo catalítico es la técnica más común utilizada para la generación de hidrógeno a partir de amoníaco. Como visto, puede realizarse con o sin la presencia de un catalizador. Por este motivo, es importante estudiar los catalizadores implicados, así como las diferentes configuraciones de los reactores para disminuir el aporte de energía, en este caso en forma de calor, al sistema.

### 2.2.1 CATALIZADORES

Siendo que la descomposición del amoníaco es la reacción inversa del proceso de Haber-Bosh para la síntesis de amoníaco, inicialmente para la descomposición térmica han sido estudiados los mismos catalizadores utilizados para la síntesis, como Ru y Fe [85], considerando el principio de micro-reversibilidad en la catálisis heterogénea, como también otros catalizadores, por ejemplo Cu [86]. En épocas más recientes se han estudiado otros tipos de metales, entre los cuales Ni, Ir, Mo, Co, Pt, Pd o Rh [3], y diferentes combinaciones de estos, como por ejemplo Co-Mo, Ni-Mo, Fe-Mo, Ni-Co, Co-Mo-Fe-Ni-Cu, Mg-Fe, Fe-Co, Ni-Fe, Mg-Co-Fe, Ni-Pt, Ni-Pd, Ir-Ni, Cu-Zn y composiciones bimetálicas con Ru [87]. En la actualidad, el catalizador utilizado comercialmente para la descomposición del amoníaco es níquel soportado sobre alúmina, por sus propiedades mecánicas y de resistencia al calor [11], aunque se necesitan temperaturas muy altas para obtener una buena conversión. Entre los catalizadores estudiados en la literatura, los basados en rutenio han mostrado la actividad catalítica más alta para la reacción de descomposición del amoníaco, soportados sobre diferentes óxidos o carbono estructurado y no estructurado [88], pero los catalizadores basados en rutenio se pueden desactivar rápidamente [10]. El rutenio, además, es un metal noble, escaso en la naturaleza y consecuentemente es un elemento caro. Esto hace que a lo largo del tiempo se hayan buscado composiciones catalíticas de bajo costo con una actividad catalítica comparable a la del rutenio [3].

Además de tener en consideración el precio del metal sobre el cual se basa el catalizador, en el marco de la sostenibilidad ambiental es aconsejable evaluar también el impacto ambiental del material utilizado, como por ejemplo su poder de calentamiento global o la demanda de energía de su extracción y síntesis. En la Figura 2.3 se presenta la relación entre el precio de los diferentes elementos de la tabla periódica con su poder de calentamiento global (GWP) en un periodo de 100 años. Generalmente el precio y el GWP tienen una relación lineal, debido a que ambos están relacionados con la escasez de un elemento en la tierra: cuanto más escaso es un elemento, más sube su precio y la energía necesaria para su disponibilidad. Por esta razón, los metales nobles, como por ejemplo Ru, se encuentran en la parte superior del gráfico, teniendo un precio y un impacto ambiental elevado. Considerando el gráfico presentado, en el momento de diseñar un catalizador se debería preferir la utilización de los elementos que se sitúan en la parte inferior, como por ejemplo los metales de transición Fe, Ni, Mo o Co, entre otros.

## 2.2 Descomposición térmica del amoniaco

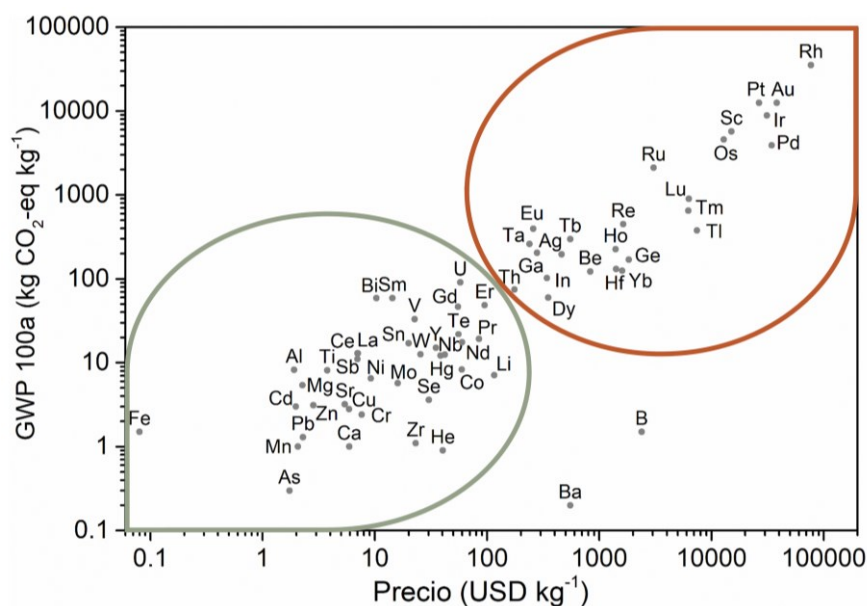


Figura 2.3 Comparación del precio [USD kg<sup>-1</sup>] [89] y el poder de calentamiento global a 100 años [kg CO<sub>2</sub>-eq kg<sup>-1</sup>] [90] de los elementos.

La actividad catalítica en la descomposición del amoniaco no depende solo de la fase activa utilizada, sino también del soporte y de los promotores. En general, se han determinado varias características que aumentan la actividad del catalizador, tales como: propiedades del soporte (por ejemplo, área superficial), elevada dispersión del metal y tamaño reducido de partícula, además de promotores electrodonadores como K, Cs o Ba [6]. El soporte puede estabilizar el tamaño o la morfología de las partículas de metal y aumentar la exposición de sus sitios activos, a la vez que puede afectar la estructura electrónica de los metales soportados [3]. En particular se ha determinado que la basicidad del catalizador aumenta la actividad catalítica [91], como también la capacidad de generar enlaces con los átomos de nitrógeno con una energía determinada [88]. En todo caso hay que considerar que la composición del gas de reacción también influye en la actividad catalítica; siendo que en un reactor la composición del gas varía según la posición puede que un catalizador optimo en las condiciones de entrada no lo sea en la salida, donde hay una mayor concentración de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> un una menor concentración de NH<sub>3</sub> [6].

En Figura 2.4 se presenta una tabla periódica donde se indican los elementos que han sido utilizados en la literatura como catalizadores para la descomposición del amoniaco, divididos por fase activa, soporte y promotores. Algunos elementos como Mg, Al o Ce han sido usados para las tres fases, mientras que otros como, por ejemplo, los metales nobles han sido utilizados solo como fase activa del catalizador, o los metales alcalinos que han sido utilizados principalmente como promotores.



1 <b>H</b> Hidrógeno 1.008																	2 <b>He</b> Helio 4.003																		
3 <b>Li</b> Litio 6.941	4 <b>Be</b> Berilio 9.012																	5 <b>B</b> Boro 10.81	6 <b>C</b> Carbono 12.01	7 <b>N</b> Nitrógeno 14.01	8 <b>O</b> Oxígeno 16.00	9 <b>F</b> Fluor 19.00	10 <b>Ne</b> Neón 20.18												
11 <b>Na</b> Sodio 22.99	12 <b>Mg</b> Magnesio 24.31																	13 <b>Al</b> Aluminio 26.98	14 <b>Si</b> Silicio 28.09	15 <b>P</b> Fósforo 30.97	16 <b>S</b> Azufre 32.07	17 <b>Cl</b> Cloro 35.45	18 <b>Ar</b> Argón 39.95												
19 <b>K</b> Potasio 39.10	20 <b>Ca</b> Calcio 40.08	21 <b>Sc</b> Escandio 44.96	22 <b>Ti</b> Titanio 47.88	23 <b>V</b> Vanadio 50.94	24 <b>Cr</b> Cromo 52.00	25 <b>Mn</b> Manganeso 54.94	26 <b>Fe</b> Hierro 55.85	27 <b>Co</b> Cobalto 58.93	28 <b>Ni</b> Níquel 58.69	29 <b>Cu</b> Cobre 63.55	30 <b>Zn</b> Zinc 65.41	31 <b>Ga</b> Galio 69.72	32 <b>Ge</b> Germanio 72.59	33 <b>As</b> Arsénico 74.92	34 <b>Se</b> Selenio 78.96	35 <b>Br</b> Bromo 79.90	36 <b>Kr</b> Kriptón 83.80																		
37 <b>Rb</b> Rubidio 85.47	38 <b>Sr</b> Estroncio 87.62	39 <b>Y</b> Yttrio 88.91	40 <b>Zr</b> Zirconio 91.22	41 <b>Nb</b> Niobio 92.91	42 <b>Mo</b> Molibdeno 95.94	43 <b>Tc</b> Tecnecio (98)	44 <b>Ru</b> Rutenio 101.1	45 <b>Rh</b> Rodanio 102.9	46 <b>Pd</b> Paladio 106.4	47 <b>Ag</b> Plata 107.9	48 <b>Cd</b> Cadmio 112.4	49 <b>In</b> Indio 114.8	50 <b>Sn</b> Estaño 118.7	51 <b>Sb</b> Antimonio 121.8	52 <b>Te</b> Telurio 127.6	53 <b>I</b> Yodo 126.9	54 <b>Xe</b> Xenón 131.3																		
55 <b>Cs</b> Cesio 132.9	56 <b>Ba</b> Bario 137.3	57 <b>La</b> Lantano 138.9	72 <b>Hf</b> Hafnio 178.5	73 <b>Ta</b> Tantalio 180.9	74 <b>W</b> Wolframio 183.9	75 <b>Re</b> Reniuro 186.2	76 <b>Os</b> Osmio 190.2	77 <b>Ir</b> Iridio 192.2	78 <b>Pt</b> Platino 195.1	79 <b>Au</b> Oro 197.0	80 <b>Hg</b> Mercurio 200.6	81 <b>Tl</b> Talio 204.4	82 <b>Pb</b> Plomo 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuto 209.0	84 <b>Po</b> Polonio (209)	85 <b>At</b> Astatina (210)	86 <b>Rn</b> Radón (222)																		
87 <b>Fr</b> Francio (223)	88 <b>Ra</b> Radio 226	89 <b>Ac</b> Actinio (227)																																	
																		58 <b>Ce</b> Cerio 140.1	59 <b>Pr</b> Praseodimio 140.9	60 <b>Nd</b> Neodimio 144.2	61 <b>Pm</b> Prometio (145)	62 <b>Sm</b> Samario 150.4	63 <b>Eu</b> Europio 152.0	64 <b>Gd</b> Gadolinio 157.3	65 <b>Tb</b> Terbio 158.9	66 <b>Dy</b> Disprosio 162.5	67 <b>Ho</b> Holmio 164.9	68 <b>Er</b> Erbio 167.3	69 <b>Tm</b> Terencio 168.9	70 <b>Yb</b> Ytterbio 173.0	71 <b>Lu</b> Lutecio 175.0				
																		90 <b>Th</b> Torio 232.0	91 <b>Pa</b> Protactinio 231.0	92 <b>U</b> Uranio 238.0															

2.2 Descomposición térmica del amoníaco

Figura 2.4 Tabla periódica de los elementos utilizados como catalizadores para la descomposición del amoníaco.

La revisión de la literatura relacionada con la descomposición catalítica térmica del amoníaco gaseoso se ha llevado a cabo siguiendo un enfoque sistemático de búsqueda usando las herramientas *Google Scholar* y *Scopus*. La literatura está actualizada a mayo del 2021. Los diferentes catalizadores reportados en la literatura para la descomposición de amoníaco se presentan según su fase activa en las Tablas 2.2-2.10 (apartados 2.2.1.2-2.2.1.5). Se han incluido los resultados obtenidos a presión atmosférica y en presencia de amoníaco puro o diluido con un gas inerte, asumiendo cuando no especificada una presión de 1 atm. Se han reportado los valores de la conversión, tasa de formación de H<sub>2</sub>, TOF y energía de activación aparente a las temperaturas especificadas en el texto. Cuando no presentes en el texto, se han estimado los valores por extrapolación, reportando valores representativos entre 350 y 500 °C. En el caso de que se hayan llevado a cabo diferentes métodos para la síntesis de los catalizadores con la misma composición, o que estos tengan diferentes cantidades relativas de los componentes, se ha elegido reportar solo el resultado del catalizador para el cual se ha obtenido el valor de actividad catalítica más alto. Las condiciones de reacción han sido reportadas o calculadas a partir de los datos proporcionados en los diferentes trabajos (si no se indican es porque no han sido explicitadas por los autores). En el caso de los estudios de la cinética de la reacción se reportan los resultados obtenidos también a presiones diferentes de la atmosférica (Tabla 2.11, apartado 2.2.2). Los valores de la energía de activación aparente proceden de ensayos prácticos, como también de estudios teóricos. Finalmente, se reportan tanto los resultados de catalizadores policristalinos convencionales como los realizados con monocristales exponiendo una cara cristalográfica determinada.

En cuanto a artículos de revisión sobre la descomposición catalítica de amoníaco se refiere, se han encontrado en la literatura trabajos que consideran la descomposición en el marco de la producción del hidrógeno, como también trabajos que se concentran en el tipo de catalizador o soporte estructurado utilizado. Los primeros son los trabajos de Klerke *et al.* (2008) [11], Zamfirescu y Dincer (2008-2009) [92,93], Cheddie (2012) [91], Lan *et al.* (2012) [94], Giddey *et al.* (2017) [95], Abd Ali *et al.* (2018) [96] y Makepeace *et al.* (2019) [85]. Entre los que analizan los catalizadores, soportes y tipos de reactor utilizados se encuentran los trabajos de Yin *et al.* (2004) [97], Schüth *et al.* (2012) [88], Chiuta *et al.* (2013) [7], Duan *et al.* (2013) [98], García-Bordejé *et al.* (2014) [6], Bell y Torrente-Murciano (2016) [87], Mukherjee *et al.* (2018) [3] y Lamb *et al.* (2019) [10].

#### 2.2.1.1 IMPORTANCIA DE LA FASE ACTIVA

Existen varios trabajos que se han concentrado en una comparación de la actividad catalítica de diferentes metales soportados sobre el mismo soporte. Boisen *et al.* [99] en el año 2005 han llevado a cabo un estudio determinante en el campo de la descomposición del amoníaco: han comparado diferentes fases activas (Fe, Co, Ni, Cu y Ru) soportadas sobre espinelas de  $MgAl_2O_4$  y han visto que los catalizadores mejores en el caso de la síntesis del amoníaco no son buenos catalizadores para la descomposición. Lo han evaluado calculando los valores de TOF y comparándolos con la energía de disociación del enlace del nitrógeno en los sitios activos, obteniendo una curva en forma de volcán, con el óptimo en caso de los catalizadores que pueden generar el enlace con N menos fuerte. Han visto también que la posición del máximo de la curva varía según las condiciones de reacción, como la concentración de amoníaco. A través de una interpolación en la tabla periódica, han propuesto el catalizador compuesto por  $Co_3Mo_3N$  como un buen candidato por la descomposición del amoníaco [100]. Este modelo, que se centra en la energía de quimisorción de nitrógeno, es el que más se ha acercado a prever la actividad catalítica de los metales. Sin embargo, no puede predecir la mayor actividad del rodio en comparación con el cobalto [101].

Ganley *et al.* han propuesto que esto es debido a que el paso determinante del mecanismo de la reacción de descomposición cambia según el catalizador [101]. Han comparado los resultados de varios catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina y han podido definir la siguiente relación relativa de actividad para la descomposición:  $Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe \gg Pt > Cr > Pd > Cu \gg Te, Se, Pb$ . De todas formas, siendo que el soporte tiene una influencia importante sobre la actividad catalítica, los resultados de la relación de actividad catalítica pueden variar considerablemente según el soporte elegido. Por ejemplo, en el estudio de Yin *et al.* a una temperatura de reacción de 400 °C, los TOF, al igual de la conversión de amoníaco, de los catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono se pueden disponer en el orden:  $Ru > Rh \approx Ni > Pt \approx Pd > Fe$  [102], diferente respecto a los catalizadores soportados sobre alúmina preparados por Ganley *et al.* [101].

Empleando un método de alto rendimiento, Liu *et al.* [103] han probado un número elevado de metales de transición soportados sobre  $SiO_2$ , comprobando que los catalizadores más activos a 570 °C son  $Ru > Ni > Co > Ir > Ag > Mo > Pd > Gd$ , mientras que los otros metales han presentado una actividad catalítica igual o inferior a la obtenida sin catalizador. Han determinado también que un pretratamiento de nitruración con  $H_2/N_2$  puede cambiar la actividad catalítica de los catalizadores, como en el caso de Fe, Co y Mo que han presentado una actividad catalítica mucho mayor después del pretratamiento, debido a la formación de

los respectivos nitruros. También V, W y Ti han visto incrementada su actividad, aun si se necesitan condiciones diferentes respecto a las utilizadas en el trabajo para la formación de los correspondientes nitruros. Como se ha visto, no solo el soporte influencia la actividad de un catalizador, sino también las condiciones de reacción y el método de preparación. Choudhary *et al.* [104,105] usando SiO<sub>2</sub> como soporte han determinado el orden de actividad catalítica Ru > Ir > Ni a varias temperaturas utilizando amoníaco puro. Ensayando los catalizadores Ru e Ir soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, han demostrado que ambos metales tienen una actividad catalítica inferior respecto a cuándo soportados sobre SiO<sub>2</sub> [104], pero que siguen la misma tendencia relativa. Comparando las fases activas Fe, Ni y Ru con sus formas encapsuladas en SiO<sub>2</sub> (@SiO<sub>2</sub>) en las mismas condiciones de reacción, se ha visto en los tres casos un aumento significativo de la actividad catalítica consecuente a la encapsulación (en el caso de Ru el aumento ha sido el más elevado: la conversión del amoníaco ha aumentado del 62 % a la temperatura de 500 °C) [106,107]. Los catalizadores encapsulados han mostrado el orden de actividad catalítica: Ru > Ni ≈ Fe. Preparando un catalizador de Co en la misma manera se ha obtenido una actividad inferior a las otras tres formulaciones [108]. Al contrario, cuando se encuentran soportados sobre nanotubos de carbono, el Co ha mostrado una actividad superior respecto al Fe, sin embargo en una reacción a largo plazo de 25 h el catalizador de Fe ha visto incrementar gradualmente su actividad [109].

Finalmente, los promotores también pueden tener un efecto positivo sobre un tipo de catalizador, mientras que puede hacer disminuir la actividad de otro metal. Li *et al.* [110] han investigado diferentes formas de SiO<sub>2</sub> (*fumed* SiO<sub>2</sub>, MCM-41 y SBA-15) como soportes para catalizadores de Ni y de Ru, demostrando que los catalizadores soportados sobre estos materiales son más activos que los soportados sobre SiO<sub>2</sub> convencional. En general, los catalizadores de Ru soportados son más activos que los catalizadores de Ni (alrededor del 20 % de conversión más en las mismas condiciones y considerando el mismo soporte), y MCM-41 es el soporte mejor para ambos metales. La modificación de los catalizadores de Ru con KOH aporta un aumento significativo a la actividad catalítica, mientras que en el caso de Ni el efecto promotor es mínimo.

Se han analizado los rangos de la energía de activación aparente respecto a la fase activa usada en los diferentes catalizadores, obteniendo el grafico presentado en Figura 2.5. Estos rangos son muy diferentes según el catalizador usado, el soporte y el número de estudios hechos sobre las diferentes fases activas. En general se ha podido concluir que los valores más bajos de la energía de activación aparente han sido encontrados para catalizadores de hierro, de rutenio y de níquel, que son también los catalizadores más estudiados en la literatura. El grafico muestra la gran dependencia de la actividad catalítica del tipo de soporte y promotor, siendo que por la misma fase activa se han encontrado valores de energía de activación aparente con una variación superior a 150 kJ mol<sup>-1</sup>. Los rangos de valores más altos de energía de activación aparente, y consecuentemente la actividad catalítica más baja, se han obtenido con los nitruros y carburos de V y W.

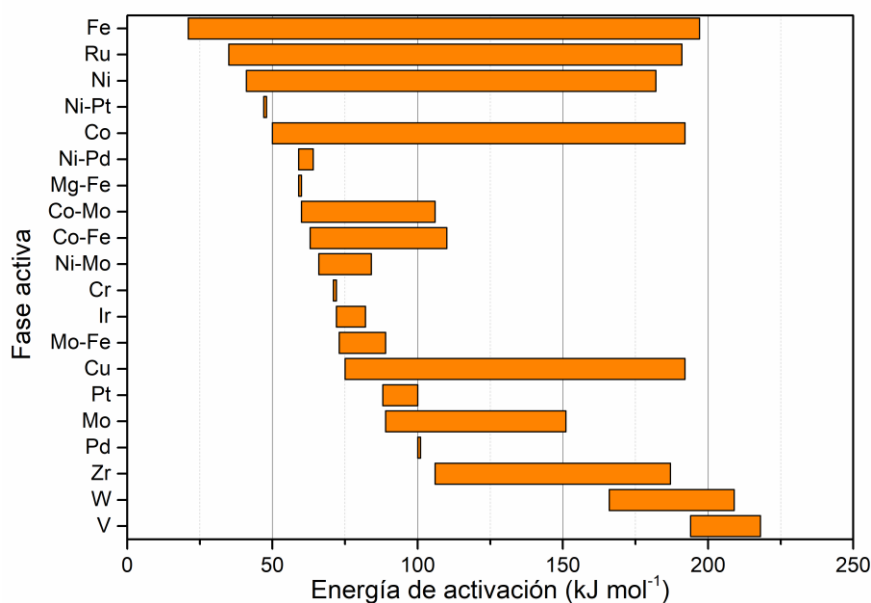


Figura 2.5 Energía de activación aparente de las fases activas de los catalizadores.

### 2.2.1.2 METALES NOBLES

Los metales nobles se agrupan por su resistencia a la oxidación y corrosión, y los más conocidos son oro, plata y platino. No hay una definición estricta de estos metales, pero se consideran tales Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au y Hg, que hacen parte de los grupos VIIB, VIIIB, IB y IIB de la primera, segunda y tercera serie de transición de la tabla periódica [111]. Papapolymerou y Bontozoglou [112] han ensayado diferentes metales nobles en forma de *wires* o *foils* policristalinos a bajas presiones de reacción, entre 225 y 925 °C, y han determinado que la velocidad de reacción seguía el orden: Ir > Rh > Pt > Pd.

#### 2.2.1.2.1 Rutenio

El **rutenio** es el elemento más estudiado como catalizador para la descomposición del amoniaco entre los metales nobles. Hill y Torrente-Murciano [113] han ensayado el catalizador considerado más activo hasta hace poco tiempo en la descomposición del amoniaco: Ru/CNTs (rutenio soportado sobre nanotubos de carbono) promovido con Cs (20 wt. %), investigando el contenido de metales que maximiza la conversión, obteniendo un valor de la conversión de 46 % a 327 °C. En un estudio posterior, han preparado el mismo catalizador con un tratamiento de grafitización de los nanotubos de carbono y un contenido inferior de Cs (4 wt. %), obteniendo un aumento del 58 % de la conversión respecto al catalizador con el soporte sin grafitizar en las mismas condiciones de reacción, y a una temperatura de tan solo 327 °C una conversión del 72 % [114]. Wang *et al.* [115] han probado varios otros tipos de promotores para el catalizador Ru/CNTs, obteniendo el siguiente orden de promoción a 400 °C: K > Na > Li > Ce > Ba > La > Ca, y todos los catalizadores promovidos han demostrado una actividad catalítica superior respecto al catalizador sin promover. En general, varios soportes de compuestos del carbono han demostrado muy buenos resultados en los catalizadores de Ru, en su forma sin promover o promovida con metales alcalinos. Por ejemplo, se ha obtenido un TOF muy elevado, de casi 35 s<sup>-1</sup>, a 400 °C con un catalizador compuesto por Ru soportado sobre carbono promovido con K [116].

El dopaje con nitrógeno ha demostrado cambiar las propiedades del carbono e incrementar la actividad catalítica del catalizador. El Ru soportado sobre carbono mesoporoso ordenado (OMC) dopado con nitrógeno ha presentado una actividad catalítica elevada, comparado con otras formas de carbono (CNTs, carbón activo o OMC sin dopar) [117]. El dopaje con nitrógeno también tiene un efecto positivo en los catalizadores de Ru soportados sobre nanotubos de carbono [118,119]. Chen *et al.* [120] han demostrado que el dopaje de los nanotubos de carbono con nitrógeno puede reducir la actividad superficial de Ru, como resultado de la extracción de electrones debido al nitrógeno superficial residual, aun si la conversión del amoníaco aumenta, siendo que a la vez aumenta la dispersión del metal. Utilizando nanofibras de carbono (CNFs), Marco *et al.* [121] han demostrado que su dopaje con N y su utilización como soporte para Ru conlleva a un incremento de la actividad catalítica respecto al soporte sin dopar, y que si en lugar de nitrógeno se introduce oxígeno en la estructura de las nanofibras la actividad no aumenta. En general, las nanofibras de carbono han demostrado ser un óptimo soporte para Ru, presentando una actividad catalítica superior respecto a Ru/CNTs con el mismo contenido en peso de Ru. La conversión de amoníaco se ha podido optimizar variando el tamaño de las partículas de Ru, obteniéndose los mejores resultados con un tamaño de Ru de 2.1 nm [122]. Al contrario, el carbono activado (AC) no ha demostrado tener una actividad superior a los nanotubos de carbono, aun si promoviendo un catalizador de Ru soportados sobre carbón activado con Na García-García *et al.* han visto un aumento de la conversión a 350 °C del 21 %, llegando a una conversión del 46 % [123,124]. Yin *et al.* han probado también los catalizadores Ru/MgO y Ru/AC promovidos con K, obteniendo un aumento de la conversión en ambos casos, y el incremento ha sido mayor en el caso del catalizador soportado con carbón activado [125].

Yin *et al.* [102] han llevado a cabo un análisis de la actividad catalítica de Ru soportado sobre varios óxidos y formas de carbono, y han obtenido que siguen el orden de actividad: CNTs > MgO > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub> > AC. Atribuyeron la superior actividad catalítica de los CNTs a una mayor dispersión de Ru y a su elevada conductividad electrónica, que permite una mayor transferencia de electrones y consecuentemente facilita la desorción de N<sub>2</sub> del catalizador. Han ensayado los mismos catalizadores preparados con acetona como solvente, en lugar de agua, viendo un aumento de la conversión y así determinando la importancia también del método de preparación del catalizador [126]. Una de las formas de carbono ensayadas como soporte para el rutenio ha sido el sibunit, un carbono mesoporoso similar al grafito [127]. Petrunin *et al.* han buscado la mejor proporción entre K y Ru para maximizar la conversión, y han obtenido un aumento de la conversión alrededor del 10 % respecto al catalizador sin promotor a 450 °C con una relación molar K/Ru de 0.5. Aumentando ulteriormente la cantidad de K la conversión ha mostrado un fuerte decremento. Ensayando un catalizador compuesto por Ru soportado sobre grafeno, Li *et al.* [128] han obtenido una elevada conversión del amoníaco: 91 % a 450 °C usando amoníaco puro. En otro trabajo Li *et al.* han ensayado también varios otros tipos de carbono como soporte para Ru [129], obteniendo que la actividad catalítica de los soportes sigue el orden: carbono grafitico > CNTs > carbono negro > carbono mesoporoso CMK-3 > carbón activado. Han probado también Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte para un catalizador de Ru [130] y han analizado la relación entre el tamaño de partículas y la conversión, obteniendo el máximo de la actividad con partículas de 4 nm. La actividad catalítica del óxido de cromo sin rutenio ha sido estudiada también, y se ha visto que aumentando el tamaño de las partículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la actividad catalítica aumentaba [131]. Raróg-Pilecka *et al.* [132] han ensayado un catalizador compuesto por Ru



soportado sobre carbono modificado con Cs y Ba a diferentes composiciones del gas de ingreso, determinando que para todo el rango de concentraciones de amoniaco probado (5–50 %), el Cs tiene un efecto promotor mayor respecto a Ba. También Huang *et al.* [133] han obtenido que Cs es un óptimo promotor para el catalizador Ru/C, viendo un aumento de la conversión del 48 % a 400 °C respecto al catalizador sin modificar usando amoniaco puro.

No solo los metales alcalinos han demostrado un efecto promotor sobre los catalizadores de rutenio soportado sobre carbono. Por ejemplo, Li *et al.* [134] han ensayado un catalizador compuesto por Ru soportado sobre carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) y han probado diferentes materiales como promotores para el catalizador, obteniendo una actividad relativa del orden:  $K > Na > Ca > Cl > SO_4 > PO_4 > Li$ . El catalizador modificado con Li ha mostrado una actividad inferior respecto al catalizador sin promotor. Las varias formas de carbono han sido ensayadas también mezcladas con otros compuestos, principalmente óxidos, como soportes de Ru. Por ejemplo, Yin *et al.* [135] al comparar la actividad de los catalizadores de Ru soportado sobre CNTs, MgO y una mezcla de los dos han comprobado una sinergia entre los soportes, sobre todo cuando el catalizador es promovido con K: la conversión del amoniaco a 400 °C alcanza el 80 %, mientras que el catalizador Ru/CNTs-MgO sin promover llega a una conversión del 13 % en las mismas condiciones.

Bajus *et al.* [136] han comprobado si los mismos metales alcalinos que han demostrado tener un efecto promotor sobre la actividad catalítica de Ru soportado sobre formas de carbono podrían ser utilizados para promover Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparando los TOF obtenidos, han visto que los tres metales Li, Na y Cs efectivamente tienen la capacidad de promover el catalizador. Con Na y Cs el TOF ha sido alrededor del doble del catalizador no promovido, mientras que Li ha presentado el incremento mayor (0.26 vs. 0.05 s<sup>-1</sup> a 350 °C). Pyrz *et al.* [137] en pruebas preliminares han identificados Ba, Cs y K como más prometedores respecto a Sr, Rb, Ca, Na, y Li cuando usados como promotores del rutenio soportado sobre alúmina. Consecuentemente han preparado los catalizadores correspondientes usando los promotores singularmente y también juntos, como por ejemplo el catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con Ba y K. Han obtenido la conversión más alta con K cuando utilizado solo, mientras que el catalizador promovido doblemente no ha aumentado la actividad catalítica. Usando Cs como promotor han obtenido una conversión más alta respecto a Ba.

Klerke *et al.* [138] han comparado TiO<sub>2</sub> con tres tipos de titanatos (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y Cs<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>) como soporte de un catalizador de Ru, obteniendo la misma tendencia general de promoción de catalizadores de rutenio con los metales alcalinos:  $Cs > K > Na$ .

Comparando Ru soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con La, Chung *et al.* [139] han visto un elevado aumento de la actividad catalítica en el segundo caso: a la misma temperatura de 600 °C la conversión ha pasado de 4 a 98 % añadiendo el 50 mol. % de La al soporte, y el catalizador ha demostrado una alta estabilidad en 120 horas. El lantano no ha sido usado solo como promotor, sino también como soporte en forma de óxido: Huang *et al.* [140] han determinado que la actividad de los catalizadores de Ru soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mayor que los soportados por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, y que la adición de KOH puede mejorar eficazmente la actividad catalítica de los catalizadores, ya que la conversión aumenta desde 19 hasta el 33 %.

Szmigiel *et al.* [141] han probado un catalizador compuesto por Ru depositado sobre una espinela de magnesio-aluminio y han comparado su actividad con el mismo catalizador

dopado con Ba y Cs. También en el caso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  los dos metales alcalinos son buenos promotores: la actividad aumenta alrededor de 10 veces respecto al catalizador sin promover. De todas formas, sigue siendo inferior a la obtenida con el catalizador Ru/C promovido con Cs y Ba. Una composición parecida ha sido ensayada por Su *et al.* [142], que han preparado un catalizador de Ru soportado sobre un óxido de doble capa compuesto por Mg y Al, obteniendo una actividad superior respecto al Ru soportado sobre los correspondientes óxidos MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  separadamente, en cuanto a conversión de amoníaco y TOF. Un catalizador de Ru soportado sobre MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha sido ensayado también por Tan *et al.* [143], obteniendo un aumento de la conversión del 44 % a 500 °C respecto al catalizador soportado solo sobre alúmina.

También el óxido de circonio ha demostrado ser un buen soporte para el rutenio. Usando un catalizador de Ru/ $\text{ZrO}_2$ , Wang *et al.* [144] han ensayado diferentes configuraciones modificándolo con Ba: como promotor de la fase activa ha presentado una conversión del amoníaco inferior respecto al catalizador sin promover, mientras que usándolo como promotor del soporte de zircona se ha podido obtener un aumento de la actividad elevado. La conversión se ha podido incrementar ulteriormente añadiendo K y Cs como promotores, obteniendo los mejores resultados con Cs. Incorporando nanopartículas de Ru en un soporte de  $\text{ZrO}_2$  dopado con La y usándolo como catalizador, Lorenzuti *et al.* [145] han obtenido una actividad significativamente mayor que la de los catalizadores de referencia preparados mediante impregnación con Ru usando La- $\text{ZrO}_2$  como soporte (81 vs. 4 % a 450 °C). Añadiendo Na al catalizador con Ru incorporado en el soporte la actividad catalítica ha disminuido (81 vs. 63 % a 450 °C). Miyamoto *et al.* [146] han preparado catalizadores de Ru/ $\text{ZrO}_2$  modificado con diferentes composiciones de La, Ca y Sr, y han obtenido una actividad catalítica superior respecto al catalizador no modificado en los tres casos. También en este estudio el lantano ha demostrado ser un óptimo promotor del catalizador, y la ulterior promoción con Mg, Ca y Sr no ha permitido un incremento de la conversión del amoníaco, pero sí del TOF: el catalizador promovido con La y Sr ha presentado el valor de TOF más alto entre los catalizadores.

Yin *et al.* [147] han preparado un catalizador compuesto por Ru soportado sobre  $\text{ZrO}_2$  modificado con KOH, para aumentar la basicidad del catalizador, y han comparado su actividad con la misma formulación ulteriormente promovida con K. Han visto que añadiendo K a la fase activa conllevaba a un decremento de la conversión. Al contrario, usando un catalizador de Ru soportado sobre MgO Zhang *et al.* [148] han obtenido una conversión mayor usando como promotores K y Cs respecto a la forma no promovida (57 y 61 % respecto a 41 % a 450 °C). Con el catalizador no promovido han obtenido un TOF muy alto ( $7 \text{ s}^{-1}$  a 450 °C), debido al tamaño muy reducido de las partículas de Ru (1.2-2.3 nm). Ju *et al.* [149] han confirmado el efecto promotor utilizando K con un catalizador compuesto por Ru soportado sobre MgO, y además han visto que el catalizador sin promover presenta una buena estabilidad a 500 °C en 80 h.

Otros soportes menos convencionales han sido utilizados para el catalizador de Ru, por ejemplo una estructura de tereftalato de cromo metal-orgánico MIL-101 mezclado con MgO [150]. El catalizador ha presentado una actividad catalítica muy similar respecto a cuándo el soporte no se encuentra mezclado con magnesita. Después de haber dopado con Cs los dos catalizadores, la actividad ha visto un incremento significativo, y el catalizador soportado sobre MgO-MIL-101 ha presentado el incremento mayor: se ha llegado a una conversión de



88 % a 400 °C. Se ha podido concluir que Cs es un óptimo promotor para el catalizador, y que MgO y MIL-101 tienen una buena sinergia como soportes para la descomposición del amoníaco. Para bajar el coste del catalizador compuesto por Ru ha sido probado como soporte *red mud* [151], compuesto principalmente por los óxidos de Al, Si, Ca y Fe, que es un material residual del proceso de producción de la alúmina, y se ha obtenido una conversión alta, comparable con otras configuraciones de catalizadores con Ru soportado, y estable a lo largo de 170 h. Otro material de desecho que ha sido utilizado como soporte de Ru para la reacción de descomposición de amoníaco ha sido *fly ash*, compuesto principalmente por SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con presencia de Fe [152]. Los resultados catalíticos de este catalizador han sido comparando con los obtenidos usando *red mud* como soporte, el cual ha demostrado ser el mejor soporte entre los dos (17 vs. 7 % de conversión a 550 °C). La actividad del catalizador de Ru soportado sobre *fly ash* se puede mejorar variando el método de preparación [153].

La sílice ha sido ensayada extensivamente como soporte catalítico, sola o mezclada con otros materiales, y también en forma de mineral natural. Ha sido utilizada también para incorporar varias fases activas. Por ejemplo, un catalizador compuesto por Ru incorporado en SiO<sub>2</sub> ha mostrado una alta actividad catalítica, llegando a una conversión de 86 % a 500 °C con una velocidad espacial de amoníaco puro elevada. El K ha demostrado ser un óptimo promotor para el catalizador, aumentando la conversión un 50 % a 600 °C respecto al catalizador no promovido [154]. Usando unas condiciones de reacción similares, Li *et al.* han obtenido un valor parecido de la conversión para el catalizador no promovido: 84 % a 500 °C [155]. Un material natural, los nanotubos de halloysita (HNTs), compuestos principalmente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otras impurezas, ha sido utilizado como soporte para Ru y ensayado en la descomposición de amoníaco [156]. Aunque el rendimiento catalítico de los Ru/HNTs no es comparable al de los Ru/CNTs, los primeros tienen las ventajas de utilizar un soporte con un bajo coste y gran abundancia.

El óxido de cerio es un material que permite un fácil control de la forma de sus partículas variando las condiciones de síntesis. Una baja cantidad de Ru (1 wt. %) soportado sobre dos tipos de formas de partícula de CeO<sub>2</sub>, *nanorods* y nanoesferas, ha demostrado una actividad catalítica elevada (32 y 25 % a 350 °C, respectivamente) en comparación con el catalizador soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, con los cuales se ha obtenido una conversión de solo 5 y 11 % [157]. Comparando diferentes nanoformas 1D de ceria, alúmina, titanato y carbono, Hu *et al.* [158] han obtenido que los *nanorods* de CeO<sub>2</sub> son el mejor soporte para el catalizador de Ru en comparación con CNTs y *nanorods* de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en particular a bajas temperaturas. Este resultado se atribuye a la fuerte interacción metal-soporte y la modificación electrónica de los sitios activos por parte de la ceria. La adición de Na al catalizador mejora la actividad cuando se utilizan CNTs y *nanorods* de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte, pero tiene un efecto insignificante sobre los catalizadores basados en CeO<sub>2</sub>.

La basicidad del catalizador en el caso de los catalizadores compuestos por Ru ha demostrado ser importante. Comparando catalizadores basados sobre Ru promovido con K soportados sobre diferentes materiales (CNTs, MgO, sepiolita y CaO) Sayas *et al.* [17] han obtenido la actividad catalítica más alta con CaO, que es el soporte más básico de los utilizados. El Ru soportado sobre un óxido estratificado compuesto por Ca y Al (CaAlO<sub>x</sub>) ha sido comparado con otros tipos de soportes ya utilizados ampliamente en la literatura, nanotubos de carbono y SiO<sub>2</sub>, obteniendo una mayor conversión (78 vs. 21 y 62 % a 450 °C, respectivamente) [159]. Hayashi *et al.* [160] han ensayado como soportes un sólido nanoporoso

en forma de electruro,  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^-)_4$ , donde los electrones sirven como aniones, y oxido de mayenita  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_2$ , y han comparado los resultados con unos catalizadores convencionales de Ru soportado sobre CaO,  $Al_2O_3$ , MgO. También han preparado un catalizador de Ru/MgO promovido con K, y Ru/C promovido con Cs. A relativamente bajas temperaturas (400 °C) el catalizador soportado sobre  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^-)_4$  ha mostrado la conversión más alta (70 % en las condiciones de reacción elegida) entre los soportes estudiados.

El bario ha demostrado ser también un promotor del catalizador cuando usado para modificar un soporte compuesto por alúmina. Por ejemplo, Ru soportado sobre hexaaluminato de bario (BHA) ha demostrado una actividad catalítica superior respecto a soportes tradicionales como MgO,  $Al_2O_3$  y CNTs: alrededor de 4 veces más alta comparado con los soportes MgO y  $Al_2O_3$ , y más del doble respecto a los nanotubos de carbono, a 450 °C. Se ha obtenido también una muy buena estabilidad en 60 horas usando amoníaco puro a 450 °C [161].

Un análisis intensivo de las actividades catalíticas de Ru soportado sobre  $Pr_6O_{11}$  ha sido llevado a cabo por Nagaoka *et al.* [162], considerando también una serie de óxidos como promotores, obteniendo una conversión de amoníaco mayor que el catalizador no promovido, que ha presentado un valor de conversión a 350 °C de 41 %, usando los óxidos de:  $Cs_2O > Rb_2O > K_2O > Na_2O$ , donde  $Cs_2O$  es el óxido más básico entre los preparados. Ru/ $Pr_6O_{11}$  promovido con  $Cs_2O$  ha demostrado una conversión elevadísima: el 93 % del amoníaco se ha convertido a 350 °C en las condiciones elegidas. Comparando el catalizador Ru/ $Pr_6O_{11}$  sin promover con Ru soportado sobre otros óxidos han visto que con Ru/ $La_2O_3$  la actividad catalítica obtenida es muy parecida, y que también cuando el catalizador de Ru soportado sobre  $La_2O_3$  es promovido con Cs la actividad aumenta, aun si en menor medida respecto al catalizador Ru/ $Pr_6O_{11}$  promovido [163]. El Ru soportado sobre MgO,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2/Al_2O_3$  ha demostrado una actividad catalítica baja respecto a los otros catalizadores ensayados (soportados sobre  $Pr_6O_{11}$  y  $La_2O_3$ ) [163]. Los catalizadores basados en rutenio utilizados para descomponer el amoníaco y sus resultados catalíticos se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Catalizadores a base de rutenio utilizados para descomponer el amoníaco y su rendimiento catalítico a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Ru				30000		100	500	34	0.34			[107]
Ru	3	@ $La_2O_3-ZrO_2$		4000		100	450	81				[145]
Ru	3	@ $La_2O_3-ZrO_2$	NaBH <sub>4</sub>	4000		100	450	63				[145]
Ru		@ $SiO_2$		30000		100	500	96	0.50	41	18.1	[107]
Ru		@ $SiO_2$		360000		100	600	23				[154]
Ru		@ $SiO_2$		30000		100	500	84				[155]
Ru		@ $SiO_2$	K	360000		100	600	73				[154]
Ru	2.0	$[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_2$		15000		30	400	42		69	1.0	[160]
Ru	2.2	$[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^-)_4$		15000		30	400	70		55	6.9	[160]
Ru	2	AC		20000		10	350	25			0.07	[124]

2.2 Descomposición térmica del amoníaco

Ru	4.8	AC		30000		100	450		0.16	75	1.7	[126]
Ru	5.0	AC		6000		100	450	9				[117]
Ru	5	AC		150000		100	500	9	0.29	76		[102]
Ru	5	AC		30000		100	550	14	0.07			[129]
Ru	5	AC		15000		100	400	4				[150]
Ru	5	AC	K	30000		100	450	40				[125]
Ru	2	AC	Na	20000		10	350	46			0.14	[124]
Ru	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	580				6.85	[101]
Ru	0.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2300		10	500	4				[139]
Ru	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		22000		100	350	5			0.2	[157]
Ru	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3000		100	350	7				[163]
Ru	1.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	500	85		80		[164]
Ru	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	500	42				[143]
Ru	2.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15000		30	400	13		86	1.0	[160]
Ru	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240000	80000	50	500	98				[165]
Ru	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		13800	3067	57	400	37			1.0	[166]
Ru	2.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	7		122	0.6	[161]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				10	400	28				[137]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		125000		100	450	33		95		[167]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		120000		10	350	24		130	1.5	[168]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5400		100	400			125	0.14	[169]
Ru	4.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4160		67	350				0.05	[136]
Ru	4.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450		0.13	61	2.5	[126]
Ru	4.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18000		100	350	13				[140]
Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		150000		100	500	11	0.30	65		[102]
Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	550	78				[170]
Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7200		100	450	54			0.093	[171]
Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			13000	10	400	79				[172]
Ru	8.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1200	100	400	99		117		[18]
Ru	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450			80	6.5	[104]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba			10	400	37				[137]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba, K			10	400	95				[137]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cs			10	400	47				[137]
Ru	4.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cs			67	350				0.10	[136]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K			10	400	96				[137]
Ru	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	5400		100	400			66	0.33	[169]
Ru	4.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		100	400	12	0.07		0.19	[142]
Ru	4.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K			67	350				0.12	[136]
Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		100	550	86				[170]
Ru	4.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li	3700		67	350				0.26	[136]
Ru	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiOH			100	350				1.6	[173]
Ru	7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rods		6000		29	350	4		111	0.006	[158]
Ru	7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rods	Na	6000		29	350	21		95	0.031	[158]
Ru	7.0	AX-21		5200	33	100	450	24				[174]
Ru	3	Ba-ZrO <sub>2</sub>		30000		100	500	24	0.13	92		[144]
Ru	3	Ba-ZrO <sub>2</sub>	Cs	30000		100	500	38	0.21	64		[144]
Ru	3	Ba-ZrO <sub>2</sub>	K	30000		100	500	33	0.18	71		[144]
Ru	2.7	BHA		30000		100	450	42		65	2.9	[161]
Ru	5	Black carbon		30000		100	550	56	0.27			[129]
Ru	9.1	C		1500000		5.7	400			191		[132]
Ru	9.1	C				50	400				0.5	[175]
Ru	25	C		30000		100	400	42	0.23	54		[133]
Ru	4.6	C	Ba			20	400			158	1.64	[141]
Ru	9.1	C	Ba	1500000		5.7	400			158	0.56	[132]
Ru		C	Cs	30000		100	400	90	0.50			[133]
Ru	4.6	C	Cs			20	400			134	5.10	[141]
Ru	9.1	C	Cs	1500000		5.7	400			134	1.48	[132]
Ru	2.7	C	K	15000		30	400	56		57	2.9	[160]
Ru	9.1	C	K			50	400			139	34.7	[116]
Ru	3.5	CaAlO <sub>x</sub>		6000		100	450	78				[159]
Ru	1.8	CaO		15000		30	400	15		84	2.6	[160]
Ru	2.9	CaO		9000		100	400	7		96	0.20	[17]

Ru	2.8	CaO	K	9000		100	400	60		75	1.25	[17]
Ru	2	CeO <sub>2</sub>		13800	3067	57	400	77			1.8	[166]
Ru	1	CeO <sub>2</sub> rods		22000		100	350	32		151	3.2	[157]
Ru	7	CeO <sub>2</sub> rods		6000		29	350	23		83	0.034	[158]
Ru	7	CeO <sub>2</sub> rods	Na	6000		29	350	25		86	0.046	[158]
Ru	1	CeO <sub>2</sub> spheres		22000		100	350	25				[157]
Ru	5	CMK-3		30000		100	550	23	0.12			[129]
Ru	5	CMK-3		30000		100	550	23	0.12			[134]
Ru	5	CMK-3	Ca	30000		100	550	49	0.25			[134]
Ru	5	CMK-3	Cl	30000		100	550	37	0.19			[134]
Ru	5	CMK-3	K	30000		100	550	79	0.40			[134]
Ru	5	CMK-3	Li	30000		100	550	15	0.08			[134]
Ru	5	CMK-3	Na	30000		100	550	51	0.26			[134]
Ru	5	CMK-3	PO <sub>4</sub>	30000		100	550	34	0.17			[134]
Ru	5	CMK-3	SO <sub>4</sub>	30000		100	550	36	0.18			[134]
Ru	3.9	CNFs		9900		5	450	72				[121]
Ru	7.9	CNFs		6500		100	400	55		183	0.05	[122]
Ru	10	CNFs		36000		100	500				0.2	[176]
Ru	0.8	CNTs		42000		100	550	44			22.5	[120]
Ru	1.7	CNTs		25200		100	500	17				[177]
Ru	2	CNTs		20000		10	400	18				[119]
Ru	2	CNTs		36000		100	450		0.18			[178]
Ru	2	CNTs		6000		100	450	82				[179]
Ru	2.5	CNTs		30000		100	450	18		87	1.1	[161]
Ru	3.2	CNTs		6500		100	400	8				[122]
Ru	3.5	CNTs		6000		100	450	21				[159]
Ru	4.8	CNTs		60000		100	400	12		71		[115]
Ru	4.8	CNTs		30000		100	450		0.24	69	2.3	[126]
Ru	4.85	CNTs		60000		100	400	9	0.08			[135]
Ru	5	CNTs		30000		100	500	88	0.47	69		[102]
Ru	5.0	CNTs		6000		100	450	69				[117]
Ru	5	CNTs		30000		100	550	85	0.43			[129]
Ru	5	CNTs		60000		5	400	84		89		[180]
Ru	5	CNTs										[181]
Ru	7	CNTs		5200		100	327	2		97	0.002	[114]
Ru	7	CNTs		20000		29	400	34		81	0.05	[118]
Ru	7	CNTs		6000		29	350	2		104	0.004	[158]
Ru	7.0	CNTs		5200	33	100	450	50				[174]
Ru	4.8	CNTs	Ba	60000		100	400	20		65		[115]
Ru	4.8	CNTs	Ca	60000		100	400	15		70		[115]
Ru	4.8	CNTs	Ce	60000		100	400	26		63		[115]
Ru	7	CNTs	Cs	5200			327	46		60	0.04	[113]
Ru	7	CNTs	Cs	5200		100	327	14		59	0.04	[114]
Ru	4.8	CNTs	K	60000		100	400	63		54	4.8	[115]
Ru	4.8	CNTs	K	30000		100	450		0.54	56	5.1	[126]
Ru	4.85	CNTs	K	60000		100	400	62	0.70			[135]
Ru	5	CNTs	K	150000		100	500	28	0.80	56		[102]
Ru	4.8	CNTs	La	60000		100	400	17		67		[115]
Ru	4.8	CNTs	Li	60000		100	400	33		64		[115]
Ru	4.8	CNTs	Na	60000		100	400	41		61		[115]
Ru	7	CNTs	Na	6000		29	350	58		85	0.088	[158]
Ru	4.85	CNTs-MgO		60000		100	400	13	0.10			[135]
Ru	4.85	CNTs-MgO	K	60000		100	400	80	0.88			[135]
Ru	5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	11		76	3.5	[130]
Ru	3	Cs <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>		42000		29						[138]
Ru	4.8	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18000		100	350	11				[140]
Ru	5	Fly ashes		60000		100	550	7	0.07			[152]
Ru	5	Fumed SiO <sub>2</sub>		30000		100	500	26				[110]
Ru	5	Fumed SiO <sub>2</sub>	K	30000		100	500	28				[110]
Ru	5	GC		30000		100	550	95	0.49			[129]
Ru	5	GNP		15000	12000	10	375	35		73		[182]
Ru	5	GNP	K	15000	12000	10	375	62				[182]

2.2 Descomposición térmica del amoníaco

Ru	5	GNP	Na	15000	12000	10	375	44				[182]
Ru		Graphene		20000		100	450	91	0.35			[128]
Ru	2	Graphite		36000		100	600	93				[183]
Ru	7	Graphitized CNTs		5200		100	327	14		68	0.01	[114]
Ru	7	Graphitized CNTs	Cs	5200		100	327	72		54	0.07	[114]
Ru	2.6	HNTs		12600		100	525	81			8.75	[156]
Ru	3	K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>		42000		29						[138]
Ru	4.8	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18000		100	350	19		42	0.43	[140]
Ru	5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3000		100	350	40				[163]
Ru	5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> O	3000		100	350	73				[163]
Ru	4.8	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	18000		100	350	33		35	3.66	[140]
Ru	3	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>		4000		100	450	4				[145]
Ru	3	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	NaBH <sub>4</sub>	4000		100	450	7				[145]
Ru	0.7	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2300		10	500	98		72		[139]
Ru	5	MCM-41		30000		100	500	24				[110]
Ru	5	MCM-41	K	30000		100	500	29		50	7.2	[110]
Ru	4.6	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba			20	400			124	0.46	[141]
Ru	4.6	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cs			20	400			105	0.54	[141]
Ru	1	MgO		22000		100	350	11			0.6	[157]
Ru	1	MgO		3000		100	350	11				[163]
Ru	2.0	MgO		15000		30	400	33		82	1.5	[160]
Ru	2.8	MgO		30000		100	450	41			7	[148]
Ru	2.9	MgO		30000		100	450	12		103	1.6	[161]
Ru	3.5	MgO		36000		100	450	53	0.35	83	3	[149]
Ru	4.7	MgO		60000		100	400	6	0.07	99	0.33	[184]
Ru	4.8	MgO		30000		100	450		0.17	62	4.0	[126]
Ru	4.85	MgO		60000		100	400	7	0.07			[135]
Ru	5	MgO			15000	100	450	16		124		[185]
Ru	5	MgO		150000		100	500	13	0.37	62		[102]
Ru	5	MgO		60000		5	400	47		86		[180]
Ru	2.0	MgO	Cs	15000		30	400	53		68	2.5	[160]
Ru	2.8	MgO	Cs	30000		100	450	61				[148]
Ru	2.8	MgO	K	30000		100	450	57				[148]
Ru	3.5	MgO	K	36000		100	450	87	0.47	58		[149]
Ru	4.6	MgO	K	30000		100	400	11	0.06		0.31	[142]
Ru	4.8	MgO	K	9000		100	400	39	0.11			[17]
Ru	4.85	MgO	K	60000		100	400	22	0.25			[135]
Ru	5	MgO	K	30000		100	450	29				[125]
Ru	5	MgO	K	60000		5	400	76		51		[180]
Ru	2	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	500	86				[143]
Ru		MgO-MIL-101		15000		100	400	45				[150]
Ru		MgO-MIL-101	Cs	15000		100	400	88				[150]
Ru	4.6	Mg <sub>y</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>n</sub>	K	30000		100	400	17	0.10		0.61	[142]
Ru		MIL-101		15000		100	400	42				[150]
Ru		MIL-101	Cs	15000		100	400	66				[150]
Ru	4.7	MWCNTs	K	9000		100	400	31	0.09			[17]
Ru	3	Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>		42000		29						[138]
Ru	5.1	N-CNFs		9900		5	450	86				[121]
Ru	0.8	N-CNTs		42000		100	550	61			18.8	[120]
Ru	2	N-CNTs		20000		10	400	37				[119]
Ru	7	N-CNTs		20000		29	400	48		85	0.07	[118]
Ru	5.0	N-OMC		6000		100	450	85		37		[117]
Ru	3.7	O-CNFs		9900		5	450	69				[121]
Ru	5.0	OMC		6000		100	450	59				[117]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>		3000		100	350	41				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	BaO	3000		100	350	20				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	CaO	3000		100	350	19				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Cs <sub>2</sub> O	3000		100	350	93			0.3	[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000		100	350	25				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	K <sub>2</sub> O	3000		100	350	61				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000		100	350	22				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Li <sub>2</sub> O	3000		100	350	36				[162]

Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	MgO	3000		100	350	25				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Na <sub>2</sub> O	3000		100	350	49				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3000		100	350	27				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Rb <sub>2</sub> O	3000		100	350	66				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000		100	350	21				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SrO	3000		100	350	21				[162]
Ru	5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000		100	350	20				[162]
Ru	5	Red mud		60000		100	550	17	0.19			[152]
Ru	5.5	Red mud		240000		100	550	24		92		[151]
Ru	5	SBA-15		30000		100	500	25				[110]
Ru	5	SBA-15	K	30000		100	500	27				[110]
Ru	4.9	Sepiolite	K	9000		100	400	47	0.13			[17]
Ru		Sibunit		34200	17100	100	450	13				[127]
Ru		Sibunit	K	34200	17100	100	450	23				[127]
Ru	4.8	SiO <sub>2</sub>		18000		100	350	4				[140]
Ru	5	SiO <sub>2</sub>		6000		100	450	62				[159]
Ru	10	SiO <sub>2</sub>		30000		100	450	36	0.19	82	10.5	[104]
Ru	1	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3000		100	350	3				[163]
Ru	3	TiO <sub>2</sub>		42000		29						[138]
Ru	4.8	TiO <sub>2</sub>		30000		100	450		0.15	61	3.1	[126]
Ru	4.8	TiO <sub>2</sub>		18000		100	350	1				[140]
Ru	5	TiO <sub>2</sub>		150000		100	500	12	0.32	63		[102]
Ru	7	Titanate NTs	Na	6000		29	350	6		96	0.009	[158]
Ru	0.5	ZrO <sub>2</sub>		4600		100	500	60			0.025	[146]
Ru	3	ZrO <sub>2</sub>		3000		100	500	43				[144]
Ru	5	ZrO <sub>2</sub>		150000		100	500	10	0.27	66		[102]
Ru	3	ZrO <sub>2</sub>	Ba	3000		100	500	29				[144]
Ru	0.5	ZrO <sub>2</sub>	Ca, La	4600		100	500	87			0.038	[146]
Ru	5	ZrO <sub>2</sub>	K	150000		100	500	19	0.53	57		[102]
Ru	0.5	ZrO <sub>2</sub>	La	4600		100	500	86			0.039	[146]
Ru	0.5	ZrO <sub>2</sub>	Mg, La	4600		100	500	84			0.031	[146]
Ru	0.5	ZrO <sub>2</sub>	Sr, La	4600		100	500	76			0.046	[146]
Ru	4.85	ZrO <sub>2</sub> -KOH		150000		100	350	18	0.49	47	4.9	[147]
Ru	4.85	ZrO <sub>2</sub> -KOH	K	150000		100	350	15	0.41	48	4.7	[147]

### 2.2.1.2.2 Otros metales nobles

Otros metales nobles que han sido ensayados en la descomposición del amoníaco han sido **rodio** y **platino**. Por ejemplo, probando un catalizador de Rh soportados sobre SiO<sub>2</sub> y añadiendo Nb como promotor, Maeda *et al.* [186] han comprobado que su actividad catalítica es superior a la de un catalizador compuesto por Rh soportado sobre Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El Pt soportado sobre alúmina ha sido ensayado por Richardson *et al.* [187], obteniendo el 80 % de conversión a 700 °C. Los catalizadores basados en metales nobles distintos del rutenio utilizados para descomponer el amoníaco y sus resultados catalíticos se indican en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Catalizadores basados en metales nobles distintos del rutenio utilizados para descomponer el amoníaco y su rendimiento catalítico a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Ir	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	580				0.79	[101]
Ir	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450			82	0.7	[104]
Ir	10	SiO <sub>2</sub>		30000		100	450	8	0.04	72	2.1	[104]
Pd					20600	100	450	13				[188]



Pd	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			100	580				0.02	[101]
Pd		CNTs		30000	100	500	5	0.02	100		[102]
Pd	1	SiO <sub>2</sub>		20600	100	450	16				[188]
Pt	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			100	580				0.02	[101]
Pt	1.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				700	80				[187]
Pt	0.5	C		7500	100	570			100	0.07	[189]
Pt		CNTs		30000	100	500	4	0.02	88		[102]
Pt		MCM-41		5100	100	500		0.124			[190]
Pt	10	SiO <sub>2</sub>		5100	100	500		0.084			[190]
Rh	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			100	580				2.26	[101]
Rh		CNTs		30000	100	500	15	0.07	81		[102]
Rh	5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			2.5						[186]
Rh	0.5	SiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		2.5						[186]

### 2.2.1.3 METALES NO NOBLES

El níquel es un elemento muy estudiado entre los metales no nobles como catalizador, en general y en el caso de la descomposición del amoníaco, para la cual ha presentado una buena actividad. No obstante, también en el caso de los metales no nobles el tipo de soporte tiene un efecto importante sobre la actividad catalítica. Probando catalizadores de Fe y Ni soportados sobre carbón activado, Donald *et al.* [191] han obtenido una conversión con el catalizador de Fe significativamente mayor respecto al catalizador de Ni, y ambos catalizadores han demostrado una buena estabilidad a mediano plazo, demostrando una progresiva activación en 10 horas de reacción. Comparando la actividad catalítica de los metales de transición Ni, Fe y Co dispersos en una matriz de alúmina, Gu *et al.* [192] han obtenido una actividad catalítica superior con el catalizador de cobalto, seguido por el catalizador de Ni y finalmente la actividad catalítica más baja ha sido obtenida con Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los tres catalizadores han demostrado una elevada estabilidad para la reacción de descomposición después de más de 70 horas. El mismo orden de actividad catalítica ha sido obtenido con los catalizadores soportados sobre MgO modificado con La [193] y sobre CNTs [194]. Yanran *et al.* [195] han comparado la conversión del amoníaco en presencia de catalizadores de Fe y de Co, demostrando que el segundo tiene una actividad mayor (85 vs. 30 % de conversión a 500 °C), sin embargo ambos catalizadores muestran una disminución de actividad a partir de un segundo ciclo de reacción. La adición de lantano al catalizador permite una estabilización de la conversión del amoníaco para ambos catalizadores. Comparando los resultados catalíticos de diferentes tipos de carbón de bajo rango solos o añadiendo Fe o Ca, Xu *et al.* [196] han demostrado que los carbonos usados como catalizadores han presentado una buena actividad, y que se puede obtener un incremento de la conversión con el catalizador promovido con Fe, mientras que añadiendo Ca la conversión ha visto un decremento significativo.

#### 2.2.1.3.1 Níquel

Tal y como se ha comentado anteriormente, el catalizador utilizado comercialmente hoy en día para los *ammonia crackers* industriales está compuesto por **níquel** soportado sobre alúmina. Los catalizadores basados en níquel como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos se muestran en la Tabla 2.4. Zhang *et al.* [197] han visto que el mejor TOF obtenido con catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ha sido con un tamaño de partícula de Ni en su forma metálica de entre 1.8 y 2.9 nm, y que dopar la alúmina con lantano ha hecho que la actividad catalítica aumentara. En términos de producción de H<sub>2</sub>, han obtenido resultados comparables con los catalizadores de Ru [198]. El níquel ha



demostrado tener una buena sinergia con las tierras raras, en particular con La y Ce, utilizados como promotores o en forma de óxidos como soporte. Usando un catalizador compuesto por micro esferas porosas compuestas por Ni, Ni-Ce, Ni-Al y Ni-Ce-Al, Yan *et al.* [199] han visto que el sistema compuesto por níquel y cerio daba resultados catalíticos mejores respecto a Ni-Al, pero que su durabilidad era baja, mientras que el sistema Ni-Ce-Al ha permitido aumentar la estabilidad del catalizador. Okura *et al.* [200] han probado óxidos de diferentes tierras raras (Y, La, Ce, Sm, Gd) y Al como soportes para Ni, obteniendo la conversión más alta con  $Y_2O_3$ . El mismo resultado ha sido obtenido por Nakamura y Fujitani [201] comparando los soportes  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$ . Sin embargo, el TOF muestra una tendencia diferente respecto a la conversión: el valor más alto de TOF ha sido obtenido con el soporte  $ZrO_2$ , que ha presentado la conversión más baja entre los catalizadores probados. Un trabajo parecido ha sido llevado a cabo por Muroyama *et al.* [202], donde se han ensayado diferentes soportes para el Ni, obteniendo la siguiente actividad catalítica:  $Al_2O_3 \approx La_2O_3 > SiO_2 > MgO \approx CeO_2 > TiO_2 > ZrO_2$ .

Okura *et al.* [203] han modificado la fase activa del catalizador Ni/ $Al_2O_3$  con tierras raras, obteniendo una actividad catalítica siempre mayor respecto a la del catalizador no modificado, y que sigue el orden de los promotores:  $La \approx Pr \approx Nd > Y > Sm > Eu \approx Gd > Ce$ . También han investigado la actividad catalítica de óxidos o mezclas de óxidos como soporte para Ni, obteniendo una tendencia de la actividad catalítica que se corresponde con la de la basicidad del material [204]:  $BaZrO_3 > SrZrO_3 > SmAlO_3 \approx GdAlO_3 > SrTiO_3 > LaAlO_3 \approx BaTiO_3 > Al_2O_3 > CaMnO_3 > CaZrO_3 > SrMnO_3 > BaMnO_3 > MnO_2 > NaNbO_3 > CaTiO_3 \approx KNbO_3 > Nb_2O_5 > TiO_2 > ZrO_2$ . Los catalizadores soportados sobre las mezclas de óxidos han demostrado una actividad catalítica superior respecto a los preparados usando los óxidos simples.

Liu *et al.* [205] han demostrado que la conversión del amoníaco incrementa al modificar con  $Al_2O_3$  y  $CeO_2$  microfibras de Ni, aun si el TOF disminuye, probablemente debido a que los tratamientos de modificación provoca la segregación de partículas de níquel aisladas en la superficie de las microfibras. Una composición catalítica similar ha sido probada por Zheng *et al.* [206], que han dopado catalizadores de Ni soportado sobre alúmina con ceria. Los resultados han demostrado que la adición de  $CeO_2$  mejoró la actividad y la estabilidad del catalizador, debido a que la presencia de la ceria podría aumentar la dispersión de Ni, mejorar su reducibilidad y disminuir su sinterización. Vacharapong *et al.* [207] han estudiado la misma composición, dopando el soporte de alúmina con Ce en lugar de añadirlo como promotor al Ni. También Liu *et al.* [208] han comprobado el efecto promotor de los óxidos de Ce y La sobre un catalizador compuesto por Ni soportado sobre SBA-15, obteniendo un incremento de la conversión con  $CeO_2$  de alrededor del 10 % a 500 °C, y un aumento limitado utilizando  $La_2O_3$  (2 %). En todos estos casos la conversión del amoníaco ha mejorado significativamente a consecuencia de la adición de Ce a la composición del catalizador. La ceria es un catalizador o componente del catalizador bien conocido y se utiliza en muchas aplicaciones debido a sus propiedades *redox*, la capacidad de almacenamiento de oxígeno, y la capacidad de dispersar y prevenir la sinterización de las nanopartículas metálicas a través de interacciones robustas metal-soporte [209–212].

También en el caso de los catalizadores de níquel la sílice ha sido ensayada como soporte en varias formas: como  $SiO_2$ , en sus formas mesoporosas o como mineral natural. Choudhary *et al.* [104,213] han probado varios tipos de sílice como soporte para el Ni, y también un catalizador soportado sobre una mezcla de sílice y alúmina, obteniendo el orden de

actividad catalítica:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 \approx \text{HY} \gg \text{H-ZSM-5}$  (HY y H-ZSM-5 son zeolitas). Atsumi *et al.* [214] han estudiado la relación entre la actividad catalítica y la porosidad usando un catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub>, obteniendo que el catalizador con el diámetro de poro más pequeño (7,7 nm) presentó la mayor actividad a temperaturas inferiores a 650 °C, mientras que a altas temperatura la conversión mayor se ha obtenido con poros más grandes. Usando catalizadores de Ni soportados sobre otras formas de SiO<sub>2</sub>, como la sílice mesoporosa MCF-17 [215] o MCM-41 [216], se han obtenido buenas actividades catalíticas. Yao *et al.* [107] han demostrado que encapsulando Ni en SiO<sub>2</sub> la actividad catalítica aumenta notablemente: un aumento de más del 25 % a 500 °C respecto al catalizador sin encapsular, y que además añadiendo al catalizador Ce o La, la actividad aumenta del 11 y 4 %, respectivamente, en comparación con Ni encapsulado en SiO<sub>2</sub> sin promotores. Las mismas nanopartículas de Ni encapsuladas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgO han presentado una actividad catalítica inferior: 9 y 10 % de conversión, respectivamente, a 450 °C comparado a una conversión de 17 % para el catalizado encapsulado en SiO<sub>2</sub> [108]. Zhang *et al.* [217] han ampliado el estudio del catalizador de Ni encapsulado en SiO<sub>2</sub> promovido con Ce, optimizando sus características. El catalizador ha presentado una actividad superior respecto a un catalizador de Ni soportado sobre óxido de cerio. Probando un catalizador de Ni soportado sobre la sílice mesoporosa SBA-15, Liu *et al.* [218] han obtenido una conversión similar, o superior, a los catalizadores de Ru soportados sobre varios tipos de carbono en las mismas condiciones de reacción [129]: 89 % de conversión a 550 °C, comparado con el 85 % obtenido con Ru/CNTs. Un catalizador de níquel soportado en atapulgita (un tipo de arcilla compuesta mayormente por sílice y MgO) ha sido ensayado y su actividad ha sido comparada con el mismo catalizador soportado sobre sílice. A paridad de contenido de Ni, el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> ha mostrado una actividad y una estabilidad superior [219]. La sepiolita (un mineral de Si y Mg abundante) ha demostrado buenos resultados catalíticos como soporte de Ni para la descomposición del amoníaco, obteniendo una conversión de 82 % de conversión a 550 °C [220].

Otros tipos de compuestos ensayados como soportes para Ni son los que están basados en circonio. Henpraserttae *et al.* [221] han probado su utilización como dopante de un soporte de alúmina, obteniendo un aumento de la conversión de amoníaco del 11 % a 500 °C respecto al catalizador soportado solo sobre alúmina. El catalizador soportado sobre la mezcla de óxidos ha demostrado una actividad catalítica superior respecto al catalizador con el promotor añadido directamente a la fase activa de Ni [222]. Se atribuye la mejor actividad de la muestra dopada con Zr a una mayor dispersión de Ni, así como un aumento de los sitios básicos. Dopando la alúmina con otros elementos se ha visto que la actividad catalítica sigue el orden de los dopantes:  $\text{Ce} > \text{Zr} > \text{Sr} > \text{Y}$  [223]. Deng *et al.* [224] han modificado el soporte de un catalizador Ni/CeO<sub>2</sub> con Zr, obteniendo un incremento de la conversión del 30 % en comparación con el catalizador no modificado, y un incremento de casi tres veces en comparación con un catalizador compuesto por Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sima *et al.* [225] han modificado un catalizador de Ni soportado sobre CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con Al, obteniendo un aumento de la conversión y atribuyendo la mejor actividad catalítica al aumento de los defectos de oxígeno como consecuencia de la introducción de Al en la estructura del soporte.

Otras modificaciones del soporte de alúmina han sido ensayadas por Zhao *et al.* [226], que han probado un catalizador formado por Ni introducido en la estructura de hidróxidos dobles en capas de hidrocalumita (CaAl-LDHs) obteniendo una conversión del 55 % a 500 °C usando amoníaco puro. Su *et al.* [170] han probado otro tipo de hidróxido doble en capas

como soporte para Ni, compuesto por Mg y Al, y han podido concluir que su actividad es similar al catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero no sobrepasa la obtenida con Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con K. Sato *et al.* [227] han comparado la actividad del catalizador Ni/MgO con la de Ni soportado sobre diferentes composiciones de MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinando un aumento de la conversión bajo al añadir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tan solo el 3 % a 500 °C), mientras que a la misma temperatura el TOF ha aumentado considerablemente: de 0.20 a 0.51 s<sup>-1</sup>. Usando un catalizador de Ni sobre zeolitas, Inokawa *et al.* [228] han obtenido una conversión 3 veces más alta respecto a un catalizador convencional de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, los mismos autores han visto que cambiando el método de preparación del catalizador han podido disminuir el tamaño de las partículas de Ni de 50 a 5 nm, obteniendo resultados catalíticos significativamente superiores (32 vs. 61 % de conversión a 500 °C).

También en el caso del Ni se han ensayado soportes basados en carbono, aun si no han demostrado una buena sinergia con el metal como cuando se han utilizado como soporte para el Ru. Probando CNTs y grafeno, Alhamed *et al.* [229] han obtenido una actividad catalítica solo con Ni soportado sobre nanotubos de carbono. El mismo tipo de soporte ha presentado los valores de conversión más altos comparados con Ni/AC con diferentes tamaños de partículas del metal [230]. Ensayando un catalizador de Ni soportado sobre oxido de grafeno (GO), Meng *et al.* [231] han visto que su actividad catalítica es mayor respecto al Ni soportado sobre carbono mesoporoso ordenado (OMC) o carbón activado (17 vs. 8 y 2 % a 500 °C, respectivamente).

Finalmente, en cuanto a materiales de bajo coste o de desecho utilizados como soporte del Ni, se ha utilizado *red mud* [232,233], obteniéndose conversiones del 16 % a una temperatura de 500 °C.

Tabla 2.4 Catalizadores a base de níquel como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Ni				30000		100	500	10	0.08			[107]
Ni <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.1</sub> Al <sub>0.4</sub> O <sub>x</sub>				18000		100	500	88		118		[199]
Ni <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>				18000		100	500	81		137		[199]
Ni <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> O <sub>x</sub>				18000		100	500	48		114		[199]
Ni					12000	100	500	1			0.27	[201]
Ni					10000	100	600	39		115	1.20	[205]
Ni					20600	100	450	12				[188]
Ni			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10000	100	600	63		109	0.21	[205]
Ni			CeO <sub>2</sub>		10000	100	600	65		113	0.51	[205]
Ni			CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10000	100	600	81		105	0.30	[205]
Ni		@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	9				[108]
Ni		@MgO		30000		100	450	10				[108]
Ni		@SiO <sub>2</sub>		30000		100	500	36	0.20	63	6.5	[107]
Ni		@SiO <sub>2</sub>	Ce	30000		100	500	40				[107]
Ni		@SiO <sub>2</sub>	Ce			100	600	87	0.49	57		[217]
Ni		@SiO <sub>2</sub>	La	30000		100	500	47	0.26			[107]
Ni	5	AC			6000	100	500	24			1.9	[230]
Ni	10	AC		30000		100	500	2				[231]

2.2 Descomposición térmica del amoniaco

Ni	13	AC		45000	0.2	750	75				[191]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000000		15	540		96	30	[197]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	15	0.08		[198]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	15			[206]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60000		100	600	29			[234]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60000		100	600	17			[235]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1800	100	650	97			[236]	
Ni	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	580			4.21	[101]	
Ni	1.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	500	30			[228]	
Ni	3.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	550	33	100		[224]	
Ni	8.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9000		100	500	27	92	0.39	[225]	
Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	10			[200]	
Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	500	35			[202]	
Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	10			[203]	
Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240000	80000	50	500	93			[165]	
Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9000		5.9	400	32			[237]	
Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		13800	3067	57	400	8		0.01	[166]	
Ni	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7500		100	500	28	84		[207]	
Ni	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2400		100	500	31	0.007		[221]	
Ni	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7500		100	500	27	0.03	88	[222]	
Ni	30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			12000	100	500	42		0.39	[201]	
Ni	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	550	66			[204]	
Ni	71.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	550	51		0.4	[170]	
Ni	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36000		100	600	93	123		[192]	
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce	30000		100	450	28			[206]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce	6000		100	450	15			[203]	
Ni	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce	7500		100	500	51	83		[207]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu	6000		100	450	16			[203]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd	6000		100	450	16			[203]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La	6000		100	450	20			[203]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd	6000		100	450	20			[203]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr	6000		100	450	20			[203]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm	6000		100	450	18			[203]	
Ni	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y	6000		100	450	19			[203]	
Ni	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zr	7500		100	500	29	0.04		[222]	
Ni	8	Al-Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>			9000	100	500	58	67	0.48	[225]	
Ni	38.6	Attapulgite		30000		100	650	90	0.50	75	[219]	
Ni	8.7	Attapulgite@SiO <sub>2</sub>		30000		100	650	73	0.41	80	[219]	
Ni	40	BaMnO <sub>3</sub>		6000		100	550	46			[204]	
Ni	40	BaTiO <sub>3</sub>		6000		100	550	75			[204]	
Ni	40	BaZrO <sub>3</sub>		6000		100	550	94			[204]	
Ni	5	C			13000	10	400	19			[172]	
Ni	40	CaMnO <sub>3</sub>		6000		100	550	54			[204]	
Ni	40	CaTiO <sub>3</sub>		6000		100	550	36			[204]	
Ni	40	CaZrO <sub>3</sub>		6000		100	550	51			[204]	
Ni	10	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>		6000		100	350	7	0.007	47	0.52	[238]
Ni	10.7	Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>			9000	100	500	48		74	0.34	[225]
Ni	13.2	Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>				100	550	96		54		[224]
Ni	20	Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7500		100	500	53		41		[223]
Ni		CeO <sub>2</sub>				100	600	77	0.43	70		[217]
Ni	3.6	CeO <sub>2</sub>				100	550	61		71		[224]
Ni	10	CeO <sub>2</sub>		6000		100	450	3				[200]
Ni	10	CeO <sub>2</sub>		6000		100	500	20				[202]
Ni	10	CeO <sub>2</sub>		6000		100	450	30				[238]
Ni	10	CeO <sub>2</sub>		13800	3067	57	400	13			0.03	[166]
Ni	30	CeO <sub>2</sub>			12000	100	500	60			0.66	[201]
Ni		CNTs		30000		100	500	9	0.05	90		[102]
Ni	5	CNTs		6000		100	500	25		121		[194]
Ni	5	CNTs										[181]
Ni	5	Fumed SiO <sub>2</sub>		30000		100	500	7				[110]
Ni	5	Fumed SiO <sub>2</sub>	K	30000		100	500	8				[110]
Ni	10	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	16				[200]

Ni	40	GdAlO <sub>3</sub>		6000		100	550	81				[204]
Ni	10	GNP		15000	12000	10	375	17		86		[182]
Ni	10	GO		30000		100	500	17		65		[231]
Ni	5	Graphene			6000	100	500	< 1				[229]
Ni	10	HY		30000		100	450			0.8		[104]
Ni	23.6	Hydrocalumite		10000		100	500	55				[226]
Ni	10	HZSM-5		30000		100	450			84	0.1	[104]
Ni	40	KNbO <sub>3</sub>		6000		100	550	36				[204]
Ni	10	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	12				[200]
Ni	10	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	500	34				[202]
Ni	30	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			12000	100	500	49			0.61	[201]
Ni		La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000000		15	540			98	6	[197]
Ni		La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	26	0.15			[198]
Ni	40	LaAlO <sub>3</sub>		6000		100	550	76				[204]
Ni	20	La-MgO		22000		100	400	28		182	0.007*	[193]
Ni		MCF-17		6000		100	500	40				[215]
Ni	5	MCM-41		30000		100	500	9				[110]
Ni	7	MCM-41		36000		100	500	58			0.62	[216]
Ni	5	MCM-41	K	30000		100	500	11		49	1.7	[110]
Ni		MgO		3000		100	500	56			0.51	[227]
Ni	6	MgO			1800	100	650	88				[236]
Ni	10	MgO		6000		100	500	22				[202]
Ni	30	MgO			15000	100	450	12		144		[185]
Ni	30	MgO			12000	100	500	51			0.46	[201]
Ni	15	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3000		100	500	59			0.20	[227]
Ni	41.8	Mg <sub>y</sub> Al <sub>z</sub> O <sub>n</sub>		30000		100	550	79			0.7	[170]
Ni	40	MnO <sub>2</sub>		6000		100	550	43				[204]
Ni	5	MWCNTs			6000	100	500	25				[229]
Ni	5	MWCNTs			6000	100	500	57			1.3	[230]
Ni	40	NaNbO <sub>3</sub>		6000		100	550	39				[204]
Ni	40	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		6000		100	550	34				[204]
Ni	10	OMC		30000		100	500	8				[231]
Ni	15	Red mud		30000		100	500	16		70		[232]
Ni		SBA-15		30000		100	500	57				[208]
Ni	5	SBA-15		30000		100	500	7				[110]
Ni	23.4	SBA-15		30000		100	550	89	0.50			[218]
Ni		SBA-15	Ce	30000		100	500	66				[208]
Ni	5	SBA-15	K	30000		100	500	8				[110]
Ni		SBA-15	La	30000		100	500	59				[208]
Ni	5.2	Sepiolite		2000		100	550	82	0.03	105		[220]
Ni		SiO <sub>2</sub>			20600	100	450	4				[188]
Ni	10	SiO <sub>2</sub>		30000		100	450	4	0.02		1.0	[104]
Ni	10	SiO <sub>2</sub>		6000		100	500	31				[202]
Ni	10	SiO <sub>2</sub>		36000	1200	100	550	50		108		[214]
Ni	65	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	9	0.05	92		[104]
Ni	66	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7200		100	450	34			0.003	[171]
Ni	10	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	15				[200]
Ni	40	SmAlO <sub>3</sub>		6000		100	550	81				[204]
Ni	20	Sr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7500		100	500	45		43		[223]
Ni	40	SrMnO <sub>3</sub>		6000		100	550	48				[204]
Ni	40	SrTiO <sub>3</sub>		6000		100	550	80				[204]
Ni	40	SrZrO <sub>3</sub>		6000		100	550	90				[204]
Ni	5	SWCNTs			6000	100	500	< 1				[229]
Ni	10	TiO <sub>2</sub>		6000		100	500	16				[202]
Ni	40	TiO <sub>2</sub>		6000		100	550	31				[204]
Ni	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	18			0.9	[200]
Ni	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	23				[238]
Ni	30	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			12000	100	500	61			0.42	[201]
Ni	20	Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7500		100	500	43		43		[223]
Ni	1.6	Zeolite				100	500	61		113		[228]
Ni	20	Zr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7500		100	500	49		42		[223]
Ni	10	ZrO <sub>2</sub>		6000		100	500	4				[202]

Ni	10	ZrO <sub>2</sub>	6000	100	450	13				[238]
Ni	30	ZrO <sub>2</sub>		12000	100	500	31		0.81	[201]
Ni	40	ZrO <sub>2</sub>	6000		100	550	27			[204]
Ni	20	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2400		100	500	42	0.01		[221]
Ni	20	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7500		100	500	43	0.05	86	[222]
Ni	5	ZSM-5	30000		100	650	98	0.55	88	[239]
*Calculado a 300 °C										

### 2.2.1.3.2 Hierro

Tal y como ya se ha comentado, inicialmente se probaron catalizadores activos para la síntesis Haber-Bosch del amoníaco, como el catalizador de **hierro** promovido con K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO para descomponer el amoníaco [240]. Se ha demostrado que el catalizador Haber-Bosch es activo en la descomposición del amoníaco [241]. Un catalizador parecido preparado por fusión de magnetita con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO ha dado como resultado una buena actividad catalítica (40 % de conversión a 500 °C) [242]. Un catalizador compuesto por un mineral de hierro con impurezas de TiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> y Mn ha mostrado una buena actividad, pero inestable en el tiempo, con un decrecimiento rápido en un ensayo de 3 horas [243]. El mismo comportamiento ha sido obtenido con un catalizador de referencia compuesto solo por Fe [243]. A través de experimentos *in situ*, Tseng *et al.* [244] han visto que la forma activa de los catalizadores compuestos por Fe es el Fe<sub>3</sub>N<sub>x</sub>, mientras que a altas temperaturas (mayores de 675 °C) se forma FeN<sub>x</sub>, que tiene una influencia negativa sobre la conversión del amoníaco. Comparando un catalizador de Fe solo o soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15, los autores han visto que con el catalizador soportado aumenta la actividad catalítica (18 vs. 4 % a 500 °C) [244].

Pelka *et al.* [245] han visto que la velocidad de la reacción de descomposición catalítica del amoníaco es mayor en el caso de hierro nanocristalino respecto al nitruro de hierro Fe<sub>4</sub>N. Usando un catalizador de Fe promovido con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub> o solo con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O [246-249] han analizado la relación entre el grado de nitruración de Fe y la velocidad de descomposición del amoníaco, confirmando que junto con el aumento del potencial de nitruración, la velocidad de descomposición del amoníaco disminuye en presencia de Fe<sub>4</sub>N. La temperatura influye en el grado de nitruración, siendo favorecida a temperaturas superiores a 400 °C [250].

También en el caso del hierro su encapsulación en un óxido ha demostrado mejorar la actividad catalítica del catalizador. Li *et al.* [106] han comparado nanopartículas de Fe solas y encapsuladas en sílice, obteniendo que las segundas son considerablemente más activas (9 vs. 27 % de conversión a 500 °C). La encapsulación de las partículas de Fe en SiO<sub>2</sub> en general han demostrado aumentar notablemente la estabilidad del Fe para la descomposición del amoníaco [251]. Añadiendo Cs al catalizador como promotor de la fase activa o del SiO<sub>2</sub>, Li *et al.* han obtenido un aumento alrededor del doble de la conversión del amoníaco a 450 °C respecto al catalizador sin promover [252]. Encapsulando las mismas nanopartículas de Fe en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la actividad catalítica ha demostrado aumentar respecto a SiO<sub>2</sub> en las mismas condiciones de reacción (4 vs. 9 % a 450 °C) [108].

Entre los varios soportes ensayados para aumentar la actividad y estabilidad de catalizadores de Fe se encuentra la zeolita ZSM-5. Variando las proporciones entre los óxidos de Si y Al se pueden modular las características ácido-base del soporte y la interacción entre el metal y el soporte, obteniéndose una mejora en la conversión del



amoníaco al aumento de la basicidad del catalizador [253]. Cui *et al.* [254] han comparado la actividad del óxido de hierro solo o modificado con óxido de cerio o de titanio, obteniendo una conversión más alta y más estable en el tiempo en el caso de los catalizadores compuestos, probablemente debido al aumento de área superficial. La modificación con ceria ha mostrado ser la más efectiva (70 % de conversión a 550 °C).

Usando limonita natural, un mineral de Fe con pequeñas cantidades de Si, Al, Ca y Mg, Tsubouchi *et al.* [255] han obtenido una buena conversión, el 88 % a 450 °C usando una muy baja concentración de amoníaco, con una velocidad espacial alta, y han propuesto que la descomposición del amoníaco catalizada con Fe procede a través de un mecanismo de ciclos que involucran tanto el hierro metálico como su forma de nitruro. Una serie de catalizadores de Fe soportado sobre MgO promovido con Ga obtenidos a partir de la calcinación de precursores similares a hidrotalcita han sido preparados y ensayados para la descomposición de amoníaco, obteniendo una buena actividad respecto a un catalizador compuesto solo por Fe [256], y también respecto a Fe/MgO, y Fe/MgO promovido con Al [257].

Otros soportes usados para Fe han sido SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SrO, ZrO<sub>2</sub> y una mezcla CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, obteniendo la conversión más alta con la ceria y la mezcla ceria-circona. Se atribuye la mejor actividad catalítica en presencia de ceria a su baja acidez, a su capacidad de donar electrones a Fe y por su capacidad de prevenir la agregación de las partículas de metal, propiedades incrementadas en presencia de la circona [258]. En este trabajo se ha evaluado que el 40 % del N<sub>2</sub> producido durante la reacción se incorpora al catalizador formando Fe<sub>2</sub>N.

La sinergia entre Fe y los soportes basados en carbono ha sido superior respecto al caso del níquel. Soportado sobre carbono mesoporoso ordenado CMK-5, el Fe ha demostrado una actividad catalítica superior respecto al catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y respecto a cuándo se encuentra soportado sobre una mezcla de carbono y SBA-15 (74 vs. 32 y 29 % a 600 °C, respectivamente), aun si hay que tener en cuenta que los contenidos de Fe en las dos formas soportadas son diferentes: 12 wt. % para Fe/CMK-5 y 5 wt. % para Fe/C-SBA-15 [234]. También el carbono grafitizado (GC) ha sido probado como soporte de Fe, obteniendo una actividad y estabilidad elevadas [259]. Cuando se añade K a un catalizador de Fe soportado sobre carbono grafitizado la actividad catalítica en la descomposición de amoníaco aumenta [260]. Ji *et al.* [261,262] han probado catalizadores de Fe soportado sobre nanofibras de carbono (CNFs), obteniendo una actividad mayor que los valores obtenidos con los catalizadores de Fe reportados en la literatura. Duan *et al.* [263] han comparado el catalizador Fe/CNFs con un catalizador de Fe soportados sobre mica y una mezcla de los dos materiales. El catalizador Fe/CNFs-mica ha demostrado una actividad y estabilidad superiores, que podrían estar relacionadas con una mejor dispersión de las partículas de Fe.

Ohtsuka *et al.* [67] han utilizado catalizadores de Fe y Ca soportados sobre lignito, preparados por pirolisis a partir de lignito con iones de Fe y Ca añadidos, y han obtenido una conversión del amoníaco mayor con el catalizador compuesto por Fe respecto al catalizador de Ca soportado sobre lignito, y también respecto a un catalizador de Fe soportado sobre carbón activado. Finalmente, se ha utilizado el compuesto C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>FeN<sub>8</sub> en la reacción de descomposición de amoníaco, obteniendo una conversión mayor que con un catalizador comercial de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (33 vs. 17 % a 600 °C) [235]. Los catalizadores basados en hierro como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus resultados catalíticos se muestran en la Tabla 2.5.



2.2 Descomposición térmica del amoniaco

Tabla 2.5 Catalizadores a base de hierro como fase activa utilizados para descomponer el amoniaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	SopORTE	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Fe				30000		100	500	9	0.05			[106]
Fe				18000		100	500	30	0.002			[195]
Fe						700	100					[243]
Fe				15000		100	550	4				[244]
Fe				24000		100	550	33				[254]
Fe Limonita				45000		0.2	450	88		100		[255]
Fe				60		100	400	28				[258]
Fe C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> FeN <sub>8</sub>				60000		100	600	33				[235]
Fe Amomax10				120000		0.4	500	11				[66]
Fe						15	550	4				[264]
Fe			Al, K	1500		0.6	500	66				[265]
Fe Magnetita			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO	30000		100	500	40				[242]
Fe			CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			5	400			167	0.0110	[241]
Fe			CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O			5	400			146	0.0105	[241]
Fe			CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O	30000		20	450	17		93		[266]
Fe			CaO, K <sub>2</sub> O	2000		100	500	46		87		[267]
Fe			K							96		[267]
Fe	12.4		La	18000		100	500	11				[195]
Fe	58.1		TiO <sub>2</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub> , Mn			700	100					[243]
Fe		@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		100	450	9				[108]
Fe		@CeO <sub>2</sub>		24000		100	550	70				[254]
Fe		@SiO <sub>2</sub>		30000		100	500	27	0.15			[106]
Fe		@SiO <sub>2</sub>		120000		100	400	10				[251]
Fe		@SiO <sub>2</sub>		30000		100	450	8	0.05	69		[252]
Fe		@SiO <sub>2</sub>	Cs	30000		100	450	17	0.09	61		[252]
Fe		@SiO <sub>2</sub> -Cs		30000		100	450	16	0.09	63		[252]
Fe		@TiO <sub>2</sub>		24000		100	550	60				[254]
Fe	13	AC			45000	0.2	750	90				[191]
Fe		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60		5	400	77				[258]
Fe	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	580				0.33	[101]
Fe	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240000	80000	50	500	25				[165]
Fe	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36000		100	600	86		127		[192]
Fe	5.1	C/SBA-15		60000		100	600	32				[234]
Fe	5.9	Carbon			45000	0.2	750	96				[196]
Fe		CeO <sub>2</sub>		60		5	400	88				[258]
Fe		CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>		60		100	400	97		21		[258]
Fe	12.2	CMK-5		60000		100	600	74				[234]
Fe	3.5	CNFs		6500		100	600	51				[263]
Fe	3.2	CNFs/CMFs		18000		100	550	15				[261]
Fe	3.5	CNFs-mica		6500		100	600	99		94		[263]
Fe		CNTs		30000		100	500	2	0.01	149		[102]
Fe	2.8	CNTs			5000	100	700	75				[109]
Fe	5	CNTs		6000		100	500	15		142		[194]
Fe	5	CNTs		36000		100	550		0.07	147		[268]
Fe	66	CNTs										[181]
Fe	5.9	Coal char				0.2	750	96				[67]

Fe	1.29	GC		6000		100	600	71				[259]
Fe	24	GC	K	375000		20	400			166	0.016	[260]
Fe	20	La-MgO		22000		100	400	3		197	0.002*	[193]
Fe	48	MgO		120000		3	450	6				[257]
Fe	24	MgO	Al	120000		3	450	3				[257]
Fe	28	MgO	Ga	120000		3	450	24		70		[257]
Fe	3.5	Mica		6500		100	600	85				[263]
Fe	31	SBA-15		15000		100	550	18				[244]
Fe		SiO <sub>2</sub>		60		5	400	61				[258]
Fe		SrO		60		5	400	61				[258]
Fe	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>		46000		100	550	6				[269]
Fe		ZrO <sub>2</sub>		60		100	400	57				[258]
Fe	5	ZSM-5		30000		100	500	13				[253]

\*Calculado a 300 °C

### 2.2.1.3.3 Cobalto

El **cobalto** es menos activo respecto al hierro en la síntesis de amoníaco, mientras que resulta ser más eficaz en la reacción de descomposición del amoníaco [270]. Sin embargo, el cobalto en forma de óxido no ha demostrado una buena actividad catalítica en la descomposición del amoníaco [271]. En el trabajo de Zhang *et al.* la conversión del amoníaco usando Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> llega a su máximo a una temperatura de reacción de 500 °C, mientras que a temperaturas superiores la conversión disminuye [271]. Sin embargo, Czekajło y Lendzion-Bieluń [272] añadiendo como promotores los óxidos de Al, Ca y K, han podido incrementar la conversión llegando a un valor de 85 % a 500 °C. La adición de óxidos promotores puede estabilizar el área superficial de los catalizadores. Añadiendo solo una pequeña cantidad de alúmina (10 wt. %) al catalizador compuesto por óxido de cobalto, en forma de esferas mesoporosas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversión aumenta significativamente y puede llegar a ser completa a altas temperaturas [271]. Usando un catalizador con la misma composición, 90 wt. % de Co y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado utilizando otro método, Gu *et al.* [273] han obtenido un resultado parecido: la conversión ha aumentado alrededor del 20 % respecto al óxido de cobalto puro.

Utilizando el cobalto soportado sobre diferentes formas de carbono (CNTs, Ax-21, MSC-30, MESO-C y AC), Torrente-Murciano *et al.* [174] han comprobado que utilizar Cs como promotor causa una disminución de la conversión respecto a la forma no promovida, lo que constituye un comportamiento opuesto respecto a los catalizadores de Ru soportados sobre carbono [132]. El Co ha sido estudiado también en su forma soportada sobre nanotubos de carbono, demostrado una buena actividad catalítica: la conversión ha llegado al 75 % a 500 °C [274]. Comparando diferentes soportes de carbono para el Co, los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) han dado mejores resultados que el carbón activado (AC), óxido de grafeno reducido (RGO) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) [275].

Usando un catalizador de cobalto soportado sobre nanotubos de titanía, Lara-García *et al.* [276] han demostrado el efecto promotor del Na, intentado diseñar un catalizador de bajo costo. Han visto que los mejores resultados catalíticos han sido obtenidos con el catalizador con partículas de Co de 15 nm, en acuerdo con la literatura que reporta la actividad más alta para partículas de Co de dimensiones entre 10 y 20 nm [87].

Podila *et al.* [277] han estudiado catalizadores de cobalto soportados sobre diferentes sistemas de óxidos mixtos de MgO con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> obteniendo el siguiente orden de actividad catalítica de los modificadores del soporte: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se ha atribuido la mejor actividad catalítica del catalizador de Co/MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a su mayor basicidad respecto

a las otras formulaciones, y se han probado diferentes preparaciones para optimizar su actividad, llegando a una conversión del 92 % a 550 °C con un caudal de amoníaco puro [278,279]. Ensayando un catalizador Co/MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hu *et al.* [193] han comprobado el efecto promotor de La sobre la actividad del catalizador soportado sobre MgO: la conversión a 400 °C del amoníaco puro aumenta un 12 % respecto al catalizador no promovido. Utilizando un catalizador compuesto solo por Co han obtenido una conversión similar a la de Co/MgO, demostrando la superioridad del soporte MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hu *et al.* han ensayado también un catalizador de Co soportado sobre SiO<sub>2</sub> [280] y han optimizado sus características, obteniendo buenos resultados catalíticos comparados con la literatura.

El Co muestra una buena actividad cuando se utilizan silicatos como soporte, que a su vez aumenta con la promoción del catalizador con KOH: la conversión a 600 °C aumenta un 16 % usando amoníaco puro, llegando a una conversión de amoníaco alrededor del 67 % [281]. La mejor actividad catalítica del catalizador promovido se atribuye a una mayor área superficial y un diámetro de poro más bajo. Además, la presencia de KOH permite una mayor incorporación de cobalto en la red mesoporosa de la sílice [281]. El cobalto incorporado en la estructura de un silicato de sodio ha mostrado una conversión todavía más alta que el catalizador promovido en las mismas condiciones de reacción: 71 % a 600 °C [282]. Los catalizadores basados en cobalto como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus resultados catalíticos se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6 Catalizadores a base de cobalto como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>r</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Co				18000		100	500	85	0.003			[195]
Co				18000		100	500	21				[271]
Co				18000		100	500	18				[273]
Co				22000		100	400	28				[193]
Co				24000		100	500	5	0.02			[283]
Co						15	550	25				[264]
Co			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,CaO,K <sub>2</sub> O	24000		100	500	40	0.14			[283]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			CaO,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,K <sub>2</sub> O	19544		100	500	85				[272]
Co	6.8		La	18000		100	500	63				[195]
Co		@SiO <sub>2</sub>		30000		100	450	4				[108]
Co	5	AC			6000	100	500	34				[275]
Co	7.0	AC		5200	33	100	450	2				[174]
Co	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	580				1.33	[101]
Co	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36000		100	500	21				[284]
Co	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36000		100	600	100		123		[192]
Co	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18000		100	500	44	0.9	148		[271]
Co	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18000		100	500	57				[273]
Co	7.0	AX-21		5200	33	100	450	25		89		[174]
Co	7.0	AX-21	Cs	5200	33	100	450	3				[174]
Co	10	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>		6000		100	350	7	0.008	50	0.54	[238]
Co	10	CeO <sub>2</sub>		6000		100	450	30				[238]
Co	4.1	CNTs			20000	100	700	100				[109]
Co	5	CNTs		6000		100	500	61		93		[194]
Co	5	CNTs		36000		100	550		0.18	79		[268]

Co	5	CNTs									[181]	
Co	7.0	CNTs		5200	33	100	450	8		94	[174]	
Co	7.0	CNTs	Cs	5200	33	100	450	9			[174]	
Co	20	La-MgO		22000		100	400	37		167	0.009*	[193]
Co	5	MCM-41		36000		100	500	28				[285]
Co	7.0	MESO-C		5200	33	100	450	10		104		[174]
Co	20	MgO		22000		100	400	25				[193]
Co	5	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			6000	100	550	32		192		[277]
Co	5	MgO-CeO <sub>2</sub>			6000	100	550	69		81		[277]
Co	5	MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			6000	100	550	92		67		[278]
Co	7.0	MSC-30		5200	33	100	450	12		102		[174]
Co	7.0	MSC-30	Cs	5200	33	100	450	10				[174]
Co	10	MWCNTs			6000	100	500	75		69		[274]
Co	5	MWCNTs			6000	100	500	61				[275]
Co	5	RGO			6000	100	500	4				[275]
Co		Silicate		150000		100	600	51	1.2			[281]
Co		Silicate	KOH	150000		100	600	67	1.7			[281]
Co	42	SiO <sub>2</sub>								155		[280]
Co		Sodium silicate		150000		100	600	71	1.6			[282]
Co	5	SWCNTs			6000	100	500	2				[275]
Co	6.5	Ti-NT		6000		30	550	25		85		[276]
Co	14	Ti-NT	Na	6000		30	550	41		89		[276]
Co	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6000		100	450	28				[238]
Co	10	ZrO <sub>2</sub>		6000		100	450	19				[238]

\*Calculado a 300 °C

#### 2.2.1.3.4 Molibdeno

Otro metal que ha sido estudiado para la descomposición del amoníaco ha sido el **molibdeno**. Los catalizadores basados en molibdeno como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos se muestran en la Tabla 2.7. Ensayado en su forma de óxido ha presentado una baja actividad catalítica, mejorada a través de un pretratamiento mecanoquímico (*ball milling*) [286]. En ciclos sucesivos el catalizador ha mostrado un aumento de la actividad catalítica, debido a la formación de nitruro de molibdeno, que es catalíticamente activo y se forma durante la amonólisis. Se ha podido concluir que el MoO<sub>3</sub> requiere una fase de activación durante el primer ciclo, facilitada por el pretratamiento mecanoquímico. Santhana Krishnan *et al.* [287] han ensayado catalizadores con MoS<sub>2</sub> como fase activa soportada sobre laponita y laponita modificada con Al, Ti y Zr, obteniendo los mejores resultados con el soporte modificado con Zr, llegando a una conversión del 94 % a 600 °C y demostrando que la modificación del soporte con heteroátomos permite un aumento de la dispersión del metal y de la basicidad del catalizador.

Xu *et al.* [288] han sintetizado a partir de nanocintas de óxido de molibdeno un catalizador Mo<sub>2</sub>N con una buena actividad (94 % de conversión a 550 °C), con una conversión alrededor de 3 veces mayor en comparación con los nitruros VN y W<sub>2</sub>N en las mismas condiciones de reacción. Liu *et al.* [103] han realizado un estudio sistemático de un número elevado de metales de transición soportados sobre SiO<sub>2</sub> y han concluido que el MoN<sub>x</sub> podría ser un catalizador prometedor para la descomposición del amoníaco. Al comparar la actividad del MoN<sub>x</sub> soportado sobre SiO<sub>2</sub> con la obtenida con el soporte SBA-15 se obtiene una conversión de amoníaco superior con el segundo soporte (62 vs. 50 % a 500 °C). Los mismos autores también han estudiado la influencia del método de preparación del catalizador MoN<sub>x</sub>/SBA-15 para lograr su optimización [289].

Zheng *et al.* [183] han preparado un catalizador de carburo de molibdeno y lo han ensayado, obteniendo que el  $\text{Mo}_2\text{C}$  es activo para la descomposición del amoníaco. El catalizador tiene una tendencia a formar MoN cuando se utiliza amoníaco puro a alta temperatura (600 °C), lo que provoca una pérdida significativa de superficie específica. De todas formas el catalizador es menos activo que el Ru soportado sobre grafito [183]. Li *et al.* [290] han ensayado unos catalizadores compuestos por nanopartículas de Mo, principalmente  $\text{MoO}_2$  y  $\text{Mo}_2\text{C}$ , dispersas en una matriz de carbono porosas, y bajo las condiciones de reacción formaron rápidamente MoN, que resulta ser la fase activa en la reacción del amoníaco. La mejor dispersión en carbono ha aumentado la estabilidad de los catalizadores de molibdeno.

Tabla 2.7 Catalizadores a base de molibdeno como fase activa utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Mo				15000		100	500	13				[286]
Mo	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36000		100	500	22				[284]
Mo		C		15000		100	600	66		137		[290]
Mo	5	MCM-41		36000		100	500	28				[285]
Mo	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>		46000		100	550	10				[269]
Mo <sub>2</sub> C					7500	100	570			151	18.3	[189]
Mo <sub>2</sub> C				36000		100	600	77		89		[183]
Mo <sub>2</sub> N				22000		100	550	94	0.4	139		[288]
Mo <sub>2</sub> N					170000	100	500	10		148		[291]
Mo <sub>2</sub> N				15000		100	500	100				[292]
Mo <sub>2</sub> N					6000	100	500	27		131		[293]
Mo <sub>2</sub> N				6000		100	550	72		131		[294]
Mo <sub>2</sub> N				6000		100	550	72		131		[295]
Mo <sub>2</sub> N				6000		100	550	69		97		[296]
Mo <sub>2</sub> N					6000	100	500	27		131		[297]
MoN					7500	100	570			151	12.6	[298]
MoN	25.9	C		15000		100	600	89		124		[290]
MoN	51	SBA-15		60000		100	500	62				[103]
MoN	80	SiO <sub>2</sub>		60000		100	500	50				[103]
MoN <sub>x</sub>	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1800	100	650	99				[236]
MoS <sub>2</sub>	5.7	Al-Laponite			19200	10	600	46	0.23		4.1	[287]
MoS <sub>2</sub>	6.0	Laponite			24000	10	600	35	0.16		3.6	[287]
MoS <sub>2</sub>	5.9	Ti-Laponite			16000	10	600	75	0.24		4.0	[287]
MoS <sub>2</sub>	6.1	Zr-Laponite			16000	10	600	94	0.29		4.5	[287]

#### 2.2.1.3.5 Carburos y nitruros

Choi [189] ha probado varias formas de **carburos** de vanadio y ha comparado su actividad con la de  $\text{Mo}_2\text{C}$ , demostrando que en todos los caso es menor que la del catalizador de molibdeno, mientras que es notablemente más alta que la de un catalizador compuesto por Pt soportado sobre carbono. En otro trabajo, Choi junto a Ha y Hong [298], han comparado la actividad de los carburos de vanadio y molibdeno con los correspondientes **nitruros** VN y MoN, demostrando que los carburos de los dos elementos son la forma más activa para la descomposición del amoníaco. El catalizador VN ha demostrado una actividad superior respecto a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [299]. El carburo de tántalo TaC también ha mostrado una buena

actividad, comparable con la obtenida utilizando los otros nitruros y carburos [300]. Finalmente, utilizando carburo de hierro  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Kraupner *et al.* [301] han obtenido una buena conversión a partir de 600 °C, y también una elevada estabilidad a esta temperatura.

Pansare *et al.* [66,302] han estudiado la conversión del amoníaco utilizando como catalizadores el carburo de tungsteno (WC) y el tungstato de circonio, obteniendo una conversión más alta en ambos casos respecto a un catalizador convencional de Fe (22, 18 y 11 % a 500 °C, respectivamente). Un catalizador de carburo de tungsteno WC estudiado por Cui *et al.* [303] ha demostrado una actividad notablemente superior. Se ha podido obtener la conversión completa a 500 °C utilizando una corriente de amoníaco muy diluido (1.8 vol. % en He). El circonio ha sido ensayado también en forma de oxinitruro de circonio, ZrON, y ha mostrado una buena actividad catalítica en la descomposición del amoníaco al mezclarse con  $\text{ZrO}_2$  [304], mientras que tiene una actividad limitada e inferior a una catalizador de óxido de hierro si no promovido [265]. Los catalizadores basados en carburos y nitruros de metales distintos del molibdeno utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos se indican en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8 Catalizadores a base de carburos y nitruros de metales distintos del molibdeno utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
CrN				60000		100	500	0				[181]
Fe <sub>2</sub> N				60000		100	500	4				[305]
Fe <sub>2</sub> N										181		[181]
Fe <sub>3</sub> C				15000		100	550	23				[301]
MnN				60000		5	500	15				[306]
MnN				60000		100	500	3				[181]
TaC					7500	100	570			134	9.24	[300]
TiN				60000		100	500	0				[181]
V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>					7500	100	570			146	12.9	[189]
VN				22000		100	550	22		194		[288]
VN					7500	100	570			218	0.8	[298]
VN					7500	100	380	25				[299]
VN				60000		100	500	1				[181]
W <sub>2</sub> N				22000		100	550	36		173		[288]
WC				120000		0.4	500	22		166		[66]
WC				66000		1.8	500	100				[303]
WZ				120000		0.4	500	18		209		[66]
ZrON				1500		0.6	500	12		187		[265]
ZrON/ZrO <sub>2</sub>	49/51			750		0.41	500	30		106		[304]

#### 2.2.1.4 BIMETÁLICOS Y MULTIMETÁLICOS

Entre los catalizadores bimetálicos y multimetálicos probados en la reacción de descomposición del amoníaco se han podido encontrar combinaciones de los metales Co, Mo, Ni, Fe, Pt, Mg, Cu, Ir y Pd, entre otras. La combinación de cobalto y molibdeno es una de las más estudiadas, y ha presentado una actividad catalítica significativa. Probando un catalizador de Co-Mo sin soporte, Duan *et al.* [307] han visto que la fase activa del catalizador



es  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ . El catalizador bimetálico  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  preparado por nitruración muestra una conversión mayor que la forma monometálica  $\text{Mo}_2\text{N}$  [293,294]. También el catalizador compuesto por  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$  preparado a través de la nitruración de  $\text{FeMoO}_4$  muestra una actividad catalítica superior al nitruro monometálico  $\text{Mo}_2\text{N}$  [295]. Un catalizador compuesto por Co-Mo en su forma de nitruro ha sido ensayado promovido con K, Ba, La, Ce y Zr, demostrando que el efecto promotor sigue el orden:  $\text{La} > \text{Ba} > \text{K} \approx \text{Ce}$ , mientras que utilizando Zr se ha obtenido la misma actividad catalítica del catalizador sin promover a temperaturas inferiores a 500 °C, y una conversión superior a temperaturas más altas [308]. Srifa *et al.* [296] han ensayado cuatro tipos de catalizadores bimetálicos formados por Mo combinado con Co, Ni y Fe, preparando los correspondientes óxidos y sometiendo a un proceso de nitruración usando  $\text{NH}_3$  y una temperatura de hasta 350 °C, obteniendo que la actividad catalítica sigue el orden:  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N} > \text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N} > \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N} > \text{Mo}_2\text{N}$ . Los mismos autores han comprobado que la actividad del catalizador  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  aumenta añadiendo una pequeña cantidad de Cs [309] (se ha medido un aumento de la conversión del 22 % a 450 °C respecto al catalizador no modificado). También han probado cambiando el método de preparación de los catalizadores, obteniendo una forma diferente del catalizador bimetálico Ni-Mo:  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  [297]. Con la nueva formulación han obtenido una conversión mayor del 40 % a 500 °C en las mismas condiciones de reacción respecto a  $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$  [296]. También Leybo *et al.* [310] han probado el catalizador compuesto por Ni-Mo en forma de nitruro, optimizando su preparación para aumentar su actividad catalítica.

Las composiciones presentadas han sido ensayadas solas o soportadas sobre diferentes materiales. Por ejemplo, Liang *et al.* [236] han comparado la actividad catalítica de  $\text{MoN}_x$  con la de Ni y el catalizador bimetálico  $\text{NiMoN}_x$  soportados sobre alúmina. Como referencia han preparado también el catalizador Ni/MgO, y han obtenido que el catalizador bimetálico tiene una actividad catalítica superior respecto a las formas monometálicas y que todos los catalizadores preparados soportados sobre alúmina presentan una conversión mayor que el Ni/MgO en las mismas condiciones de reacción. Un catalizador compuesto por Co-Mo ha sido ensayado soportado sobre  $\text{SiO}_2$  y comparado con su forma promovida con CaP, obteniendo un aumento de la actividad hasta llegar a un contenido de Ca de 1 wt. % [311]. En cambio, cuando Co-Mo ha sido soportado directamente sobre CaP la actividad catalítica ha sido mínima [311]. Lorenzut *et al.* [269] han preparado varios catalizadores bimetálicos de Fe y Mo soportados sobre  $\text{ZrO}_2$  mezclado con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , y soportados sobre  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comparando el catalizador bimetálico con los correspondientes catalizadores monometálicos soportados sobre  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  han verificado su superior actividad: 16 % de conversión respecto a una conversión del 6 % para Fe y 10 % para Mo a 550 °C. Entre los soportes probados,  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el que ha presentado la mejor actividad.

Los catalizadores compuestos por Co-Mo han generado mucho interés en los últimos tiempos, y han sido probados en muchos tipos de formulaciones, por ejemplo en su forma soportada sobre MCM-41 [285], o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [284,312]. En los dos casos los catalizadores bimetálicos han demostrado una actividad catalítica superior respecto a ambas composiciones monometálicas. En su forma soportada sobre MCM-41 el aumento ha sido del 24 % [285] y sobre alúmina del 33 % [284] a 500 °C. Los catalizadores monometálicos de Co y Mo han mostrado una actividad catalítica muy parecida entre sí.

Xie *et al.* [176] han probado una aleación de Co-Mo-Fe-Ni-Cu soportada sobre nanofibras de carbono (CNFs) y han comparado su actividad catalítica con un catalizador bimetálico Co-



Mo y Ru, usando el mismo soporte. Han obtenido un TOF 20 veces mayor respecto al obtenido con Ru, y un incremento incluso mayor respecto al catalizador convencional Co-Mo variando la cantidad de Co y Mo en la composición. Han obtenido también una buena estabilidad en un ensayo de 50 horas a 500 °C.

Huang *et al.* [238] han probado diferentes soportes y comparado la actividad catalítica de catalizadores monometálicos compuestos por Ni y Co. El orden de actividad catalítica de los soportes fue  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2$ . El catalizador bimetalico Ni-Co soportado sobre  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  muestra un aumento de la conversión del amoníaco respecto a ambas formas monometálicas, un TOF más alto y una gran estabilidad en 72 h, demostrando la sinergia entre los dos metales.

Lenzion-Bieluñ *et al.* [313] han modificado un catalizador de Fe promovido con CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  con cobalto, y han obtenido una conversión superior al catalizador monometálico compuesto solo por Fe y los promotores. Han ensayado también un catalizador con una aleación de Fe y Co y promotores CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  [314], determinado que la actividad catalítica depende del potencial de nitruración del Fe. Han demostrado también que si bien una adición de cromo o manganeso conlleva a un aumento en la superficie específica del catalizador de cobalto, su presencia disminuye la actividad del catalizador Co [283]. Wang *et al.* [264] han probado un catalizador bimetalico Co-Fe y han obtenido una sinergia entre los dos metales, de modo que el catalizador bimetalico presenta una actividad catalítica superior respecto a las dos formas monometálicas Co y Fe (53 vs. 25 y 4 % de conversión a 550 °C, respectivamente). Zhang *et al.* [268] han visto que el catalizador bimetalico Co-Fe soportado sobre nanotubos de carbono es más activo que el catalizador de Fe sobre el mismo soporte, pero no sobrepasa la producción de hidrógeno obtenida con el catalizador de Co. Comparando la actividad catalítica de catalizadores Mg-Fe, Co-Fe y Mg-Co-Fe, Podila *et al.* [315] han obtenido una actividad que sigue el orden: Mg-Co-Fe > Mg-Fe > Co-Fe. Resulta interesante destacar que en las formas bimetalicas ensayadas no se observó la formación de  $\text{FeN}_2$ .

Simonsen *et al.* [165] han sintetizado diferentes catalizadores compuestos por Ni, Fe y su forma bimetalica Ni-Fe soportados sobre varios materiales. En sus ensayos han considerado el cambio de composición del gas a lo largo del reactor, comparando el comportamiento catalítico en ausencia de  $\text{H}_2$  e introduciéndolo en la corriente de reactivo para simular las condiciones en la parte final del reactor. En las condiciones de la primera parte del reactor el catalizador bimetalico soportado sobre alúmina ha mostrado una actividad mucho mayor que el catalizador de Fe y los mismos resultados del catalizador de Ni soportados sobre el mismo oxido. Con el catalizador bimetalico Ni-Fe han obtenido la misma conversión que con un catalizador de Ru sobre alúmina. En presencia de hidrógeno el catalizador de Ni disminuye su actividad respecto a la composición bimetalica. Con relación al soporte, han comprobado que los mejores resultados catalíticos se obtienen con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y espinelas de Mg-Al, respecto a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .

Los catalizadores bimetalicos no solo han sido ensayados con el objetivo de sustituir el rutenio u otros metales nobles, sino también para incrementar su actividad catalítica y poder disminuir el contenido de ellos en el catalizador. McCullough *et al.* [169] han probado más de 100 catalizadores bimetalicos basados en Ru-Metal-K soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a través de un método de alto rendimiento para la descomposición de amoníaco a baja temperatura. Por cada catalizador han probado 3 cantidades diferentes de metales

(Ru/Metal = 3/1, 2/2 y 1/3 wt. %). Han obtenido que los catalizadores bimetálicos que tienen una actividad mayor respecto al catalizador de Ru promovido con K siguen el orden de actividad: Ir  $\approx$  Sc  $\approx$  Zr  $\approx$  Ta > Sr  $\approx$  Y > Ca > Mg > Hf. Los catalizadores Ru-Sr y Ru-Fe promovidos con K soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron valores de TOF mayores que el catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con K (1.8, 1.0 y 0.3 s<sup>-1</sup> a 400 °C, respectivamente, usando amoníaco puro). Los catalizadores bimetálicos con rutenio no han sido ensayados solo para aumentar la actividad catalítica, sino también para aumentar su estabilidad. Así, Chen *et al.* [179] han preparado un catalizador de Ru-Fe soportado sobre CNTs y han obtenido una actividad catalítica ligeramente más baja que el catalizador monometálico Ru/CNTs, pero una estabilidad superior a largo plazo (60 horas).

Varisli y Rona [190], comparando la producción de H<sub>2</sub> de catalizadores Pt-Ni y Pt-Sn soportados sobre SiO<sub>2</sub> y MCM-41, han visto que la forma monometálica Pt/MCM-41 muestra una actividad superior respecto a las formas bimetálicas, y que Pt-Ni/MCM-41 presenta una conversión muy baja. Soportados sobre SiO<sub>2</sub>, los catalizadores bimetálicos presentan una actividad ligeramente mayor respecto al catalizador monometálico. Por otro lado, los catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa presentan una actividad superior respecto a SiO<sub>2</sub>. Chellappa *et al.* [316] han estimado la energía de activación para un catalizador bimetálico Ni-Pt soportado sobre alúmina y han encontrado que es muy parecida a la que se obtiene para el níquel, concluyendo que el platino se comporta más como un estabilizador para prevenir la sinterización de los sitios activos del níquel en lugar de aumentar la actividad catalítica. Un catalizador compuesto por Ni-Pd [188] ha presentado una actividad catalítica superior respecto a los catalizadores monometálicos solos o soportados sobre SiO<sub>2</sub>. El catalizador bimetálico ha demostrado el efecto sinérgico del Pd y Ni para la descomposición del amoníaco; también se ha observado un papel promotor de Ca. También un catalizador de Ir-Ni soportado sobre alúmina ha presentado buenos resultados catalíticos, con una conversión 12 % más alta a 500 °C respecto al catalizador monometálico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mismas condiciones de reacción [237]. Finalmente, Dasireddy y Likozar [317] han preparado un catalizador bimetálico compuesto por Cu y Zn soportado sobre alúmina, demostrando su actividad catalítica superior respecto a los correspondientes catalizadores monometálicos (78 vs. 61 y 15 % a 500 °C, respectivamente), demostrando una óptima sinergia entre los dos metales. Los mismos autores han mejorado la actividad y estabilidad del catalizador Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando la composición y el método de preparación [318]. Los catalizadores con fase activa bimetálica y multimetálica utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos se muestran en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9 Catalizadores con fase activa bimetálica y multimetálica utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N					6000	100	500	39		93		[293]
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				6000		100	550	97		60		[294]

Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				6000		100	550	94		70		[296]
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				6000		100	450	26		86	0.7	[309]
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N			Cs	6000		100	450	48		71	1.3	[309]
Co-Cr			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,CaO,K <sub>2</sub> O	24000		100	500	35	0.12			[283]
Co-Fe						15	550	53				[264]
Co-Fe					6000	100	550	77		63		[315]
Co-Fe			CaO,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,K <sub>2</sub> O	24000		100	500	13				[314]
Co-Fe	5	CNTs		36000		100	550		0.17	110	5.4	[268]
Co-Mn			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,CaO,K <sub>2</sub> O	24000		100	500	23	0.10			[283]
Co-Mo				36000		100	550	37				[307]
Co-Mo	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36000		100	500	55				[284]
Co-Mo	5/8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000		5	527	60		106		[312]
Co-Mo	2.5/2.5	CaP		6000		100	500	10				[311]
Co-Mo	10	CNFs		36000		100	500	5			0.06	[176]
Co-Mo	5	MCM-41		36000		100	500	52				[285]
Co-Mo	2.5/2.5	SiO <sub>2</sub>		6000		100	500	20		82		[311]
Co-Mo	5	SiO <sub>2</sub>		36000		100	500	15				[285]
Co-Mo	2.5/2.5	SiO <sub>2</sub>	CaP	6000		100	500	24		76		[311]
Co-Mo-Fe-Ni-Cu	9.3	CNFs		36000		100	500	100		123	7.0	[176]
CoMoN <sub>x</sub>	10/2	CNTs			11000	10	550	50				[308]
CoMoN <sub>x</sub>	10/2	CNTs	Ba		11000	10	550	67				[308]
CoMoN <sub>x</sub>	10/2	CNTs	Ce		11000	10	550	50				[308]
CoMoN <sub>x</sub>	10/2	CNTs	K		11000	10	550	56				[308]
CoMoN <sub>x</sub>	10/2	CNTs	La		11000	10	550	83				[308]
CoMoN <sub>x</sub>	10/2	CNTs	Zr		11000	10	550	50				[308]
Cu-Zn	50/30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60000		9.8	500	78	0.60	56		[317]
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				6000		100	550	78		73		[295]
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				6000		100	550	75		89		[296]
Fe-Mo	5/5	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		46000		100	550	17				[269]
Fe-Mo	5/5	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>		46000		100	550	16				[269]
Fe-Mo	5/5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		46000		100	550	50				[269]
Fe-Mo	5/5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>		46000		100	550	16				[269]
Fe-Mo	5/5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>		46000		100	550	16				[269]
Li <sub>3</sub> FeN <sub>2</sub>				60000		100	500	31				[305]
Mg-Co-Fe					6000	100	550	99		45		[315]
Mg-Fe					6000	100	550	86		59		[315]
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N					6000	100	500	87		66		[297]
Ni <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				6000		100	550	83		84		[296]
Ni-Co	1-9	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>		6000		100	350	10	0.012	41	0.68	[238]
Ni-Fe	2/8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240000	80000	50	500	98			0.037	[165]
Ni-Fe	2/8	Mg-Al spinel		240000	80000	50	500	98				[165]
Ni-Fe	2/8	SiO <sub>2</sub>		240000	80000	50	500	35				[165]
Ni-Fe	2/8	TiO <sub>2</sub>		240000	80000	50	500	9				[165]
Ni-Fe	2/8	ZrO <sub>2</sub>		240000	80000	50	500	60				[165]
Ni-Ir	10/0.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9500		5.9	400	44				[237]
NiMoN <sub>x</sub>					21600	100	500	29				[310]
NiMoN <sub>x</sub>	6/10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1800	100	650	100				[236]
Pd-Ni					20600	100	450	50		64		[188]
Pd-Ni			Ca		20600	100	450	85		59		[188]
Pt-Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				100	540	97		47		[316]
Pt-Ni		MCM-41		5100		100	500		0.009			[190]
Pt-Ni		SiO <sub>2</sub>		5100		100	500		0.086			[190]
Pt-Sn		MCM-41		5100		100	500		0.103			[190]
Pt-Sn		SiO <sub>2</sub>		5100		100	500		0.089			[190]
Ru-Ag	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	64				[169]
Ru-Au	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	58				[169]
Ru-Bi	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	23				[169]
Ru-Ca	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	91				[169]
Ru-Cd	2/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	29				[169]
Ru-Co	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	43				[169]
Ru-Cr	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	56				[169]
Ru-Cu	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	30				[169]

Ru-Fe	2/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	39			[169]
Ru-Fe	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	5400		100	400	44	248	0.97	[169]
Ru-Fe	1.7	CNTs		6000		100	450	85			[179]
Ru-Hf	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	82			[169]
Ru-In	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	24			[169]
Ru-Ir	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	100			[169]
Ru-Mg	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	90			[169]
Ru-Mn	2/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	47			[169]
Ru-Mo	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	18			[169]
Ru-Nb	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	17			[169]
Ru-Ni	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	55			[169]
Ru-Ni	2.5/0.5	CeO <sub>2</sub>		15000	3660	55	400	50	107	2.0	[319]
Ru-Os	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	34			[169]
Ru-Pb	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	12			[169]
Ru-Pd	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	62			[169]
Ru-Pt	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	28			[169]
Ru-Re	2/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	10			[169]
Ru-Rh	2/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	79			[169]
Ru-Sc	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	100			[169]
Ru-Sn	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	20			[169]
Ru-Sr	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	93			[169]
Ru-Sr	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	5400		100	400	80	156	1.78	[169]
Ru-Ta	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	100			[169]
Ru-W	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	57			[169]
Ru-Y	2/2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	93			[169]
Ru-Zn	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	49			[169]
Ru-Zr	3/1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	30000		1	300	100			[169]

### 2.2.1.5 AMIDAS Y IMIDAS DE METALES

Las amidas de metales alcalinos, es decir enlazados con el grupo funcional  $\text{-NH}_2$ , como por ejemplo  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$  y  $\text{NaNH}_2$ , han demostrado ser un material prometedor en la descomposición del amoniaco, ofreciendo resultados de conversión comparables, o mejores, respecto a los catalizadores compuestos por rutenio. Makepeace *et al.*, entre otros, han dedicado varios trabajos a estudiar el comportamiento catalítico de estos materiales. En las mismas condiciones catalíticas, la amida de litio ha demostrado una actividad muy superior respecto a los catalizadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (91 vs. 54 y 34 % a 500 °C, respectivamente) [171]. Usando la amida  $\text{NaNH}_2$  se ha obtenido una conversión equivalente a la del catalizador compuesto por  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  [320], el cual permite una conversión mayor respecto a las dos amidas a temperaturas inferiores a 420 °C aproximadamente, mientras que a temperaturas más altas las dos amidas han presentado una actividad superior [171]. Se ha determinado que la fase activa de los catalizadores compuestos por amidas varía según las condiciones de reacción y el metal alcalino elegido. En el caso de amidas de Li la fase activa es la forma imida, es decir en la cual el metal está enlazado con el grupo funcional  $\text{-NH}$  [171]. Makepeace *et al.* [321] han proseguido el estudio de estos compuestos preparando directamente la imida de litio y modificándola con otros metales como Ca y Mg, comparando los resultados con una mezcla de amida-imida de litio. Han visto que las formas modificadas muestran una conversión mayor a bajas temperaturas respecto al catalizador no modificado (48 y 40 vs. 33 % a 440 °C, respectivamente), y que el  $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$  presenta una actividad mayor respecto a  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ . Wood y Makepeace han analizado también la compatibilidad del catalizador compuesto por amida-imida de litio con varios materiales como soportes: carbón activado, dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio [322]. No obstante, para todas las configuraciones no hubo mejora del rendimiento catalítico en comparación con la amida-imida de litio no soportada. El carbón no es un soporte adecuado a pesar de su

elevada área superficial puesto que reacciona con el catalizador para formar la especie de carbodiimida de litio  $\text{Li}_2\text{NCN}$ . A su vez, la sílice y la alúmina tampoco son buenos soportes porque reaccionan con el catalizador y forman óxidos de litio. En cambio, el  $\text{MgO}$  demuestra una mejor sinergia con la amida-imida, permitiendo la formación de un nitruro ternario en lugar de un óxido ternario, activo para la descomposición del amoníaco. No obstante, no existe consenso en la literatura acerca del papel de los nitruros ternarios en la descomposición del amoníaco [323,324].

Las amidas y imidas han sido ensayadas solas o combinada con otros compuestos. Por ejemplo, Chang *et al.* [325] han preparado a través de métodos mecanoquímicos catalizadores compuestos por  $\text{MnN}$  y amidas de los metales  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{K}$ , y han obtenido una actividad catalítica mayor con  $\text{MnN-LiNH}_2$ . Los tres metales alcalinos que han sido utilizados han demostrado una capacidad de promover la descomposición del amoníaco ( $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$ ) invertida respecto a cuándo son usados como promotores en otras formulaciones, permitiendo la conclusión que en el caso de estar enlazados con  $-\text{NH}_2$  estos metales participan a la reacción en forma de co-catalizador, en lugar de tener solamente una influencia electrónica [325]. Guo *et al.* [326] han estudiado la actividad catalítica de  $\text{MnN}$  combinado con la imida  $\text{Li}_2\text{NH}$  y han comparado los resultados con un catalizador de  $\text{Ru/CNTs}$ , obteniendo una actividad más alta con el catalizador  $\text{MnN-Li}_2\text{NH}$  en las mismas condiciones de reacción. El nitruro  $\text{Mn}_6\text{N}_5$ , que es casi inactivo en la descomposición del amoníaco, muestra una actividad catalítica relativamente alta cuando se mezcla con la imida  $\text{CaNH}$  [327]. Bramwell *et al.* [172] han comparado la actividad catalítica de  $\text{LiNH}_2$  sola o soportada sobre carbono. En el caso del catalizador soportado no se ha podido determinar actividad para la descomposición del amoníaco ya que el aumento de la temperatura provoca que la reacción de  $\text{LiNH}_2$  con  $\text{C}$  para formar  $\text{Li}_2\text{NCN}$ . Añadiendo  $\text{Ni}$  al catalizador soportado, esta reacción se retarda hasta  $450^\circ\text{C}$ . El catalizador  $\text{LiNH}_2/\text{Ni}/\text{C}$  ha demostrado una actividad catalítica superior respecto a  $\text{LiNH}_2$  (53 vs. 13 % a  $400^\circ\text{C}$ ). Comparando los resultados con los obtenidos usando un catalizador de  $\text{Ru}$  soportado sobre alúmina, este último permite una conversión del 26 % más alta que  $\text{LiNH}_2/\text{Ni}/\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  en las condiciones de reacción analizadas.

Otro tipo de catalizadores han sido preparados añadiendo las amidas al rutenio, típicamente usando métodos mecanoquímicos, como por ejemplo las amidas de los metales alcalinotérreos  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$  y  $\text{Mg}$  [184]. Los ensayos catalíticos han indicado que las composiciones con mejor actividad son  $\text{Ru-Ba}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{Ru-Ca}(\text{NH}_2)_2$  respecto a  $\text{Ru-Mg}(\text{NH}_2)_2$  y el catalizador de referencia  $\text{Ru/MgO}$ . Guo *et al.* han utilizado  $\text{MgO}$  como soporte para  $\text{Ru-LiNH}_2$  y han comparado los resultados catalíticos con  $\text{Ru/CNTs}$  y  $\text{Ru/MgO}$ , el último también promovido con  $\text{K}$  [180]. Utilizando el catalizador compuesto por  $\text{Ru-LiNH}_2/\text{MgO}$  se ha obtenido la actividad catalítica más alta entre las diferentes composiciones ensayadas, seguido por el catalizador de  $\text{Ru}$  soportado sobre nanotubos de carbono, el catalizador soportado sobre  $\text{MgO}$  promovido con  $\text{K}$  y finalmente  $\text{Ru/MgO}$  no promovido. Además, con el catalizador compuesto por la imida de litio y rutenio se ha llegado a la conversión completa de amoníaco a  $400^\circ\text{C}$  con una concentración de amoníaco de 5 vol. %. Chang *et al.* [182] han probado otro método para preparar catalizadores de  $\text{Ru}$  y  $\text{Ni}$  con las amidas de  $\text{Na}$  y  $\text{K}$  soportados sobre nanoláminas de grafito (GNP), obteniendo conversiones muy elevadas y mejores respecto a la preparación a través de *ball milling*. Además, han podido comparar el dopaje con las amidas  $\text{NaNH}_2$  y  $\text{KNH}_2$  con  $\text{Na}$  y  $\text{K}$  usados como promotores del catalizador

Ru/GNP, obteniendo una conversión más alta del 53 % en el caso de Ru-NaNH<sub>2</sub> y del 34 % en el caso de Ru-KNH<sub>2</sub> a temperaturas tan bajas como 375 °C respecto a Ru/GNP con Na y K. El uso de los promotores Na y K con el catalizador ya había permitido un incremento de la conversión del 9 y 27 %, respectivamente, respecto al catalizador no promovido. En las condiciones de reacción elegidas han llegado a una conversión casi completa (97 %) a 375 °C con Ru-NaNH<sub>2</sub>/GNP. El dopaje de Ni/GNP con amida de Na ha permitido una conversión mayor respecto a KNH<sub>2</sub> (44 vs. 33 % a 375 °C), aunque el catalizador sufre desactivación a temperaturas más bajas.

Un estudio exhaustivo sobre la actividad catalítica de catalizadores compuestos por imidas de litio y nitruros de los metales de transición (NMT) se ha llevado a cabo preparando una serie de catalizadores a partir de los cloruros de los metales de transición y LiNH<sub>2</sub> y una sucesiva nitruración con NH<sub>3</sub> [181]. El rendimiento catalítico ha sido comparado en cuanto a velocidad de descomposición del amoniaco, y se ha podido determinar la superioridad del catalizador Li<sub>2</sub>NH-Fe<sub>2</sub>N respecto a Fe<sub>2</sub>N, Li<sub>2</sub>NH y Fe soportado sobre CNTs. El orden relativo de la actividad catalítica de los metales de transición en su forma Li<sub>2</sub>NH-NMT a 500 °C es: Mn > Co ≈ Fe ≈ Cr > Ni > V > Ti ≈ Cu. En sus formas mezcladas con imida de litio, los nitruros de los metales de transición han presentado una actividad significativamente superior respecto a la forma sin Li<sub>2</sub>NH. En el caso de Co, Ni y Cu los catalizadores han sido comparados con su forma soportada sobre CNTs. Usando el catalizador Li<sub>2</sub>NH-MnN se ha obtenido una actividad superior respecto a Ru/CNTs. Wang *et al.* [305] han preparado un catalizador compuesto por Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub> con el cual han obtenido una conversión 27 % más alta que con un catalizador de Fe<sub>2</sub>N. Cao *et al.* [306] han probado catalizadores compuestos por amidas ternarias de los metales alcalinos K, Rb y Mn preparados con métodos mecanoquímicos. Los resultados han demostrado que Rb<sub>2</sub>[Mn(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] tiene una actividad catalítica superior a K<sub>2</sub>[Mn(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (68 vs. 48 % de conversión a 500 °C con amoniaco diluido, respectivamente), y también respecto al catalizador de referencia Ru/MgO. Los catalizadores con amidas e imidas metálicas como fase activa utilizados para descomponer el amoniaco y sus rendimientos catalíticos se indican en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10 Catalizadores con amidas e imidas metálicas como fase activa utilizados para descomponer el amoniaco y sus rendimientos catalíticos a 1 atm.

Fase activa	wt. %	Soporte	Promotor	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	GHSV h <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Tasa de producción de H <sub>2</sub> mmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>	Ref.
K <sub>2</sub> [Mn(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]				60000		5	500	48				[306]
Li <sub>2</sub> Ca(NH) <sub>2</sub>				7200		100	440	48		120		[321]
Li <sub>2</sub> Mg(NH) <sub>2</sub>				7200		100	440	40		112		[321]
Li <sub>2</sub> NH				60000		5	400	0		150		[180]
Li <sub>2</sub> NH				60000		100	500	26				[181]
Li <sub>2</sub> NH-Co												[181]
Li <sub>2</sub> NH-CrN												[181]
Li <sub>2</sub> NH-Cu												[181]
Li <sub>2</sub> NH-Fe <sub>2</sub> N										50		[181]
Li <sub>2</sub> NH-MnN												[181]
Li <sub>2</sub> NH-Ni												[181]
Li <sub>2</sub> NH-TiN												[181]



Li <sub>2</sub> NH-VN											[181]
Li <sub>2-x</sub> NH <sub>1+x</sub>			7200		100	440	33		120		[321]
LiNH <sub>2</sub>			7200		100	450	91			0.002	[171]
LiNH <sub>2</sub>				13000	10	400	13				[172]
LiNH <sub>2</sub>	50	Activated charcoal	1800		100	475	23				[322]
LiNH <sub>2</sub>	50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800		100	475	60				[322]
LiNH <sub>2</sub>	27	C		13000	10	400	0				[172]
LiNH <sub>2</sub>	50	MgO	1800		100	475	98				[322]
LiNH <sub>2</sub>	50	SiO <sub>2</sub>	1800		100	475	88				[322]
Mn <sub>6</sub> N <sub>5</sub> -CaNH			36000		100	450	20		86		[327]
MnN-KNH <sub>2</sub>	39.1		13500		100	465	21		88	1.2	[325]
MnN-Li <sub>2</sub> NH			20000		100	550	90		75		[326]
MnN-LiNH <sub>2</sub>	49.9		13500		100	465	58		80	2.0	[325]
MnN-NaNH <sub>2</sub>	46.7		13500		100	465	20		89	0.9	[325]
NaNH <sub>2</sub>			7200		100	450	55			0.002	[171]
NaNH <sub>2</sub>			60000		100	500	20				[181]
Ni-KNH <sub>2</sub>	8/20	GNP	15000	12000	10	375	44		63		[182]
Ni-LiNH <sub>2</sub>	27	C		13000	10	400	53				[172]
Ni-NaNH <sub>2</sub>	8/20	GNP	15000	12000	10	375	33		62		[182]
Rb <sub>2</sub> [Mn(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]			60000		5	500	68				[306]
Ru-Ba(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4.4		60000		100	400	20	0.13	73	1.29	[184]
Ru-Ca(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4.6		60000		100	400	8	0.08	77	0.42	[184]
Ru-KNH <sub>2</sub>	0.8/20	GNP	15000	12000	10	375	96		53		[182]
Ru-LiNH <sub>2</sub>	5	MgO	60000		5	400	100		53		[180]
Ru-Mg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5.0		60000		100	400	3	0.02	101	0.14	[184]
Ru-NaNH <sub>2</sub>	0.8/20	GNP	15000	12000	10	375	97		53		[182]

### 2.2.2 CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN

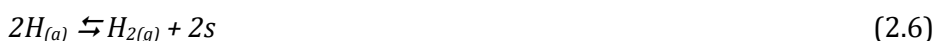
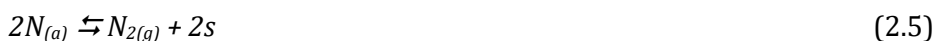
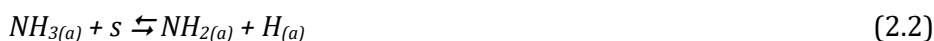
En los últimos años se han realizado un gran número de estudios sobre la cinética de la descomposición del amoníaco utilizando diferentes catalizadores para determinar la expresión de la velocidad de reacción y comprender el mecanismo de descomposición. Las primeras expresiones cinéticas propuestas consideraron que la descomposición del amoníaco seguía un modelo de primer orden [328,329], que en algunos casos hoy en día se ha seguido utilizando [75,131,263,267,287,317]. Otros trabajos han propuesto que la velocidad es una combinación de orden cero y primer orden en función de la temperatura [330,331], mientras que estudios más recientes han demostrado que la reacción es inhibida por la presencia de H<sub>2</sub>, es decir, que la velocidad de reacción depende no sólo de la concentración de amoníaco, sino también de la de hidrógeno [185,332]. La inhibición se manifiesta especialmente a bajas temperaturas, y se ha propuesto que sea debida al hidrógeno que se acumula en la superficie del catalizador [3]. Se han utilizado diferentes métodos para determinar la expresión de la velocidad de reacción, como el enfoque de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que considera parámetros independientes de la cobertura [112,241,333-336], el modelo de Temkin-Pyzhev que considera que la desorción asociativa de nitrógeno es el paso limitante de la velocidad, y que si se puede ignorar la influencia de la reacción inversa, la velocidad de reacción se expresa como una ley de potencias [41,337-339], o el modelo de Tamaru, que considera que según las condiciones de presión y temperatura se aplica un modelo diferente [316,340,341]. El modelo propuesto por Tamaru *et al.* para un catalizador de W [342-344] ha demostrado ser válido por otros tipos de catalizadores, como Pt [345], VN [331], Mo<sub>2</sub>N [291] y TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [341].

Para determinar los parámetros de la expresión de la velocidad se puede aplicar un problema de estimación de parámetros, probando diferentes expresiones cinéticas obtenidas al considerar alternativamente cada paso elemental de la reacción como el



limitante de la velocidad para encontrar el que mejor se ajusta a los resultados experimentales obtenidos en las pruebas catalíticas, considerando todos los demás pasos de la reacción en equilibrio (Aproximación de cuasi-equilibrio) [346].

El mecanismo considerado para la descomposición del amoniaco ocurre siguiendo los pasos opuestos de la síntesis del amoniaco, propuestos por Temkin [347], y empieza con la adsorción del amoniaco en la superficie del catalizador, seguida por las subsecuentes deshidrogenaciones del amoniaco adsorbido, y finalmente los átomos de nitrógeno e hidrógeno se desorben en forma de  $N_2$  y  $H_2$  (Ec. (2.1)-(2.6)):



Donde  $s$  representa un sitio vacío de la superficie del catalizador, el subíndice ( $g$ ) indica la forma de gas y el subíndice ( $a$ ) se refiere a una molécula adsorbida en la superficie.

Los primeros análisis de la cinética de la reacción de descomposición del amoniaco se basaron en el concepto de que en la síntesis del amoniaco la etapa limitante del mecanismo es la ruptura del enlace N-N del nitrógeno, y considerando el principio de micro-reversibilidad en catálisis heterogénea, se propuso la desorción recombinativa de  $N_2$  como el paso limitante de la reacción. Logan y Kemball en 1959 han llevado a cabo un estudio de varios catalizadores, han analizado su velocidad de reacción y la dependencia de ésta con la presión del amoniaco y del hidrógeno, concluyendo que, para todos los catalizadores ensayados, Ni, Co, Rh, Pt, Ru, Re, Fe, VN y W, la etapa de descomposición que determina la velocidad efectivamente es la desorción de nitrógeno de la superficie del catalizador [348]. En realidad, el paso limitante de la reacción puede variar en función de diferentes propiedades del catalizador, como su composición o la geometría de los sitios activos. Para los metales nobles como Ru, Rh, Ir, Pt, Pd o Cu se ha propuesto la ruptura de los enlaces N-H como paso limitante [112], mientras que para los metales como Fe, Co, Ni o Cr parece ser la desorción del nitrógeno [101].

Takahashi y Fujitani [185] han obtenido un resultado diferente: analizando la cinética de dos catalizadores compuestos por Ni o Ru soportados sobre MgO, han concluido que para Ru la desorción del nitrógeno es el paso más lento, siendo que requiere una energía más alta, mientras que para el Ni el paso limitante es la deshidrogenación total del amoniaco. Esto demuestra que el soporte del catalizador también tiene una influencia sobre el mecanismo de la reacción. Usando el mismo metal y variando el soporte, se puede ver un cambio del paso limitante. En el caso del Ni se ha propuesto que la deshidrogenación de  $NH_3$  es el paso determinante de la velocidad de reacción en el caso de los catalizadores soportados con baja energía de enlace de Ni-N, y la desorción de nitrógeno en el caso de alta energía de enlace de Ni-N [201]. Un resultado similar ha sido obtenido por Hansgen *et al.* [349] analizando diferentes metales y han concluido que el paso determinante de la velocidad es la eliminación del segundo hidrógeno (Ec. (2.3)) para superficies con una energía de enlace de

nitrógeno inferior a  $125 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mientras que, para superficies con energías de enlace de nitrógeno más altas, la eliminación del primer y segundo átomo de hidrógeno (Ec. (2.2) y (2.3)), y la desorción de nitrógeno (Ec. (2.5)) son cinéticamente significativas. Estos autores han creado un método para predecir qué tipo de catalizador bimetalico puede tener una actividad catalítica alta a través del análisis de la energía de enlace del nitrógeno en la superficie, y han probado un gran número de composiciones de Pt enlazado con Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, obteniendo la energía más parecida al óptimo (la energía de Ru) con catalizadores Pt–Ni–Pt(111), Fe–Pt–Pt(111) y Co–Pt–Pt(111) [350].

Duan *et al.* [351] han determinado una relación lineal entre la energía de activación de la reacción de recombinación de N y la energía de adsorción de N en las superficies, conocida como la relación Brønsted-Evans-Polanyi, usando catalizadores de Fe, Co, Ni y Cu. La energía de activación calculada siguió el orden  $\text{Fe} > \text{Co} \approx \text{Ni} > \text{Cu}$ . Aplicando el método diseñado también a los catalizadores bimetalicos Ni–Ru, Ni–Pt y Ni–WC, que tienen una energía de enlace del nitrógeno similar, Hansgen *et al.* [352] han concluido que no se puede considerar sólo este factor como determinante para evaluar la actividad catalítica, siendo que las tres composiciones tienen una actividad diferente. Zhong *et al.* [353] han comparado la energía del enlace de los catalizadores monometalicos Ni y Pt con sus formas bimetalicas, obteniendo una reducción de la energía de activación para la forma bimetalica Pt–Ni–Pt(111) del catalizador. Zheng *et al.* [183] también han considerado la energía de enlace de N, comparando las formas nitruro y carburo del molibdeno, y han concluido que aunque la energía de enlace de N es más fuerte sobre MoN que sobre Mo<sub>2</sub>C, el primero es más activo debido a un mayor número de sitios activos.

Uno de los primeros estudios experimentales de la cinética de la reacción de descomposición se ha llevado a cabo en 1941 y se ha concentrado en el catalizador de Fe promovido con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O, comparando su comportamiento con un catalizador promovido solo con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y con un catalizador de Fe sin promotores [354]. La velocidad de reacción del primer catalizador ha mostrado un comportamiento lineal respecto a la temperatura, y se ha propuesto que depende de la presión del amoníaco y del hidrógeno, y que el paso limitante en todo el rango de temperaturas es la desorción del nitrógeno (Ec. (2.5)). Al contrario, para los otros dos catalizadores la velocidad de reacción muestra una dependencia con la temperatura, y según las condiciones de reacción varía también el paso limitante, desde la desorción del nitrógeno a una de las dos últimas deshidrogenaciones (Ec. (2.3) y (2.4)). Usando un catalizador de Fe promovido con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub>, Takezawa y Toyoshima [355,356] también han determinado un cambio del paso determinante de la velocidad de descomposición del amoníaco con el aumento de la temperatura de reacción, desde la desorción del nitrógeno hasta la deshidrogenación de NH<sub>2</sub> en la superficie del catalizador.

Llevando a cabo experimentos con otros catalizadores a bajas presiones hasta ultra-vacío se ha observado el mismo comportamiento, es decir, se ha podido demostrar que el paso limitante de la reacción puede variar, no solo según el tipo de catalizador y fase activa, sino también cambiando la temperatura de reacción [14,15]. También la energía de activación puede variar en los diferentes rangos de temperatura de reacción, como en el caso de los metales Pt, Ni, Rh, Ta y W [14,15]. Por ejemplo, con un catalizador de Fe se ha determinado una variación de la energía de activación aparente desde un valor de  $188 \text{ kJ mol}^{-1}$  a temperaturas de hasta aproximadamente  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ , a  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  por encima de  $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

mientras que alrededor de 580 °C la velocidad de reacción se vuelve prácticamente independiente de la temperatura [357]. Kunsman en 1928 ya había podido determinar el cambio de energía de activación según el rango de temperatura para los catalizadores Ni, Mo, W y Fe [358,359]. Usando una expresión similar a la de Temkin-Pyzhev, Lamb *et al.* [173] han determinado para un catalizador de Ru soportado sobre alúmina promovido con LiOH una energía de activación aparente de 83 kJ mol<sup>-1</sup> hasta los 475 °C y de 77 kJ mol<sup>-1</sup> para temperaturas superiores. También los exponentes de las concentraciones de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub> varían en los dos rangos de temperatura, lo que se debe muy probablemente a una combinación de factores, entre los cuales se encuentra el efecto de inhibición del H<sub>2</sub> que puede variar según la temperatura, y que diferentes intermediarios de reacción dominan la superficie a diferentes temperaturas. Tsai y Weinberg [329] reportan un cambio en el paso limitante de la reacción y de la energía de activación también para un catalizador de Ru(001), y McCabe [330] reporta un cambio del paso limitante de la reacción desde la desorción del nitrógeno a la adsorción de NH<sub>3</sub> en la superficie a altas temperaturas (mayores de 727 °C) con un catalizador de Ni. Igualmente, Rasim *et al.* [360] han visto que usando un catalizador de Pt y uno bimetalico de Pt-Au a baja temperatura y alta presión de amoníaco, la velocidad de descomposición del amoníaco tiene una dependencia de orden cero de la presión de amoníaco mientras que a alta temperatura la velocidad de descomposición se vuelve casi independiente de la temperatura. El catalizador bimetalico ha demostrado un potencial superior para descomponer amoníaco.

Richardson *et al.* [187] a través de ensayos hechos con un catalizador de Pt soportado sobre alúmina han podido confirmar el mecanismo propuesto anteriormente por Vajo *et al.* [361], que afirmaba que para altas temperaturas y/o bajas presiones, el paso determinante de la velocidad es la disociación del primer enlace N-H, mientras que, a bajas temperaturas y altas presiones, la velocidad de desorción de nitrógeno es el paso limitante, y la velocidad de reacción no depende de la concentración de amoníaco. En cambio, Egawa *et al.* [362] han visto el comportamiento opuesto con el Ru: a bajas temperaturas la velocidad de reacción sigue el mecanismo Temkin-Pyzhev y la ruptura del enlace N-H es el paso determinante de reacción, mientras que a alta temperatura la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de amoníaco e independiente de las concentraciones de los productos, siendo el paso limitante la desorción del nitrógeno. Al contrario, Choudhary *et al.* [16], usando un catalizador de Ir(100) en un rango de presiones desde ultravacío hasta 1.5 Torr, han encontrado una energía de activación constante y que el paso limitante de la reacción es la desorción del nitrógeno para todas las temperaturas empleadas. Huang *et al.* [363] han encontrado un resultado diferente usando el mismo catalizador: las rupturas de los primeros dos enlaces N-H (Ec. (2.2) y (2.3)) necesitan una energía similar y son los pasos determinantes de la reacción, mientras que la desorción del amoníaco tiene una barrera energética inferior a las deshidrogenaciones.

Analizando la cinética de la reacción sobre el catalizador Ru/CNTs con diferentes tamaños de partículas de Ru, Zhou *et al.* [364] han visto que aunque en todos los casos la recombinación del nitrógeno es el paso determinante de la reacción, la energía de activación aparente cambia con el tamaño de partícula. Usando un catalizador de Ru soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zheng *et al.* [164] han encontrado una relación lineal entre la energía de activación aparente y el tamaño medio de las partículas de Ru, con una energía de activación mayor con tamaños pequeños de partículas.

Considerando que la deshidrogenación de  $\text{NH}_3$  y la desorción de  $\text{N}_2$  sean ambas las reacciones determinantes del mecanismo de la descomposición del amoníaco, Henpraserttae *et al.* [223] han propuesto que aumentando el número de sitios activos de un catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y su basicidad, se promueve la deshidrogenación de  $\text{NH}_3$ . Al mismo tiempo, una elevada dispersión de Ni permite un mayor número de sitios activos y disminuye la distancia entre ellos, incrementado la posibilidad que el nitrógeno adsorbido se recombine y forme  $\text{N}_2$  gas.

Chellappa *et al.* [316] han determinado para un catalizador de Pt-Ni suportado sobre alúmina que a altas temperaturas ( $> 520\text{ }^\circ\text{C}$ ) la velocidad de reacción se puede expresar usando una ecuación de primer orden, y que a estas condiciones no hay inhibición por parte del hidrógeno. Usando un catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [365] se ha llegado al mismo resultado: el efecto de inhibición del hidrógeno sobre la velocidad de reacción cambia según el rango de temperatura. Usando un catalizador de Pt, Tsai *et al.* [366] han visto que la inhibición por parte del hidrógeno depende de la temperatura, y también de la presión. Comparando la cinética de reacción de catalizadores Fe y Pt, Löffler y Schmidt han visto que la inhibición del hidrógeno es fuerte para el Pt [367], mientras que para el Fe la inhibición se observa solo a bajas temperaturas y altas presiones [368]. Para un catalizador de Ru y ceria suportado sobre  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  la velocidad de descomposición es de primer orden en el amoníaco y el hidrógeno tiene un efecto inhibitorio despreciable sobre la velocidad de descomposición por debajo de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  [369].

El objetivo del estudio de la cinética de la reacción varía mucho de un trabajo a otro. En muchos casos, el objetivo ha sido entender el mecanismo de la reacción para encontrar catalizadores con una actividad catalítica elevada, mientras que en otros casos el objetivo ha sido encontrar y entender diferencias entre distintos catalizadores ensayados. Wang *et al.* [347] han examinado los comportamientos de Fe, Co y el catalizador bimetálico Fe-Co, determinando que estos tres metales difieren intrínsecamente: para el Fe la adsorción de amoníaco ha demostrado ser el paso limitante de la reacción, mientras que para el cobalto tanto la ruptura del enlace N-H como la desorción de  $\text{N}_2$  son lentas. Para el Co-Fe la desorción del nitrógeno de la superficie del catalizador se ha determinado como paso limitante. Prasad *et al.* [167] han analizado la cinética de la reacción sobre un catalizador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando diferentes modelos, y han concluido que es muy posible que no haya una sola etapa limitante, sino que tanto la adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  como algunas reacciones de deshidrogenación de  $\text{NH}_x$  sean reacciones cinéticamente significativas a la vez. Usando el mismo catalizador,  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , han simulado el comportamiento en reacción usando un modelo que considera que según las diferentes condiciones de reacción los pasos limitantes pueden ser la deshidrogenación de  $\text{NH}_2$  (Ec. (2.3)) o la desorción de  $\text{N}_2$  (Ec. (2.5)), obteniendo un buen ajuste con los datos experimentales [168,370]. Para un catalizador  $\text{Ru}/\text{C}$  se ha observado una dependencia cercana de primer orden de la concentración de  $\text{NH}_3$  y una fuerte inhibición de  $\text{H}_2$  [371]. El modelo que se ha ajustado en mejor manera a la cinética de la reacción en este caso propone que tanto la escisión del enlace  $\text{NH}_2\text{-H}$  como la desorción de nitrógeno son los pasos más lentos, que la ruptura del enlace  $\text{NH}_2\text{-H}$  es reversible y que los átomos de nitrógeno son el intermedio de reacción más abundante. Observando la cinética de la reacción sobre Ru, Mortensen *et al.* [372] proponen que en el mecanismo se tiene que considerar la difusión del  $\text{NH}_3$  adsorbido y la difusión de los productos de reacción de los sitios activos, y que es éste el paso que determina la velocidad de reacción.

El análisis de la cinética de la reacción y la estimación de la energía de activación de los catalizadores permite también comparar su posible actividad catalítica y prever la formulación que conllevaría a un rendimiento superior en la conversión del amoníaco. Por ejemplo, analizando la cinética de la reacción de descomposición sobre diferentes caras expuestas de Rh, Pt y Pd, Novell-Leruth *et al.* [373] han determinado que la primera deshidrogenación (Ec. (2.2)) es el paso determinante de la velocidad sobre Pt(100) y Pd(100), mientras que sobre Rh(100) la deshidrogenación del  $\text{NH}_3$  es relativamente rápida y la deshidrogenación de NH (Ec. (2.4)) limita la velocidad de reacción. A partir del análisis de la energía de activación se ha propuesto que el Rh es el catalizador más eficaz entre los tres elementos considerados por presentar la energía de activación más baja. Stolbov y Rahman [374] han analizado la cinética de la reacción de descomposición sobre las superficies Ni(111) y Pd(111), comparando la barrera energética de la primera deshidrogenación con la energía de adsorción de  $\text{NH}_3$  y han obtenido que la barrera de disociación de  $\text{NH}_3$  sobre Pd es mucho más alta que la energía de adsorción de  $\text{NH}_3$  y mucho más alta que la energía de reacción del Ni. Esto sugiere que la disociación del amoníaco es el paso limitante para la descomposición sobre Pd, y también explica por qué la velocidad de la reacción es más alta en catalizadores de Ni respecto a los de Pd. Guo y Vlachos [375] han comparado la cinética de la reacción de catalizadores Ni, Pt y sistemas bimetálicos Ni y Pt, obteniendo que el Ni-Pt debería ser un catalizador más activo en la deshidrogenación que las superficies de Pt y Ni debido a una barrera energética de disociación del amoníaco inferior. Los pasos que han demostrado ser cinéticamente significativos debido a sus barreras energéticas para los catalizadores analizados son la desorción de  $\text{N}_2$  y la eliminación del primer hidrógeno del  $\text{NH}_3$ . A través del análisis de la cinética de reacción utilizando varios catalizadores monometálicos de Ni y Pt y catalizadores bimetálicos de Ni-Pt y Fe-Pt, Wu *et al.* [376] han obtenido que, entre los catalizadores analizados, los bimetálicos son buenos candidatos en relación a la actividad catalítica. Shustorovich y Bell [377] han encontrado que para los catalizadores Pt, Ru, Fe y Re la energía de activación más grande corresponde a la desorción recombinativa de nitrógeno, por esta razón suponen que este paso sea el determinante de la velocidad para la descomposición del amoníaco, y que el Pt sea el catalizador más eficiente, seguido por Ru, Fe y por último Re.

El catalizador bimetálico Pd-Cu ha mostrado una actividad catalítica superior respecto a los correspondientes catalizadores monometálicos [378]. El valor de la energía de activación aparente total calculado para Cu es muy elevado,  $317 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pero tiene una buena actividad en su forma bimetálica. Mianowski *et al.* [379] han comparado un catalizador bimetálico de Pd-Ni con sus formas monometálicas solas o soportadas sobre  $\text{SiO}_2$ , obteniendo la energía de activación aparente más baja con el catalizador bimetálico.

En algunos casos los resultados del análisis de la cinética han sido confirmados experimentalmente. Por ejemplo, Srifa *et al.* [296] han determinado que usando catalizadores bimetálicos formados por Mo combinado con Co, Ni y Fe en sus formas de nitruros, la expresión de la velocidad de reacción no depende de la concentración de  $\text{N}_2$ , pero sí de la de  $\text{H}_2$ , y que con los catalizadores bimetálicos utilizados el efecto de inhibición de la reacción por parte del hidrógeno disminuye respecto al catalizador compuesto sólo por molibdeno, lo que explica su actividad catalítica superior. Un estudio cinético de la descomposición usando un catalizador de  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  ha concluido que el paso determinante del mecanismo en este caso es la segunda deshidrogenación (Ec. (2.3)) y que el catalizador tiene una energía



de activación más alta respecto a los catalizadores de Ru o de V, confirmando su inferior actividad catalítica [380].

Okura *et al.* [200] han determinado que, para catalizadores de Ni soportado sobre óxidos de tierras raras (Y, La, Ce, Sm, Gd) y Al, lo que gobierna la actividad catalítica es probablemente la inhibición del hidrógeno, siendo que han obtenido una conversión de amoníaco mayor en los catalizadores que son afectados en menor medida por la presencia de hidrógeno: Y y Gd, mientras que para CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la inhibición es mayor. Un resultado similar ha sido obtenido por Okura *et al.* [203], que han comparado la influencia de la presión parcial del hidrógeno sobre la velocidad de reacción, obteniendo que el catalizador que presenta los mejores resultados entre los de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con tierras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd), es decir el modificado con La, es el que es inhibido en menor manera por la presencia de H<sub>2</sub>. Zhang *et al.* [197] han comparado Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sugieren que la mejor actividad catalítica obtenida añadiendo La al soporte es debida a su capacidad de desestabilizar los intermedios de reacción sobre los sitios activos, y consecuentemente facilitando su desorción a la fase gaseosa. Sayas *et al.* [17] han visto que utilizando un catalizador de Ru/CaO promovido o no con K, el K permite una disminución del efecto de inhibición del H<sub>2</sub> sobre el catalizador respecto al catalizador no promovido.

La catálisis usando las amidas o imidas de metales de transición siguen un mecanismo de reacción diferente, en el cual participa el grupo funcional (-NH<sub>2</sub> o -NH) [381]. Por ejemplo, con un catalizador MnN-Li<sub>2</sub>NH, la desorción de N<sub>2</sub>, que ha sido determinado como el paso limitante más comúnmente para nitruros o metales de transición, parece ser rápida, mientras que la desorción de H<sub>2</sub>, por el contrario, es cinéticamente lenta [326].

En la Tabla 2.11 se presentan los catalizadores usados para estudiar la cinética de la descomposición del amoníaco, el paso limitante de la reacción considerado y sus rangos de energía de activación aparente. No se ha obtenido un paso limitante unívoco para la mayoría de los catalizadores, demostrando que el mecanismo de la reacción no depende sólo de la composición del catalizador, sino de muchos otros factores, como el método de síntesis, el contenido de metal o las condiciones de reacción. Los valores de energía de activación aparente estimados para los catalizadores bimetalicos son generalmente más bajos respecto a los monometalicos, como en el caso de Ni-Pt y Ni-Pd, que son los catalizadores para los cuales se han obtenido los valores más bajos. Los rangos más altos de la energía de activación aparente se han obtenido para catalizadores de Fe, Cu o Mo<sub>2</sub>N, que a su vez son los que muestran una actividad catalítica menor.

Tabla 2.11 Catalizadores usados para estudiar la cinética de la descomposición del amoníaco, el paso limitante del mecanismo y sus rangos de energía de activación aparente. El paso limitante de la reacción se refiere a las etapas descritas en las Ec. (2.1) a (2.6).

Fase activa	Soporte	Promotor	Paso limitante de la reacción	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	Referencia
Pt			2, 2-4, 3, 4, 5	69-247	[14,112,345,348-350,353,360,361,366,368,373,375-377,382]
Ta				59	[15]
Rh			2, 2-4, 4, 5	88-238	[15,112,348,373,383]
Ni			2, 5	70-286	[15,201,216,330,348,349,351,353,359,374-376,379,384-391]
W			4, 5	87-300	[15,343,348,359,392,393]
Ir			2, 3, 2-4, 5	64-131	[16,112,363,394,395]
Ru	CaO			96	[17]

2.2 Descomposición térmica del amoníaco

Ru	CaO	K		75	[17]
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2, 3, 2-4, 4, 5	92-130	[18,101,164,167,168,340,371,396]
Co	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5		[99]
Cu	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5		[99]
Fe	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5		[99]
Ni	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5		[99]
Ru	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5		[99]
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N			5	70	[99,296]
Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5		[101]
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4		[101]
Ir	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4		[101]
Pb	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[101]
Se	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[101]
Te	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[101]
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2, 4, 5		[101,187]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2-4, 5	88-96	[101,197,200,201,203,222,340,365]
Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2-4, 5		[101,340]
Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5	212	[101,354]
Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4	132	[101,396]
Rh	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4	126	[101,396]
Pd			2, 2-4, 4	37-130	[112,373,374,378,394]
Ni	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5	98	[197]
Ni	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[200]
Ni	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[200]
Ni	CeO <sub>2</sub>				[200,201]
Ni	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[200,201]
Ni	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[200,201]
Ni	ZrO <sub>2</sub>				[201]
Ni	MgO		2-4, 3	144	[185,201]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm			[203]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y			[203]
Ni	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2, 5	86	[222]
Mo <sub>2</sub> C			5	89	[183]
Mo <sub>2</sub> N			5	97-251	[183,295,296,397]
ZnON			5	187	[265]
Fe		Al, Ca	5	167	[241]
Fe		Al, Ca, K	5	93-146	[241,248-250,266]
Fe <sub>4</sub> N				143	[245]
Fe			1, 2, 3 o 4, 5	68-275	[245,270,347,348,350,351,354,357,368,377,384,398]
Fe		Al, Ca, K, Si	5		[247]
Co			4, 5	111-180	[270,347,348,350,351]
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N			5	73-89	[295,296]
Ni <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N				84	[296]
Co-Mo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5	106	[312]
Ni-Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5	47	[316]
Li <sub>2</sub> NH-Fe <sub>2</sub> - <sub>4</sub> N					[323]
Li <sub>2</sub> NH-MnN			6	75	[323,326]
Mn					[324]
Ru			5	91-209	[329,348,362,372,377,399,400]
Fe		Ca, K			[267]
Fe		K			[267]
VN			5	135-209	[331,348,401]
Ru	MgO		5	124	[185]
Fe-Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2-4		[340]



TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>			5	215	[341]
Co-Fe			5		[347]
Re			5	137-259	[348,377,402]
Cr-Pt					[349]
Mn-Pt					[349]
Pt-Mn					[349]
Pt-Ti					[349]
Pt-V					[349]
Ti-Pt					[349]
V-Pt					[349]
Co-Pt					[349,350,376]
Fe-Pt					[349,350,376]
Ni-Pt			2, 5	42	[349,352,353,375,376]
Cu-Pt					[350]
Cu			2, 4	87-317	[350,378,403,404]
Ni-Ru					[352]
Ni-WC					[352]
Fe		Al	3 o 4, 5		[354]
Fe		Al, K	5	183-191	[354,358,405]
Fe		Al, K, Si	3, 5		[356]
Fe		Al, Sn			[358]
Mo					[359]
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiOH		77-83	[173]
Pt-Au			2	93	[360]
Ru	CNTs		5	82	[364]
Ru	CeO <sub>2</sub> -YZ		5	67	[369]
Ru	C			88	[371]
Cu-Pd			4	96-275	[378]
Ni	SiO <sub>2</sub>			81	[379]
Ni-Pd				59	[379]
Pd	SiO <sub>2</sub>			92	[379]
Mo <sub>3</sub> N <sub>2</sub>			3	172	[380]
NaNH <sub>2</sub>			4, 6		[381]
GaN					[406]
Ir	AC				[407]
Ru	AC				[407]

### 2.2.3 SISTEMAS ESTRUCTURADOS

Dado que los reactores de lecho fijo con catalizadores en polvo no son adecuados para la aplicación práctica [338,408], se han desarrollado diferentes reactores estructurados para la descomposición de amoníaco; en particular, reactores estructurados con canales (*honeycomb*) y microrreactores [6,7]. En la Tabla 2.12 se presentan los tipos de sistemas estructurados descritos en la literatura para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de amoníaco, con los catalizadores usados, las condiciones de reacción y la conversión del amoníaco o producción de hidrógeno obtenida. También se incluye la energía de activación aparente del catalizador en los casos en los que se ha determinado.

Tabla 2.12 Catalizadores estructurados utilizados para descomponer el amoníaco y sus rendimientos catalíticos.

Catalizador estructurado	Catalizador	Presión bar	Volumen reactor mL	Caudal total mL min <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión % mol H <sub>2</sub> mol <sub>met</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	Ref.
--------------------------	-------------	-------------	--------------------	-----------------------------------	---------------------------	------	--	-------------------------------------	------

## 2.2 Descomposición térmica del amoníaco

Monolito de cordierita recubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15wt%Ni	1		100	100	500	20		153	[8]
Reactor de SiN <sub>x</sub>	Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.12	6	100	600	12			[47]
Monolito de cordierita recubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5wt%Ru	1		100	100	500	45		104	[332]
Microcanales de acero inoxidable	4.7 wt%Ni-0.1wt%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.36	50	100	700	99		205	[9], [328]
Monolito de SiCN	Ru	1		2	100	600	80			[409]
Microrreactor con pilares recubiertos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5wt%Ru	1	0.25	145	100	525	51			[410]
Microcanales recubiertos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5wt%Ru	1	0.35	145	100	525	75			[410]
Microcanales recubiertos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5wt%Ru-0.8wt%K	1	0.35	145	100	525	88			[410]
Monolito de SiC recubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8wt%Ru	1	0.55	5	100	500	99			[411]
Placa de silicio recubierta con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3wt%Ru	1	0.002		50	575		2.5		[412]
Placa de silicio recubierta con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0wt%Fe	1	0.002		50	575		2.1		[412]
Placa de silicio recubierta con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4wt%Co	1	0.002		50	575		11.4		[412]
Placa de silicio recubierta con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9wt%Pd	1	0.002		50	575		6.4		[412]
Placa de silicio recubierta con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9wt%Ru-Ba	1	0.002							[412]
Placa de silicio recubierta con grafito	10wt%Ru	1	0.004							[413]
Placa de silicio recubierta con grafito	8.8wt%Ru-12wt%Ba	1	0.004							[413]
Placa de silicio recubierta con grafito	7.2wt%Ru-28.3wt%Cs	1	0.004							[413]
Monolito de cordierita recubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18wt%Ru									[414]
Monolito de cordierita recubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26wt%Ru/CNFs									[414]
Monolito de cordierita recubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30wt%Ru/N-CNFs									[414]
Monolito de TiO <sub>2</sub> recubierto con Ca-montmorillonita	8wt%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15wt%MnO <sub>2</sub>	1			1	860	97			[415]
Monolito de TiO <sub>2</sub> recubierto con Na-montmorillonita	5wt%MnO <sub>2</sub>	1			1	750	88			[415]
Microfibras de acero inoxidable	10wt%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.5	15	100	500	56			[416]
Microfibras de Ni	10wt%Ni-10wt%Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.5	145	100	600	99			[417]
Microfibras de Ni	10wt%Ni-10wt%La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.5	145	100	600	93			[417]
Microfibras de Ni	10wt%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.5	145	100	600	83			[417]
Microcanales de acero inoxidable	8.5 wt%Ru-Cs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.36	100	100	500	99		117	[418], [419]

### 2.2.3.1 TIPOS DE REACTORES ESTRUCTURADOS

En algunos microrreactores la reacción de descomposición de amoníaco se ha acoplado con reacciones exotérmicas, tal y como se ha discutido en el apartado 2.1.1 con el fin de generar el calor necesario para el proceso y conseguir un régimen autotérmico o próximo a él. En esta dirección ha ido el trabajo de Arana *et al.* [47], que han diseñado un reactor compuesto por 4 tubos de SiN<sub>x</sub> de 2 μm de espesor repletos de un catalizador Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y han acoplado la reacción de descomposición del amoníaco con la combustión de butano. Utilizando una potencia de 1 W han podido llegar a una temperatura de ~600 °C y una conversión de amoníaco del 12 % a presión atmosférica. Concluyen que se podría aumentar la eficiencia

alrededor del 60 % aplicando vacío. Chen y Yan [42] han diseñado un microrreactor de platos paralelos con paredes conductoras con un espesor de 0.3 mm, y canales de 0.3 mm recubiertos de un catalizador de rutenio y han modelado sus resultados catalíticos acoplando la reacción de descomposición con la combustión de metano, sin confirmar experimentalmente los resultados obtenidos. Kaisare *et al.* [48] han creado un modelo para un reactor catalítico similar, de placas paralelas con combustión catalítica de propano y canales de descomposición de amoníaco con un catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Han analizado otra geometría en la que la corriente de NH<sub>3</sub> y la de propano y aire no son paralelas y las reacciones se desarrollan en canales perpendiculares [49]. También Deshmukh y Vlachos [50] han considerado la combustión del propano como reacción exotérmica en canales paralelos a la descomposición del amoníaco en un microrreactor con canales de 150 μm de ancho con paredes de 300 μm y un catalizador de Ru. Han creado además un modelo para representar el reactor diseñado y lo han utilizado para estudiar la mejor estrategia para acoplar térmicamente las dos reacciones [420]. En un microrreactor autotérmico de placas paralelas de acero, Engelbrecht *et al.* [43] y Chiuta *et al.* [44] han acoplado la descomposición con la oxidación del amoníaco, utilizando para la descomposición un catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Otro tipo de microrreactor investigado para la descomposición de amoníaco es el que contiene pilares distribuidos geoméricamente y recubiertos con catalizador. Un soporte cerámico de SiCN impreso en 3D con 139 pilares (Figura 2.6) se ha impregnado con Ru y ensayado para la reacción, obteniendo una conversión de amoníaco del 80 % a 600 °C [409]. Después de una exposición prolongada del reactor al amoníaco durante 48 horas a temperaturas de hasta 1000 °C, el reactor mantuvo la integridad y funcionalidad.

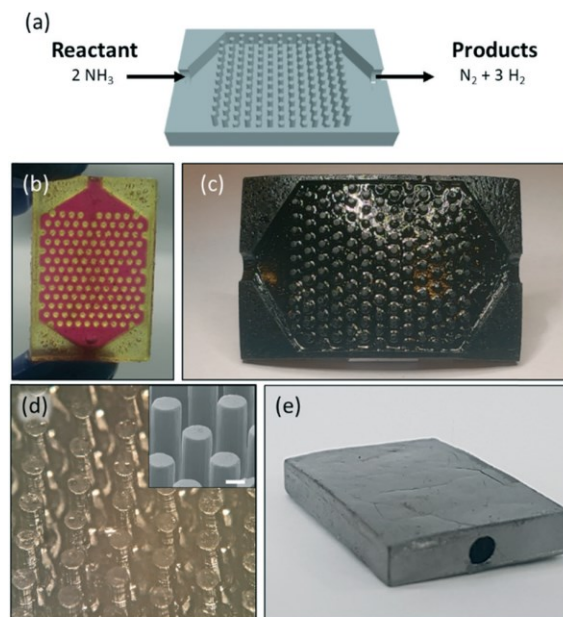


Figura 2.6 Microrreactor catalítico utilizado por Gyak et al. [409].

Ganley *et al.* [410,421] han desarrollado un microrreactor con pilares similar compuesto por alúmina impregnado con Ru y han comparado su actividad con varios tipos de microrreactores con microcanales paralelos con distintas geometrías. Los mejores resultados de conversión se han obtenido con un reactor de microcanales de 140 μm de ancho (75 % de conversión a 525 °C respecto a 51 % en las mismas condiciones con el

reactor con pilares), y promoviendo con potasio el Ru la conversión ha aumentado un 13 % a 525 °C respecto a la estructura con el catalizador no promovido.

Los reactores de microcanales en general han demostrado muy buenos resultados. Christian *et al.* [411] han preparado un microrreactor cerámico compuesto de carburo de silicio poroso con microcanales impregnados con Ru, con poros de tres dimensiones diferentes, obteniendo los mejores resultados catalítico con los poros de diámetro inferior, 0.75  $\mu\text{m}$ , y una conversión completa a 500 °C. Otro tipo de reactor de microcanales ha sido diseñado por Chiuta *et al.* [9] compuesto por acero inoxidable y con un catalizador bimetálico Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado en sus canales de 450  $\mu\text{m}$  de ancho. El reactor ha demostrado una buena actividad y estabilidad en una prueba de 150 horas. Utilizando el mismo microrreactor y un catalizador Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con Cs han obtenido la conversión completa a 200 °C menos que utilizando Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y una buena estabilidad en el tiempo [418].

Dillon *et al.* [422] han determinado mediante espectroscopia infrarroja que una placa de silicio sin catalizador es activa en la descomposición del amoníaco. Sørensen *et al.* [412] han depositado alúmina sobre una placa de silicio e impregnado diferentes metales, obteniendo la siguiente actividad catalítica en la descomposición del amoníaco:  $\text{Co} > \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Fe}$  a 575 °C. Añadiendo Ba como promotor de Ru han visto un incremento de la producción de  $\text{H}_2$  a temperaturas inferiores a 500 °C. Sørensen *et al.* [413] han utilizado un catalizador de Ru sin promotor o promovido con Ba y Cs en un microrreactor de grafito, y han obtenido una actividad catalítica superior en el caso de Ru promovido con Ba respecto al catalizador promovido con Cs y sin promotores.

Los microcanales de los reactores estructurados pueden tener forma de nido de abeja, como los reactores ensayados por Plana *et al.* [8], que han depositado un catalizador de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las paredes de un monolito de cordierita, obteniendo una conversión del amoníaco mayor respecto a un catalizador con la misma composición en forma de polvo en un reactor de lecho fijo, aun si hay que tener en cuenta que el contenido de Ni del catalizador en polvo en peso es alrededor de 4.5 veces menor que el catalizador estructurado. Han ensayado también el monolito con el catalizador depositado en sus paredes después de haberlo machacado y han visto que el reactor estructurado presenta una mayor actividad, probablemente por una distribución del flujo de reactivo más uniforme [423]. Armenise *et al.* [332] han preparado un monolito de cordierita depositando en sus paredes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sucesivamente Ru, utilizando diferentes precursores, obteniendo una conversión del 45 % a 500 °C. Comparando la conversión de amoníaco con la obtenida en el trabajo descrito anteriormente [8] con el monolito preparado utilizando el mismo método con Ni, han obtenido una conversión superior con Ru respecto a Ni, y que el mejor resultado se ha obtenido con la muestra con partículas de Ru de tamaño mayor entre las tres ensayadas: 3.5 nm. Armenise *et al.* [414] han depositado en las paredes de un monolito de cordierita una capa de alúmina sobre la cual han impregnado níquel, y a través de un tratamiento con carbono y temperatura han desarrollado fibras de carbono en sus paredes. Con un sucesivo tratamiento han dopado las nanofibras de carbono con nitrógeno. En el trabajo se presentan los resultados catalíticos de las diferentes fases de preparación del monolito en su forma machacada e impregnada con la misma cantidad de Ru (0.1 wt. %). El orden de conversión de amoníaco obtenida indica que el dopaje con nitrógeno es efectivo para obtener una actividad superior respecto al monolito con CNFs sin dopar machacado e impregnado con

Ru, y que el monolito solo con alúmina utilizado como soporte para Ru presenta una actividad intermedia entre las otras dos configuraciones. En cuanto a TOF el orden es diferente, el monolito sin nanofibras de carbono presenta el TOF más alto a 377 °C.

Otro tipo de monolito con canales de nido de abeja ha sido ensayado por Ismagilov *et al.* [415], quienes han depositado  $\text{MnO}_2$  sobre las paredes de monolitos de  $\text{TiO}_2$  con montmorillonita de Ca o Na como aglutinante, y han obtenido una alta actividad inicial, pero pierden su actividad en el rango de temperatura de 800–900 °C debido a una fuerte interacción con el material de soporte. Añadiendo óxido de hierro al  $\text{MnO}_2$  han visto que la estabilidad y el rendimiento catalítico mejoran considerablemente.

Liu *et al.* [416] han preparado microfibras de acero inoxidable con alúmina en sus poros, y han impregnado el soporte con níquel, obteniendo la conversión de amoníaco completa a 650 °C con una velocidad de contacto elevada. Con la misma técnica han sido preparadas unas microfibras de níquel que soportan un catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [417], que ha sido promovido con Ce o con La. Las microfibras con el catalizador promovido con Ce han presentado la actividad catalítica más alta, y los dos catalizadores promovidos han presentado una actividad superior respecto a las microfibras con el catalizador no promovido. Wang *et al.* [424] han diseñado un reactor de 50  $\text{cm}^3$  que utiliza las microfibras de níquel con el catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con  $\text{CeO}_2$  para descomponer el amoníaco, obteniendo una conversión completa a 550 °C y estable en un ensayo de 300 horas.

Finalmente, Zou *et al.* [425] han propuesto una estructura cilíndrica compuesta por  $\text{MgO}$ , a la cual se añaden pequeñas cantidades de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , carbón activado y grafito, impregnada con Ni para la descomposición del amoníaco.

### 2.2.3.2 MODELIZACIÓN

Un modelo de reactor químico es una herramienta adecuada para comprender mejor la relación entre las propiedades catalíticas y los parámetros geométricos de una estructura, y también para predecir el comportamiento catalítico en diferentes condiciones [426]. Se ha desarrollado un gran número de modelos matemáticos para describir reacciones químicas en reactores monolíticos; dependiendo de la situación, se puede elegir un modelo 1D, 2D o 3D. Un modelo también se puede clasificar como *washcoat* (solo proporciona información dentro de la capa catalítica), de canal (donde un canal representa todo el reactor) o un modelo a escala del reactor [427]. La elección de la escala del modelo depende del propósito de la aplicación y de la complejidad del modelo. En la literatura, se han desarrollado pocos modelos matemáticos para la descomposición de amoníaco utilizando monolitos catalíticos o estructuras de microcanales y van desde modelos 1D a 3D a diferentes escalas.

Deshmukh *et al.* [335] han modelizado el microrreactor con pilares propuesto por Ganley *et al.* [421] usando un modelo 2D después de haber averiguado su validez en cuanto representación de la conversión y de la caída de presión en el microrreactor. Después de un análisis previo de la cinética de la reacción, donde han obtenido que la primera y segunda dehidrogenación del amoníaco son pasos importantes que determinan la velocidad de la reacción, han probado diferentes tipos de modelos, obteniendo que el que más se acercó al comportamiento real del reactor fue considerando el flujo como pistón. Chen *et al.* [428] también han creado un modelo para un reactor con pilares que utiliza el catalizador  $\text{Ni-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , obteniendo que la geometría del reactor es muy importante, y han optimizado el

reactor y las condiciones de reacción. Molaeimanesh y Davarani [429] han diseñado un modelo 2D para analizar el comportamiento de varios tipos de microrreactores: tres tipos de reactores de microfibras con diferentes orientaciones de las fibras y dos reactores con pilares de formas diferentes (circular y cuadrada), obteniendo la actividad más alta con los reactores de microfibra.

Armenise *et al.* [333] usando el enfoque de Langmuir-Hinshelwood han analizado la cinética del monolito de cordierita con el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado en sus paredes descrito anteriormente [8] después de haberlo machacado y tamizado para obtener partículas con un diámetro entre 125 y 180 μm. Han determinado que el paso limitante de la reacción, usando el catalizador descrito, es la desorción recombinativa del nitrógeno, y concluyen que las diferencias en el mecanismo de reacción que han encontrado otros autores en la literatura se deben probablemente a las diferencias entre los métodos de análisis y las condiciones de reacción utilizadas, y no a un cambio en el mecanismo.

Chiuta *et al.* [328] han creado un modelo para la estructura de microcanales con un catalizador de Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentada anteriormente [9] considerando un solo microcanal como representativo de la estructura entera y, después de haber demostrado que tenía buen ajuste con los datos experimentales, han optimizado las condiciones de diseño considerando el caudal de NH<sub>3</sub>, el espesor de la capa de catalizador y el diámetro hidráulico del canal. También han creado un modelo con el catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con Cs y depositado en los microcanales de la misma estructura de acero inoxidable [419] basado en los resultados experimentales presentados anteriormente [418].

Usando un modelo 2D de un canal, Waghode *et al.* [430] han simulado el comportamiento de un microrreactor con Ni depositado en sus paredes para la generación de H<sub>2</sub> y su consecuente uso en una celda de combustible, y el de una celda de combustible que utiliza directamente amoníaco con un catalizador en pellet, comparando los resultados con los valores experimentales presentados en la literatura y obteniendo un buen acuerdo de la conversión. Zade *et al.* [431] también han usado un canal como representativo de la estructura entera, y han diseñado un modelo para un reactor de microcanales de 15 μm de ancho con Ru depositado en las paredes de los canales, analizando la velocidad del gas, la temperatura y la cinética de la reacción a lo largo del canal.

También se han desarrollado modelos para describir reactores de lecho fijo, considerando la transferencia de masa y de energía en el reactor. Los modelos han sido utilizados para optimizar las condiciones de reacción y las características del lecho catalítico mismo. Por ejemplo, Badescu [432] ha diseñado un modelo de un reactor de lecho fijo con un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el objetivo de minimizar la presencia de amoníaco a la salida y la energía necesaria para controlar la temperatura en el reactor, controlando no solo la condiciones de reacción, sino también la geometría del reactor. Chein *et al.* [433] han diseñado un modelo para un catalizador de Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y han analizado la relación entre la descomposición y la porosidad y el tamaño de las partículas del catalizador, como también el efecto de la temperatura, de la presión y del caudal de amoníaco, viendo que un modelo 1D de flujo pistón era una buena aproximación de los resultados experimentales. Finalmente, Alagharu *et al.* [434] han simulado el comportamiento de un reactor de lecho fijo con un catalizador de Ni-Pt con el objetivo de generar 100 W de potencia neta en una celda de combustible de tipo PEM con el hidrógeno producido, considerando un material adsorbente para el amoníaco residual antes de que la corriente de salida del reactor entre en la celda de combustible.



## 2.2.4 REACTORES DE MEMBRANA

Para obtener corrientes de salida de alta pureza de hidrógeno, las membranas metálicas, compuestas principalmente por paladio o sus aleaciones, y las membranas cerámicas conductoras de protones son actualmente los materiales más adecuados, debido a su alta selectividad al hidrógeno. Estos tipos de membranas pueden trabajar en un amplio rango de temperaturas: las de metal entre 300 y 700 °C, mientras que las de cerámica conductora de protones desde 600 hasta 900 °C [435]. Para bajar el coste, aumentar la permeabilidad de la membrana y aumentar la robustez del reactor se puede utilizar un soporte de acero inoxidable para la membrana [436]. La permeación del hidrógeno a través de la membrana generalmente es un proceso asistido por un gas de barrido inerte en el lado permeado de la membrana, como Ar, N<sub>2</sub> o He. El gas de barrido se puede utilizar co-corriente o contracorriente respecto al flujo de hidrógeno permeado, las dos configuraciones pueden dar resultados catalíticos diferentes [437]. De todas formas, el efecto del gas de barrido sobre el rendimiento catalítico puede ser bajo, dependiendo de las condiciones de reacción [438]. Además, si se utiliza un gas de barrido inerte se diluye la corriente de hidrógeno, lo que es contrario al objetivo perseguido. Las membranas pueden tener solo la función de separación, o pueden tener propiedades catalíticas por sí mismas para la reacción [439]. Cuando la membrana se encuentra rodeada del catalizador se habla de un reactor catalítico de membrana (CMR), mientras que si la membrana se dispone aguas debajo de la reacción catalítica se habla de reactor de membrana por etapas, o *Staged Membrane Reactor* (SMR), siendo que la separación se produce después de la reacción catalítica [440].

En el caso de la descomposición del amoníaco se han utilizado varios tipos de reactores de membrana, en particular los CMR. Todos los sistemas de membrana planteados han demostrado un aumento en la producción de hidrógeno respecto a un reactor de lecho fijo convencional, y la corriente de salida puede ser usada directamente en una PEM sin problemas de corrosión causados por la presencia de amoníaco en las mismas [337]. En un estudio llevado a cabo por Lundin *et al.* [441] se ha querido determinar la viabilidad de la utilización de membranas de Pd en la descomposición del amoníaco, en cuanto al efecto sobre la membrana de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, y no se ha observado una inhibición del flujo de hidrógeno debido a especies adsorbidas en la exposición tanto a gases puros (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) como a mezclas (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>) para presiones de hasta 10 bar, y un rango de temperatura de 325 a 500 °C. Un análisis similar había sido llevado a cabo por Sakamoto *et al.* [442] usando varios tipos de membrana de aleaciones de Pd con otros elementos, obteniendo que la disminución de la permeabilidad depende del tipo de aleación, pero es siempre menor que en presencia de compuestos de carbono como metano o CO. También en el caso de los reactores de membrana, los estudios llevados a cabo a lo largo de la literatura se pueden dividir en estudios experimentales y modelizaciones. En la Tabla 2.13 se reportan los estudios experimentales, presentando las condiciones de reacción, la conversión obtenida en comparación con la configuración sin membrana y la energía de activación aparente en los casos en los que se ha determinado. Existen dos tipos de técnicas usadas para crear la diferencia de presión necesaria entre los dos lados de la membrana (lados retenido y permeado): presión elevada en el lado del retenido y atmosférica en el permeado, o baja presión en el lado del retenido y vacío en el permeado. Por razones obvias, la primera configuración es la preferida en aplicaciones prácticas, sobre todo teniendo en cuenta que las celdas de combustible operan a presiones ligeramente superiores a la atmosférica.



Tabla 2.13 Estudios relacionados con reactores de membrana utilizados para la descomposición de amoníaco.

Composición de la membrana	Catalizador	Presión bar	WHSV mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Caudal NH <sub>3</sub> mL min <sup>-1</sup>	% NH <sub>3</sub> entrada	T °C	Conversión %	Conversión sin memb. %	E <sub>k</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	Ref.
Ru/YSZ + Pd		5			100	400	93	31	160	[338]
Ru-Cs/YSZ + Pd		5		61	100	400	98		160	[338]
Pd + soporte de acero inoxidable + MnO <sub>x</sub>	Ru/MgO	3	1950	47	100	400	100	91		[443]
Pd-Ag + soporte de acero inoxidable + MnO <sub>x</sub>	Ru/MgO									[443]
Pd + soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>x</sub>	Ru/MgO									[443]
Pd + soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ru/MgO									[443]
Ru/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + sílice		1		10	100	450	95	45		[444-446]
Nd <sub>5.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>11.25-δ</sub> /Nd <sub>5.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>11.25-δ</sub> -Ni		1	27273	50	20	600	42	24		[447]
Pd + soporte cerámico	Ni/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	2000		100	475	100	91		[448]
Pd + soporte de acero inoxidable	Ru-Na/AC	1	20000	100	10	367	100	76		[449]
Pd	Ru/SiO <sub>2</sub>	1		10	100	450	87	73		[336]
Pd + soporte cerámico de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	20060	410	0.33	550	79	17	230	[450]
Pd+ soporte metálico	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6		400	100	450	99			[451]
Pd + soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ru		1		10	100	375	99			[452]
Pd-Ag		1		10	100	375	51			[452]
Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	100		100	500	98	94	80	[453]
Pd/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	100		100	500	97	94		[453]
Pd-Ag	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1		25	100	500	96	57		[454]
Pd-Ag+ soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YSZ	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4		500	100	425	98	86		[455]

La mayor parte de los estudios han utilizado membranas convencionales de Pd o Pd-Ag soportadas sobre un metal (normalmente acero) o un soporte cerámico (sobretudo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sin embargo se han podido encontrar también composiciones novedosas, como la reportada por Zhang *et al.* [338] que han preparado un tubo de circonita estabilizada con itria impregnada con Ru sobre el cual se depositó una capa de Pd como membrana. Han analizado también las consecuencias sobre la actividad catalítica de la adición de un promotor de Cs, que ha llevado a la conversión completa a temperaturas tan bajas como 400 °C, excediendo las restricciones del equilibrio sin utilizar un gas de barrido.

También se ha investigado la modificación de los dos tipos de soporte, de acero y cerámico, con otros compuestos, como por ejemplo MnO<sub>x</sub>. Liu *et al.* [443] han preparado varios tipos de reactores de membrana, usando Pd o Pd-Ag soportados sobre acero inoxidable o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos soportes han sido modificados con MnO<sub>x</sub>, para crear una capa intermedia entre el soporte y la membrana. Utilizando un catalizador Ru/MgO han obtenido buenos resultados, especialmente con la membrana de Pd soportada sobre acero poroso modificado con MnO<sub>x</sub>, con la cual han obtenido una buena estabilidad en 200 horas a 400 °C. Cechetto *et al.* [455] han llevado a cabo recientemente la reacción en un reactor con una membrana de Pd-Ag con un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, agregando a la capa selectiva una capa protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poroso con circonita estabilizada con itria para mejorar la estabilidad de la membrana. Han utilizado un catalizador a base de Ru soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y han comparado la conversión de amoníaco y la eficiencia de recuperación de la membrana usando 1 bar de presión en el lado

del permeado o aplicando el vacío. Cuando se ha aplicado el vacío, se ha obtenido una mayor recuperación de H<sub>2</sub> y, en consecuencia, una cinética más rápida y una mayor conversión.

Otros tipos de membranas utilizadas han sido de sílice [446] o de un material compuesto por Nd, Mo y W [447]. Li *et al.* [445] han ensayado un reactor de membrana catalítico compuesto por un soporte catalítico bimodal Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una membrana de sílice selectiva al hidrógeno (Figura 2.7), obteniendo un aumento de la estabilidad de la conversión a medio plazo debido a la eliminación de H<sub>2</sub> de la corriente de salida. La conversión de NH<sub>3</sub> en presencia de la membrana ha aumentado significativamente, del 45 al 95 % a 450 °C, como consecuencia de la extracción de H<sub>2</sub> [444].

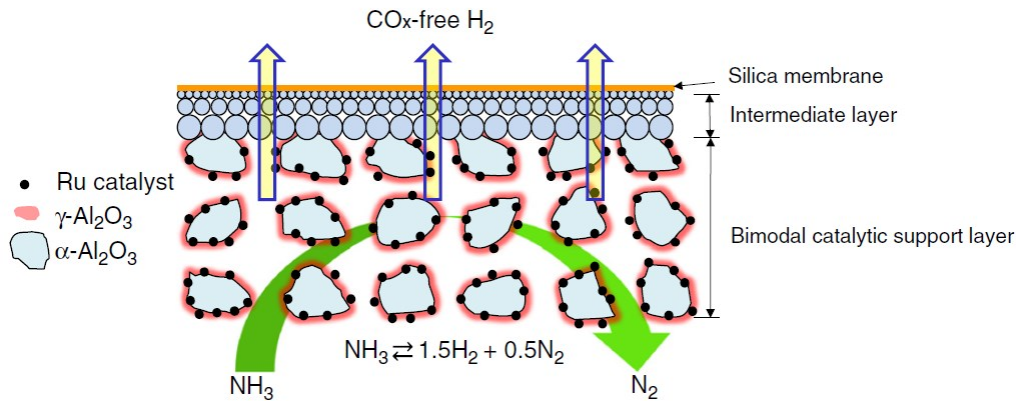


Figura 2.7 Descripción de la membrana catalítica bimodal utilizada por Li *et al.* [445].

Cheng *et al.* [447] han utilizado una membrana de doble capa Nd<sub>5.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>11.25- $\delta$</sub> /Nd<sub>5.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>11.25- $\delta$</sub> -Ni que ha mantenido una conversión de NH<sub>3</sub> y un flujo de permeación de H<sub>2</sub> muy estables durante una prueba continua de 75 horas a 750 °C.

En relación a los catalizadores, en la mayoría de los trabajos se han utilizado Ru o Ni soportados sobre alúmina, mientras que en otros trabajos se han ensayado catalizadores alternativos, por ejemplo promovidos con La [448], o soportados sobre carbono [449], SiO<sub>2</sub> [336] o MgO [443]. Zhang *et al.* [448] han acoplado un catalizador compuesto por Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una membrana de Pd y material cerámico (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) soportada sobre acero inoxidable. Han podido determinar una actividad catalítica óptima del reactor y estable durante una prueba de 500 horas. El amoníaco residual inhibió ligeramente la permeabilidad de la membrana, pero a través de un tratamiento con aire seguido por H<sub>2</sub> la permeabilidad se ha podido recuperar. Con una membrana de Pd soportada sobre acero poroso y un catalizador de Ru/C promovido con Na se han alcanzado conversiones completas de amoníaco a 367 °C, superando aproximadamente con un 2 % la correspondiente conversión del equilibrio termodinámico [449]. Usando un catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> con una membrana de paladio de 200  $\mu$ m de espesor, Itoh *et al.* [336] han obtenido un aumento del 15 % en la conversión en comparación con el reactor convencional, y el 60 % de la recuperación de hidrógeno a 450 °C. A través de un modelo han previsto que disminuyendo el espesor de la membrana el rendimiento a hidrógeno podría aumentar considerablemente.

Collins *et al.* [450] han analizado la conversión de una pequeña cantidad de amoníaco (0.33 mol. %) en el marco del *hot gas cleaning*, y en presencia solo de amoníaco, inertes y H<sub>2</sub> han obtenido una conversión del 79 % a 450 °C con un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una membrana de

Pd sobre un soporte cerámico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta conversión es el 62 % más alta que con el mismo catalizador en un reactor convencional.

Un catalizador de rutenio soportado sobre alúmina ha sido ensayado en forma de pellet por Rizzuto *et al.* [451], que han preparado una membrana de Pd con un soporte metálico, obteniendo una conversión completa con una velocidad espacial de  $653 \text{ h}^{-1}$  a  $450 \text{ °C}$  y 6 bar. Itoh *et al.* [452] han investigado un reactor con una membrana de Pd de  $2 \text{ }\mu\text{m}$  de grosor depositada sobre un tubo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e impregnada con Ru, y han comparado los resultados catalíticos con una membrana de Ag-Pt, obteniendo una conversión de  $\text{NH}_3$  significativamente superior con la primera configuración, llegando a la conversión completa a  $375 \text{ °C}$  con un caudal reducido de amoníaco puro a 1 bar.

Algunos estudios han utilizado los resultados experimentales para plantear un modelo, y utilizarlo para simular condiciones de reacción diferentes y optimizarlas. Por ejemplo, utilizando un catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y una membrana de fibra de Pd de  $4 \text{ }\mu\text{m}$  soportada y encapsulada sobre dos fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Israni *et al.* [453] han creado un modelo para describir el comportamiento del reactor de membrana así preparado y compararlo con un reactor de membrana de Pd y un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  convencional de  $13 \text{ }\mu\text{m}$ . Han obtenido una conversión a  $500 \text{ °C}$  del 10 % más respecto al reactor sin membrana para ambos tipos de reactor, y en el caso del reactor de fibra de Pd la conversión ha sido ligeramente superior. Prasad *et al.* [454] han diseñado un modelo para un reactor CMR con una membrana de Pd-Ag y un catalizador de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y han confirmado experimentalmente los resultados, obteniendo la conversión completa a temperaturas más bajas respecto al reactor sin membrana.

Sin confirmar experimentalmente los resultados, Abashar [334,339] ha simulado el comportamiento de un reactor de membrana de Pd-Ag acoplado con un catalizador en pellet a través de un modelo, y ha concluido que utilizar más de un reactor, es decir una configuración multietapa, tendría ventajas significativas en cuanto a la descomposición del amoníaco; con una sola etapa han previsto, en las condiciones de reacción elegidas, una conversión alrededor del 29 % a 40 bar, mientras que con 7 etapas la conversión llega a ser completa. Di Carlo *et al.* [456] han diseñado un reactor con más de una membrana de Pd en su interior y un catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y han optimizado a través de un modelo las condiciones de reacción utilizando 7 membranas, una temperatura de  $550 \text{ °C}$  y 10 bar de presión. Otro trabajo que se ha centrado en analizar el rendimiento de un reactor de membrana con 19 tubos de aleación a base de vanadio ha sido el realizado por Hla y Dolan [457], quienes han obtenido un rendimiento de hidrógeno muy alto con un flujo de entrada de amoníaco bajo y una presión de reacción de 7.8 bar.

## 2.3 CONCLUSIONES

La descomposición del amoníaco es una reacción bien conocida que inicialmente se ha utilizado esencialmente para estudios fundamentales. Con la inminente llegada de la transición energética, las tecnologías del hidrógeno están ganando relevancia y la generación de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición del amoníaco representa una ruta interesante para producir hidrógeno libre de carbono *in situ* y bajo demanda. El amoníaco se puede considerar como un sistema de almacenamiento de hidrógeno, ya que es líquido a baja presión a temperatura ambiente, lo que significa una alta densidad de

hidrógeno tanto en volumen como en peso. Por este motivo, se han dedicado numerosos esfuerzos al desarrollo de catalizadores altamente activos y robustos, destinados a la descomposición del amoníaco a la temperatura más baja posible. Los catalizadores más estudiados contienen una fase metálica (frecuentemente Ni o Ru) soportada sobre un óxido inorgánico y modificada con diferentes tipos de promotores, generalmente alcalinos. Está bien establecido que el rutenio es el metal más activo para la descomposición del amoníaco, ya que permite obtener la mayor conversión a la menor temperatura, del orden de 400 °C, mientras que los catalizadores a base de Ni dan resultados similares, pero a temperaturas entre 500 y 600 °C. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que se puede usar un contenido de Ni más alto debido a su menor costo.

Debido al elevado precio del rutenio, se están investigando sistemas alternativos basados en metales no nobles, generalmente compuestos por elementos como hierro, cobalto o molibdeno, aunque actualmente no alcanzan la actividad de los catalizadores a base de rutenio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que muchos de estos sistemas catalíticos de bajo costo aún no han sido estudiado tan ampliamente como el rutenio o el níquel y, por lo tanto, hay mucho margen de mejora. Los nitruros y carburos de metales de transición también muestran actividad catalítica para la descomposición del amoníaco; sin embargo, en la actualidad las actividades catalíticas que se han obtenido están lejos de ser consideradas una alternativa a los metales nobles. Utilizando modelos teóricos se ha predicho que los catalizadores bimetálicos, como Co-Mo, son candidatos rentables adecuados, pero los sistemas bimetálicos son complejos y se necesita una caracterización extensa para comprender completamente la naturaleza de los sitios activos involucrados en condiciones de reacción, para predecir una combinación adecuada de metales <sup>[458]</sup>. Las combinaciones probadas hasta ahora confirman que los catalizadores bimetálicos son más prometedores que los monometálicos. La investigación de nuevos compuestos basados en amidas e imidas de metales de transición ha comenzado recientemente, y estos materiales ya demuestran un potencial notable como futuros catalizadores para la descomposición de amoníaco a baja temperatura, especialmente cuando se combinan con otros metales activos y nitruros, o se usan en forma soportada.

La fase activa, el soporte y los promotores juegan un papel determinante en la reacción. Es generalmente aceptado que para la descomposición del NH<sub>3</sub> el soporte de catalizador debe presentar una alta basicidad, junto con una alta conductividad electrónica, una baja concentración de grupos aceptores de electrones, una alta estabilidad térmica y una gran superficie específica. En particular, muchos estudios han relacionado la actividad del catalizador con la basicidad, y esto se ha reportado para diferentes fases activas como Ru, Ni, Fe, Co y Mo. La basicidad se ha relacionado con un aumento en la dispersión del metal activo, como también a una mejora de la deshidrogenación del amoníaco y de la desorción recombinante de los átomos de N de la superficie, que son las etapas de la reacción que más probablemente limitan la velocidad. Generalmente, la basicidad del catalizador se modula añadiendo un promotor, lo que también permite incrementar las propiedades electrodonantes del catalizador, ya que los promotores pueden tener una interacción indirecta con el soporte para inducir una basicidad más fuerte. Aunque, en general, se ha determinado la relación entre las propiedades electrodonantes del promotor y la actividad del catalizador, el efecto puede ser diferente dependiendo de la fase activa utilizada debido a la interacción electrónica directa con el metal activo. Por ejemplo, en el caso del rutenio,

los metales alcalinos han demostrado ser buenos promotores, mientras que en el caso del cobalto o las amidas/imidas la actividad disminuye. En el caso del níquel, las tierras raras como Ce y La han demostrado ser mejores promotores que los metales alcalinos. En resumen, la combinación de propiedades como la basicidad, una alta capacidad electrodonante del soporte y los promotores parece ser fundamental para el desarrollo de catalizadores eficientes para la descomposición del  $\text{NH}_3$ .

El desarrollo de estos catalizadores ha ido acompañado del diseño de reactores compactos y eficientes con el fin de mantener un volumen del reactor reducido, para aplicaciones pequeñas y medianas. En general, los reactores estructurados son superiores a los reactores de lecho fijo debido a su portabilidad, superior capacidad de transferencia de calor y masa, y distribución uniforme del flujo. En particular, los reactores de microcanales son probablemente la estructura con el mayor potencial de descomposición de amoníaco, en comparación con las estructuras de nido de abeja convencionales y otras estructuras.

Los estudios cinéticos y el modelado de reactores son herramientas útiles y necesarias para una mejor comprensión del mecanismo de reacción y para un diseño racional de los dispositivos catalíticos. Muchos estudios se han centrado en determinar el paso limitante de la reacción de descomposición utilizando diferentes tipos de catalizadores. Aunque inicialmente se propuso que el paso limitante era la desorción de nitrógeno de la superficie del catalizador y que, por lo tanto, la energía de enlace con el nitrógeno podría determinar la actividad del catalizador, posteriormente se ha visto que para varios tipos de catalizadores el paso limitante puede ser diferente. Se ha propuesto que para los metales nobles el paso limitante es la ruptura del enlace N-H, mientras que para los metales no nobles es la desorción de nitrógeno. Sin embargo, este problema es más complejo ya que el paso limitante para un catalizador dado puede variar con las condiciones de reacción. Otro elemento importante en el que se han centrado los estudios cinéticos es la inhibición del hidrógeno generado sobre el mismo catalizador; de hecho, se ha propuesto que es el efecto inhibitor del hidrógeno el que gobierna la actividad catalítica. Se ha determinado que el grado de inhibición varía con la temperatura, y es mayor a bajas temperaturas debido a la acumulación de hidrógeno en la superficie del catalizador. Para los catalizadores de Ni, Pt o Mo se ha visto que la inhibición es más fuerte que para otros metales como Ru o Fe, y algunos promotores disminuyen el efecto inhibitor del  $\text{H}_2$ , como K para los catalizadores de Ru. Las formulaciones bimetálicas también disminuyen la inhibición del hidrógeno.

Otro método que permite reducir el efecto inhibitor del hidrógeno sobre el catalizador es el uso de una membrana selectiva para eliminarlo mientras se genera. Además, el uso de un reactor de membrana catalítica implica un cambio en el equilibrio de la reacción (efecto de desplazamiento) y, por tanto, un aumento en la tasa de formación de hidrógeno. Además, cuando el hidrógeno está destinado a ser suministrado a celdas de combustible de baja temperatura para producir electricidad, como las de tipo PEM, los reactores de membrana catalítica aparecen como la solución ideal para obtener una corriente de hidrógeno puro a partir de la descomposición del amoníaco. El único inconveniente es el alto precio actual de las membranas metálicas densas a base de Pd, lo que hace necesario un equilibrio adecuado entre las características del catalizador y las propiedades de la membrana para optimizar el rendimiento.

Si bien es cierto que los estudios relacionados con los catalizadores para la descomposición del amoníaco se encuentran en una etapa muy avanzada, el desarrollo de sistemas

catalíticos prácticos para su uso en aplicaciones específicas aún requiere grandes esfuerzos. La optimización de la reacción de descomposición del amoníaco para su aplicación en un sistema de producción de hidrógeno real debe ser integral y considerar no solo el tipo de catalizador, sino también el tipo de reactor para permitir la realización de una tecnología energética totalmente libre de carbono.

---



## REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] L. Lefferts, U. Hanefeld. *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*, Wiley-VCH, **2018**.
- [2] J. L. Williams. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today*, **2001**, *69*, 3–9.
- [3] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripa, C. R. F. Lund, G. Wu. Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, *226*, 162–181.
- [4] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chem. Eng. J.*, **2001**, *82*, 149–156.
- [5] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. Shouldn't catalysts shape up? Structured reactors in general and gas-liquid monolith reactors in particular. *Catal. Today*, **2006**, *111*, 111–118.
- [6] E. García-Bordejé, S. Armenise, L. Roldán. Toward practical application of H<sub>2</sub> generation from ammonia decomposition guided by rational catalyst design. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **2014**, *56*, 220–237.
- [7] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, P. Van Der Gryp, D. G. Bessarabov. Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 14968–14991.
- [8] C. Plana, S. Armenise, A. Monzón, E. García-Bordejé. Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H<sub>2</sub> from ammonia. *J. Catal.*, **2010**, *275*, 228–235.
- [9] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, D. G. Bessarabov. Experimental performance evaluation of an ammonia-fuelled microchannel reformer for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 7225–7235.
- [10] K. E. Lamb, M. D. Dolan, D. F. Kennedy. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 3580–3593.
- [11] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Vegge. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2304–2310.
- [12] E. P. Perman, G. A. S. Atkinson. The Decomposition of Ammonia by Heat. *Proc. R. Soc. London*, **1904**, *74*, 110–117.
- [13] C. Tyler. Ammonia as a source of hydrogen for hardening oils. *Oil Soap*, **1934**, *11*, 231.
- [14] A. J. B. Robertson, E. M. A. Willhoft. Kinetics of the Decomposition of Ammonia on Platinum at Low Pressures. *Trans. Faraday Soc.*, **1967**, *63*, 476–487.
- [15] E. M. A. Willhoft. Kinetics of decomposition of ammonia at low pressures on metal surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, *64*, 1925–1933.
- [16] T. V. Choudhary, A. K. Santra, C. Sivadinarayana, B. K. Min, C. W. Yi, K. Davis, D. W. Goodman. Ammonia decomposition on Ir(100): From ultrahigh vacuum to elevated pressures. *Catal. Letters*, **2001**, *77*, 1–5.
- [17] S. Sayas, N. Morlanés, S. P. Katikaneni, A. Harale, B. Solami, J. Gascon. High pressure ammonia decomposition on Ru-K/CaO catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 5027–5035.
- [18] A. Di Carlo, L. Vecchione, Z. Del Prete. Ammonia decomposition over commercial

- Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 808–814.
- [19] G. E. Pitselis, P. D. Petrolekas, C. G. Vayenas. Electrochemical promotion of ammonia decomposition over Fe catalyst films interfaced with K<sup>+</sup>- & H<sup>+</sup>- conductors. *Ionics (Kiel)*, **1997**, *3*, 110–116.
- [20] G. Marnellos, S. Zisekas, M. Stoukides. Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors. *J. Catal.*, **2000**, *193*, 80–87.
- [21] S. Zisekas, G. Karagiannakis, G. Marnellos, M. Stoukides. Study of ammonia decomposition in a proton conducting solid electrolyte cell. *Ionics (Kiel)*, **2002**, *8*, 118–122.
- [22] C. Smith, H. Essex. Effect of electric fields on the decomposition of ammonia by AlphaRays. *J. Chem. Phys.*, **1938**, *6*, 188–196.
- [23] Y. Zhao, L. Wang, J. Zhang, W. Gong, H. Guo. Decomposition of ammonia by atmospheric pressure AC discharge: Catalytic effect of the electrodes. *Catal. Today*, **2013**, *211*, 72–77.
- [24] J. C. McLennan, G. Greenwood. On the decomposition of ammonia by high-speed electrons. *R. Soc.*, **1928**, *120*, 283–295.
- [25] C. W. Seabury, T. N. Rhodin, R. J. Purtell, R. P. Merrill. Chemisorption and reaction of NH<sub>3</sub> on Ni(111). *Surf. Sci.*, **1980**, *93*, 117–126.
- [26] P. T. Dawson, Y. K. Peng. Ammonia decomposition on tungsten surfaces. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1014–1015.
- [27] Y.-S. Son, K.-H. Kim, K.-J. Kim, J.-C. Kim. Ammonia decomposition using electron beam. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2013**, *33*, 617–629.
- [28] S. Hirabayashi, M. Ichihashi. Adsorption and dehydrogenation of ammonia on vanadium and niobium nitride cluster cations. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2016**, *407*, 86–91.
- [29] M. Guler, T. Dogu, D. Varışlı. Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *219*, 173–182.
- [30] D. Varışlı, C. Korkusuz, T. Dogu. Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *201*, 370–380.
- [31] R. Barker. Decomposition of ammonia in a microwave discharge. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **1972**, *68*, 315–322.
- [32] D. C. Carbaugh, F. J. Munno, J. M. Marchello. Ammonia decomposition in glow discharge. *J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 5211–5214.
- [33] L. Wang, Y. Zhao, C. Liu, W. Gong, H. Guo. Plasma driven ammonia decomposition on a Fe-catalyst: eliminating surface nitrogen poisoning. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3787–3789.
- [34] Y. Yi, L. Wang, Y. Guo, S. Sun, H. Guo. Plasma-assisted ammonia decomposition over Fe–Ni alloy catalysts for CO<sub>x</sub>-Free hydrogen. *AIChE J.*, **2019**, *65*, 691–701.
- [35] Y. Hayakawa, T. Miura, K. Shizuya, S. Wakazono, K. Tokunaga, S. Kambara. Hydrogen production system combined with a catalytic reactor and a plasma membrane reactor from ammonia. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 9987–9993.
- [36] Y. Inoue, Y. Hayakawa, A. Takeyama, T. Miura, S. Kambara. Hydrogen production by

- ammonia decomposition using pulsed plasma, in *Int. Symp. Electrohydrodynamics*, **2014**, pp. 2–5.
- [37] Y. Goto, Y. Hayakawa, S. Kambara. Reaction mechanism of ammonia decomposition by atmospheric plasma, in *Ninth JSME-KSME Therm. Fluids Eng. Conf.*, **2017**, pp. 1–4.
- [38] M. Akiyama, K. Aihara, T. Sawaguchi, M. Matsukata, M. Iwamoto. Ammonia decomposition to clean hydrogen using non-thermal atmospheric-pressure plasma. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 14493–14497.
- [39] L. Wang, Y. Yi, Y. Zhao, R. Zhang, J. Zhang, H. Guo. NH<sub>3</sub> Decomposition for H<sub>2</sub> Generation: Effects of Cheap Metals and Supports on Plasma-Catalyst Synergy. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 4167–4174.
- [40] T. Hu, Y. Wang. Effect of Operating and Geometrical Parameters on Ammonia Decomposition in a Tubular Reactor Driven by Concentrating Solar Power. *J. Energy Eng.*, **2020**, *146*, 040200181–040200188.
- [41] B. Wang, H. Kong, H. Wang, Y. Wang, X. Hu. Kinetic and thermodynamic analyses of mid/low-temperature ammonia decomposition in solar-driven hydrogen permeation membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 26874–26887.
- [42] J. Chen, L. Yan. Ammonia Decomposition Coupled with Methane Combustion in Catalytic Microreactors for Hydrogen Production. *Chem. Biomol. Eng.*, **2017**, *2*, 19–26.
- [43] N. Engelbrecht, S. Chiuta, D. G. Bessarabov. A highly efficient autothermal microchannel reactor for ammonia decomposition: Analysis of hydrogen production in transient and steady-state regimes. *J. Power Sources*, **2018**, *386*, 47–55.
- [44] S. Chiuta, D. G. Bessarabov. Design and operation of an ammonia-fueled microchannel reactor for autothermal hydrogen production. *Catal. Today*, **2017**, *310*, 187–194.
- [45] J. H. Kim, D. H. Um, O. C. Kwon. Hydrogen production from burning and reforming of ammonia in a microreforming system. *Energy Convers. Manag.*, **2012**, *56*, 184–191.
- [46] J. H. Kim, O. C. Kwon. A micro reforming system integrated with a heat-recirculating micro-combustor to produce hydrogen from ammonia. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, *36*, 1974–1983.
- [47] L. R. Arana, S. B. Schaevitz, A. J. Franz, M. A. Schmidt, K. F. Jensen. A microfabricated suspended-tube chemical reactor for thermally efficient fuel processing. *J. Microelectromechanical Syst.*, **2003**, *12*, 600–612.
- [48] N. S. Kaisare, G. D. Stefanidis, D. G. Vlachos. Millisecond Production of Hydrogen from Alternative, High Hydrogen Density Fuels in a Cocurrent Multifunctional Microreactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 1749–1760.
- [49] V. R. Regatte, N. S. Kaisare. Hydrogen generation in spatially coupled cross-flow microreactors. *Chem. Eng. J.*, **2013**, *215–216*, 876–885.
- [50] S. R. Deshmukh, D. G. Vlachos. Effect of flow configuration on the operation of coupled combustor/reformer microdevices for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, 5718–5728.
- [51] N. Hanada, S. Hino, T. Ichikawa, H. Suzuki, K. Takai, Y. Kojima. Hydrogen generation by electrolysis of liquid ammonia. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7775–7777.
- [52] P. Modisha, D. Bessarabov. Electrocatalytic process for ammonia electrolysis: A remediation technique with hydrogen co-generation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, *11*, 6627–6635.

- [53] M. Reli, N. Ambrožová, M. Šihor, L. Matějová, L. Čapek, L. Obalová, Z. Matěj, A. Kotarba, K. Kočí. Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, *178*, 108–116.
- [54] A. Iwase, K. Ii, A. Kudo. Decomposition of an aqueous ammonia solution as a photon energy conversion reaction using a Ru-loaded ZnS photocatalyst. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 6117–6119.
- [55] E. O. Wiig, G. B. Kistiakowsky. The photochemical decomposition of ammonia. *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 1806–1820.
- [56] Q. Li, K. Domen, N. Shuichi, O. Takaharu, K. Tamaru. Photocatalytic synthesis and photodecomposition of ammonia over SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> based catalysts. *Chem. Lett.*, **1983**, 321–324.
- [57] H. Yuzawa, T. Mori, H. Itoh, H. Yoshida. Reaction Mechanism of Ammonia Decomposition to Nitrogen and Hydrogen over Metal Loaded Titanium Oxide Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 4126–4136.
- [58] B. Paik, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima. Catalytic effect of ATiO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba) on ammonia decomposition during mechanical milling. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3982–3984.
- [59] L. Li, J. A. Hurley. Ammonia-based hydrogen source for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, *32*, 6–10.
- [60] A. H. White, W. Melville. The decomposition of ammonia at high temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, **1905**, *27*, 373–386.
- [61] A. Chambers, Y. Yoshii, T. Inada, T. Miyamoto. Ammonia Decomposition in Coal Gasification Atmospheres. *Can. J. Chem. Eng.*, **1996**, *74*, 929–934.
- [62] W. Wang, N. Padban, Z. Ye, A. Andersson, I. Bjerle. Kinetics of ammonia decomposition in hot gas cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 4175–4182.
- [63] W. Mojtahedi, J. Abbasian. Catalytic decomposition of ammonia in a fuel gas at high temperature and pressure. *Fuel*, **1995**, *74*, 1698–1703.
- [64] P. A. Simell, J. O. Hepola, A. O. I. Krause. Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts. *Fuel*, **1997**, *76*, 1117–1127.
- [65] O. I. Platonov, E. N. Stepanov. Monitoring catalyst activity in removing ammonia from coke-oven gas. *Coke Chem.*, **2008**, *51*, 153–154.
- [66] S. S. Pansare, J. G. Goodwin Jr. Ammonia decomposition on tungsten-based catalysts in the absence and presence of syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 4063–4070.
- [67] Y. Ohtsuka, C. Xu, D. Kong, N. Tsubouchi. Decomposition of ammonia with iron and calcium catalysts supported on coal chars. *Fuel*, **2004**, *83*, 685–692.
- [68] J. P. Collins, J. D. Way, N. Kraisuwansarn. A mathematical model of a catalytic membrane reactor for the decomposition of NH<sub>3</sub>. *J. Memb. Sci.*, **1993**, *77*, 265–282.
- [69] E. N. Gobina, J. S. Oklany, R. Hughes. Elimination of Ammonia from Coal Gasification Streams by Using a Catalytic Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 3777–3783.
- [70] M. E. E. Abashar. Integrated catalytic membrane reactors for decomposition of ammonia. *Chem. Eng. Process.*, **2002**, *41*, 403–412.
- [71] M. E. E. Abashar, Y. S. Al-Sughair, I. S. Al-Mutaz. Investigation of low temperature decomposition of ammonia using spatially patterned catalytic membrane reactors.

- Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, *236*, 35–53.
- [72] N. Tsubouchi, H. Hashimoto, Y. Ohtsuka. Sulfur tolerance of an inexpensive limonite catalyst for high temperature decomposition of ammonia. *Powder Technol.*, **2008**, *180*, 184–189.
- [73] S. Uemiya, M. Uchida, H. Moritomi, R. Yoshiie, M. Nishimura. Ammonia decomposition catalyst with resistance to coexisting sulfur compounds. *Mater. Trans.*, **2005**, *46*, 2709–2712.
- [74] W. Wang, N. Padban, Z. Ye, G. Olofsson, A. Andersson, I. Bjerle. Catalytic hot gas cleaning of fuel gas from an air-blown pressurized fluidized-bed gasifier. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 4075–4081.
- [75] W. Arabczyk, U. Narkiewicz. A new method for in situ determination of number of active sites in iron catalysts for ammonia synthesis and decomposition. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, *196*, 423–428.
- [76] C. He, H. Wang, L. Huai, J. Liu. Mechanism of ammonia decomposition and oxidation on Ir(100): A first-principles study. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 24035–24045.
- [77] C.-M. Hung. Catalytic decomposition of ammonia over bimetallic CuO/CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalyst. *Aerosol Air Qual. Res.*, **2008**, *8*, 447–458.
- [78] J. Y. Lee, Y. H. Lim, B. H. Park, A. A. Adelodun, Y. M. Jo. Preparation of Ag-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalyst for ammonia decomposition. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2015**, *36*, 162–167.
- [79] P. Bera, M. S. Hegde. Oxidation and decomposition of NH<sub>3</sub> over combustion synthesized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> supported Pt, Pd and Ag catalysts. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.*, **2002**, *41*, 1554–1561.
- [80] K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura, K. Sato. Carbon-free H<sub>2</sub> production from ammonia triggered at room temperature with an acidic RuO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Sci. Adv.*, **2017**, *3*, 1–8.
- [81] M. Goto, D. Shiramizu, A. Kodama, T. Hirose. Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 4500–4503.
- [82] A. G. Friedlander, P. R. Courty, R. E. Montarnal. Ammonia decomposition in the presence of water vapor. II. Kinetics of the reaction on nickel catalyst. *J. Catal.*, **1977**, *48*, 322–332.
- [83] R. Atsumi, R. Noda, H. Takagi, L. Vecchione, A. Di Carlo, Z. Del Prete, K. Kuramoto. Effects of steam on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for ammonia decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 17849–17853.
- [84] C.-M. Hung. Decomposition kinetics of ammonia in gaseous stream by a nanoscale copper-cerium bimetallic catalyst. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *150*, 53–61.
- [85] J. W. Makepeace, T. He, C. Weidenthaler, T. R. Jensen, F. Chang, T. Vegge, P. Ngene, Y. Kojima, P. E. de Jongh, P. Chen, W. I. F. David. Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 7746–7767.
- [86] J. K. Dixon. The kinetics of the decomposition of ammonia on copper. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 1763–1773.
- [87] T. E. Bell, L. Torrente-Murciano. H<sub>2</sub> Production via Ammonia Decomposition Using Non-Noble Metal Catalysts: A Review. *Top. Catal.*, **2016**, *59*, 1438–1457.



- [88] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su. Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6278–6289.
- [89] “Chemical elements by market price [Citado el 13 Noviembre 2020]. Disponible online: [http://www.leonland.de/elements\\_by\\_price/en/list](http://www.leonland.de/elements_by_price/en/list),” **2020**.
- [90] P. Nuss, M. J. Eckelman. Life cycle assessment of metals: A scientific synthesis. *PLoS One*, **2014**, *9*, e101298.
- [91] D. Cheddie. Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review, in *Hydrog. Energy - Challenges Perspect. IntechOpen*, **2012**, pp. 333–362.
- [92] C. Zamfirescu, I. Dincer. Using ammonia as a sustainable fuel. *J. Power Sources*, **2008**, *185*, 459–465.
- [93] C. Zamfirescu, I. Dincer. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 729–737.
- [94] R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 1482–1494.
- [95] S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings, M. Dolan. Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 10231–10239.
- [96] Z. D. Abd Ali, S. Allami, B. H. Jwad. Ammonia as Hydrogen Storage Media, Sustainable Method to Hydrogen Evolution. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2018**, *1032*, 1–10.
- [97] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, *277*, 1–9.
- [98] X. Duan, X. Zhou, D. Chen. Structural manipulation of the catalysts for ammonia decomposition. *Catalysis*, **2013**, *25*, 118–140.
- [99] A. Boisen, S. Dahl, J. K. Nørskov, C. H. Christensen. Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst. *J. Catal.*, **2005**, *230*, 309–312.
- [100] C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, A. Boisen, B. S. Clausen, H. Topsøe, A. Logadottir, J. K. Nørskov. Optimal catalyst curves: Connecting density functional theory calculations with industrial reactor design and catalyst selection. *J. Catal.*, **2002**, *205*, 382–387.
- [101] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, R. I. Masel. *A priori* catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catal. Letters*, **2004**, *96*, 117–122.
- [102] S.-F. Yin, Q.-H. Zhang, B.-Q. Xu, W.-X. Zhu, C.-F. Ng, C.-T. Au. Investigation on the catalysis of CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation from ammonia. *J. Catal.*, **2004**, *224*, 384–396.
- [103] H. Liu, H. Wang, J. Shen, S. Ying, Z. Liu. Preparation and evaluation of ammonia decomposition catalysts by high-throughput technique. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2008**, *93*, 11–17.
- [104] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, D. W. Goodman. Catalytic ammonia decomposition: CO<sub>x</sub>-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catal. Letters*, **2001**, *72*, 197–201.
- [105] T. V. Choudhary, D. W. Goodman. CO-free fuel processing for fuel cell applications. *Catal. Today*, **2002**, *77*, 65–78.
- [106] Y. Li, S. Liu, L. Yao, W. Ji, C.-T. Au. Core-shell structured iron nanoparticles for the



- generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen via ammonia decomposition. *Catal. Commun.*, **2010**, *11*, 368–372.
- [107] L. Yao, T. Shi, Y. Li, J. Zhao, W. Ji, C.-T. Au. 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. *Catal. Today*, **2011**, *164*, 112–118.
- [108] L. H. Yao, Y. X. Li, J. Zhao, W. J. Ji, C. T. Au. 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. *Catal. Today*, **2010**, *158*, 401–408.
- [109] J. Zhang, M. Comotti, F. Schüth, R. Schlögl, D. S. Su. Commercial Fe- or Co-containing carbon nanotubes as catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. *Chem. Commun.*, **2007**, 1916–1918.
- [110] X.-K. Li, W.-J. Ji, J. Zhao, S.-J. Wang, C.-T. Au. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15. *J. Catal.*, **2005**, *236*, 181–189.
- [111] M. S. Seehra, A. D. Bristow. Introductory Chapter: Overview of the Properties and Applications of Noble and Precious Metals, in *Noble Precious Met. - Prop. Nanoscale Eff. Appl. IntechOpen*, **2018**, pp. 3–11.
- [112] G. Papapolymerou, V. Bontozoglou. Decomposition of NH<sub>3</sub>, on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1997**, *120*, 165–171.
- [113] A. K. Hill, L. Torrente-Murciano. In-situ H<sub>2</sub> production via low temperature decomposition of ammonia: Insights into the role of cesium as a promoter. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 7646–7654.
- [114] A. K. Hill, L. Torrente-Murciano. Low temperature H<sub>2</sub> production from ammonia using ruthenium-based catalysts: Synergetic effect of promoter and support. *Appl. Catal. B Environ. J.*, **2015**, *172–173*, 129–135.
- [115] S. J. Wang, S. F. Yin, L. Li, B. Q. Xu, C. F. Ng, C. T. Au. Investigation on modification of Ru/CNTs catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Appl. Catal. B Environ.*, **2004**, *52*, 287–299.
- [116] W. Raróg-Pilecka, Z. Kowalczyk, J. Sentek, D. Składanowski, D. Szmigiel, J. Zieliński. Decomposition of ammonia over potassium promoted ruthenium catalyst supported on carbon. *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, *208*, 213–216.
- [117] S. Ren, F. Huang, J. Zheng, S. Chen, H. Zhang. Ruthenium supported on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon as highly active catalyst for NH<sub>3</sub> decomposition to H<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 5105–5113.
- [118] T. E. Bell, G. Zhan, K. Wu, H. C. Zeng, L. Torrente-Murciano. Modification of Ammonia Decomposition Activity of Ruthenium Nanoparticles by N-Doping of CNT Supports. *Top. Catal.*, **2017**, *60*, 1251–1259.
- [119] F. R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction. *Carbon N. Y.*, **2010**, *48*, 267–276.
- [120] J. Chen, Z. H. Zhu, S. Wang, Q. Ma, V. Rudolph, G. Q. Lu. Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *156*, 404–410.
- [121] Y. Marco, L. Roldán, S. Armenise, E. García-Bordejé. Support-induced oxidation state of catalytic Ru nanoparticles on carbon nanofibers that were doped with heteroatoms (O, N) for the decomposition of NH<sub>3</sub>. *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 3829–

- 3834.
- [122] X. Duan, J. Zhou, G. Qian, P. Li, X. Zhou, D. Chen. Carbon Nanofiber-Supported Ru Catalysts for Hydrogen Evolution by Ammonia Decomposition. *Chinese J. Catal.*, **2010**, *31*, 979–986.
- [123] F. R. García-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. Role of B5-type sites in Ru catalysts used for the NH<sub>3</sub> decomposition reaction. *Top. Catal.*, **2009**, *52*, 758–764.
- [124] F. R. García-García, E. Gallegos-Suarez, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. Understanding the role of oxygen surface groups: The key for a smart ruthenium-based carbon-supported heterogeneous catalyst design and synthesis. *Appl. Catal. A Gen.*, **2017**, *544*, 66–76.
- [125] S.-F. Yin, B.-Q. Xu, C.-F. Ng, C.-T. Au. Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen in ammonia decomposition. *Appl. Catal. B Environ.*, **2004**, *48*, 237–241.
- [126] S. F. Yin, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng, X. P. Zhou, C. T. Au. Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Catal. Today*, **2004**, *93–95*, 27–38.
- [127] D. A. Petrunin, V. A. Borisov, K. N. Iost, V. L. Temerev, M. V. Trenikhin, T. I. Gulyaeva, D. A. Shlyapin, P. G. Tsyrlunikov. Comparison of the activity of Ru-K/sibunit catalysts in ammonia synthesis and decomposition, in *AIP Conf. Proc.*, **2019**, pp. 0200241–0200247.
- [128] G. Li, M. Kanazashi, T. Tsuru. Catalytic ammonia decomposition over high-performance Ru/graphene nanocomposites for efficient CO<sub>x</sub>-free hydrogen production. *Catalysts*, **2017**, *7*, 1–12.
- [129] L. Li, Z. H. Zhu, Z. F. Yan, G. Q. Lu, L. Rintoul. Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support. *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, *320*, 166–172.
- [130] L. Li, Y. Wang, Z. P. Xu, Z. Zhu. Catalytic ammonia decomposition for CO-free hydrogen generation over Ru/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, *467*, 246–252.
- [131] L. Li, Z. H. Zhu, S. B. Wang, X. D. Yao, Z. F. Yan. Chromium oxide catalysts for CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation via catalytic ammonia decomposition. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2009**, *304*, 71–76.
- [132] W. Raróg-Pilecka, D. Szmigiel, Z. Kowalczyk, S. Jodzis, J. Zieliński. Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium. *J. Catal.*, **2003**, *218*, 465–469.
- [133] D.-C. Huang, C.-H. Jiang, F.-J. Liu, Y.-C. Cheng, Y.-C. Chen, K.-L. Hsueh. Preparation of Ru–Cs catalyst and its application on hydrogen production by ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 3233–3240.
- [134] L. Li, Z. H. Zhu, G. Q. Lu, Z. F. Yan, S. Z. Qiao. Catalytic ammonia decomposition over CMK-3 supported Ru catalysts: Effects of surface treatments of supports. *Carbon N. Y.*, **2007**, *45*, 11–20.
- [135] S. F. Yin, B. Q. Xu, S. J. Wang, C. F. Ng, C. T. Au. Magnesia-carbon nanotubes (MgO-CNTs) nanocomposite: Novel support of Ru catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Catal. Letters*, **2004**, *96*, 113–116.
- [136] S. Bajus, F. Agel, M. Kusche, N. Ní Bhriain, P. Wasserscheid. Alkali hydroxide-modified Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for ammonia decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**, *510*, 189–195.

- [137] W. Pyrz, R. Vijay, J. Binz, J. Lauterbach, D. J. Buttrely. Characterization of K-promoted Ru catalysts for ammonia decomposition discovered using high-throughput experimentation. *Top. Catal.*, **2008**, *50*, 180–191.
- [138] A. Klerke, S. K. Klitgaard, R. Fehrmann. Catalytic Ammonia Decomposition Over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates. *Catal. Letters*, **2009**, *130*, 541–546.
- [139] D. B. Chung, H. Y. Kim, M. Jeon, D. H. Lee, H. S. Park, S. H. Choi, S. W. Nam, S. C. Jang, J.-H. Park, K.-Y. Lee, C. W. Yoon. Enhanced ammonia dehydrogenation over Ru/La(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=0–50 mol%): Structural and electronic effects of La doping. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 1639–1647.
- [140] C. Huang, Y. Yu, J. Yang, Y. Yan, D. Wang, F. Hu, X. Wang, R. Zhang, G. Feng. Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ammonia decomposition to hydrogen. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *476*, 928–936.
- [141] D. Szmigiel, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, Z. Kaszukur, Z. Kowalczyk. Ammonia decomposition over the ruthenium catalysts deposited on magnesium-aluminum spinel. *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, *264*, 59–63.
- [142] Q. Su, L. L. Gu, A. H. Zhong, Y. Yao, W. J. Ji, W. P. Ding, C.-T. Au. Layered Double Hydroxide Derived Mg<sub>2</sub>Al-LDO Supported and K-Modified Ru Catalyst for Hydrogen Production via Ammonia Decomposition. *Catal. Letters*, **2018**, *149*, 1–10.
- [143] H. Tan, K. Li, S. Sioud, D. Cha, M. H. Amad, M. N. Hedhili, Z. A. Al-Talla. Synthesis of Ru nanoparticles confined in magnesium oxide-modified mesoporous alumina and their enhanced catalytic performance during ammonia decomposition. *Catal. Commun.*, **2012**, *26*, 248–252.
- [144] Z. Wang, Y. Qu, X. Shen, Z. Cai. Ruthenium catalyst supported on Ba modified ZrO<sub>2</sub> for ammonia decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 7300–7307.
- [145] B. Lorenzut, T. Montini, C. C. Pavel, M. Comotti, F. Vizza, C. Bianchini, P. Fornasiero. Embedded Ru@ZrO<sub>2</sub> Catalysts for H<sub>2</sub> Production by Ammonia Decomposition. *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 1096–1106.
- [146] M. Miyamoto, A. Hamajima, Y. Oumi, S. Uemiya. Effect of basicity of metal doped ZrO<sub>2</sub> supports on hydrogen production reactions. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *43*, 730–738.
- [147] S.-F. Yin, B.-Q. Xu, S.-J. Wang, C.-T. Au. Nanosized Ru on high-surface-area superbasic ZrO<sub>2</sub>-KOH for efficient generation of hydrogen via ammonia decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2006**, *301*, 202–210.
- [148] J. Zhang, H. Xu, Q. Ge, W. Li. Highly efficient Ru/MgO catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition: Synthesis, characterization and promoter effect. *Catal. Commun.*, **2006**, *7*, 148–152.
- [149] X. Ju, L. Liu, P. Yu, J. Guo, X. Zhang, T. He, G. Wu, P. Chen. Mesoporous Ru/MgO prepared by a deposition-precipitation method as highly active catalyst for producing CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia decomposition. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *211*, 167–175.
- [150] J. Li, W. Wang, W. Chen, Q. Gong, J. Luo, R. Lin, H. Xin, H. Zhang, D. Wang, Q. Peng, W. Zhu, C. Chen, Y. Li. Sub-nm ruthenium cluster as an efficient and robust catalyst for decomposition and synthesis of ammonia: Break the “size shackles.” *Nano Res.*, **2018**, *11*, 4774–4785.
- [151] S. F. Kurtoğlu, S. Soyer-Uzun, A. Uzun. Utilizing red mud modified by simple treatments as a support to disperse ruthenium provides a high and stable

- performance for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia. *Catal. Today*, **2019**, 1–11.
- [152] P. F. Ng, L. Li, S. Wang, Z. Zhu, G. Lu, Z. Yan. Catalytic Ammonia Decomposition over Industrial-Waste-Supported Ru Catalysts. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*, 3758–3762.
- [153] L. Li, S. Wang, Z. Zhu, X. Yao, Z. Yan. Catalytic decomposition of ammonia over fly ash supported Ru catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **2008**, *89*, 1106–1112.
- [154] D. Varışlı, E. E. Elverisli. Synthesizing hydrogen from ammonia over Ru incorporated SiO<sub>2</sub> type nanocomposite catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 10399–10408.
- [155] Y. Li, L. Yao, Y. Song, S. Liu, J. Zhao, W. Ji, C.-T. Au. Core-shell structured microcapsular-like Ru@SiO<sub>2</sub> reactor for efficient generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen through ammonia decomposition. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 5298–5300.
- [156] L. Wang, J. Chen, L. Ge, Z. Zhu, V. Rudolph. Halloysite-nanotube-supported Ru nanoparticles for ammonia catalytic decomposition to produce CO<sub>x</sub>-Free hydrogen. *Energy and Fuels*, **2011**, *25*, 3408–3416.
- [157] X.-C. Hu, X.-P. Fu, W.-W. Wang, X. Wang, K. Wu, R. Si, C. Ma, C.-J. Jia, C.-H. Yan. Ceria-supported ruthenium clusters transforming from isolated single atoms for hydrogen production via decomposition of ammonia. *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, *268*, 1–13.
- [158] Z. Hu, J. Mahin, S. Datta, T. E. Bell, L. Torrente-Murciano. Ru-Based Catalysts for H<sub>2</sub> Production from Ammonia: Effect of 1D Support. *Top. Catal.*, **2019**, *62*, 1169–1177.
- [159] J. Zhao, S. Xu, H. Wu, Z. You, L. Deng, X. Qiu. Metal-support interactions on Ru/CaAlO<sub>x</sub> catalysts derived from structural reconstruction of Ca-Al layered double hydroxides for ammonia decomposition. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 14410–14413.
- [160] F. Hayashi, Y. Toda, Y. Kanie, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono. Ammonia decomposition by ruthenium nanoparticles loaded on inorganic electride C12A7:e. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3124–3130.
- [161] Z. Wang, Z. Cai, Z. Wei. Highly Active Ruthenium Catalyst Supported on Barium Hexaaluminate for Ammonia Decomposition to CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 8226–8235.
- [162] K. Nagaoka, T. Eboshi, N. Abe, S. I. Miyahara, K. Honda, K. Sato. Influence of basic dopants on the activity of Ru/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> for hydrogen production by ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 20731–20735.
- [163] K. Nagaoka, K. Honda, M. Ibuki, K. Sato, Y. Takita. Highly active Cs<sub>2</sub>O/Ru/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> as a catalyst for ammonia decomposition. *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 918–919.
- [164] W. Zheng, J. Zhang, H. Xu, W. Li. NH<sub>3</sub> Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect. *Catal. Letters*, **2007**, *119*, 311–318.
- [165] S. B. Simonsen, D. Chakraborty, I. Chorkendorff, S. Dahl. Alloyed Ni-Fe nanoparticles as catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2012**, *447–448*, 22–31.
- [166] I. Lucentini, A. Casanovas, J. Llorca. Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production on Ni, Ru and Ni-Ru supported on CeO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 12693–12707.
- [167] V. Prasad, A. M. Karim, A. Arya, D. G. Vlachos. Assessment of Overall Rate Expressions and Multiscale, Microkinetic Model Uniqueness via Experimental Data Injection: Ammonia Decomposition on Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrogen Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 5255–5265.

- [168] A. M. Karim, V. Prasad, G. Mpourmpakis, W. W. Lonergan, A. I. Frenkel, J. G. Chen, D. G. Vlachos. 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. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12230–12239.
- [169] K. McCullough, P.-H. Chiang, J. D. Jimenez, J. A. Lauterbach. Material discovery and high throughput exploration of Ru based catalysts for low temperature ammonia decomposition. *Materials (Basel)*, **2020**, *13*, 1–19.
- [170] Q. Su, L. Gu, Y. Yao, J. Zhao, W. Ji, W. Ding, C.-T. Au. Layered double hydroxides derived Ni<sub>x</sub>(Mg<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>n</sub>) catalysts: Enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *201*, 451–460.
- [171] J. W. Makepeace, T. J. Wood, H. M. A. Hunter, M. O. Jones, W. I. F. David. Ammonia decomposition catalysis using non-stoichiometric lithium imide. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 3805–3815.
- [172] P. L. Bramwell, S. Lentink, P. Ngene, P. E. De Jongh. Effect of Pore Confinement of LiNH<sub>2</sub> on Ammonia Decomposition Catalysis and the Storage of Hydrogen and Ammonia. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 27212–27220.
- [173] K. Lamb, S. S. Hla, M. Dolan. Ammonia decomposition kinetics over LiOH-promoted,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -supported Ru catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 3726–3736.
- [174] L. Torrente-Murciano, A. K. Hill, T. E. Bell. Ammonia decomposition over cobalt/carbon catalysts—Effect of carbon support and electron donating promoter on activity. *Catal. Today*, **2017**, *286*, 131–140.
- [175] W. Raróg-Pilecka, D. Szmigiel, A. Komornicki, J. Zieliński, Z. Kowalczyk. Catalytic properties of small ruthenium particles deposited on carbon: Ammonia decomposition studies. *Carbon N. Y.*, **2003**, *41*, 589–591.
- [176] P. Xie, Y. Yao, Z. Huang, Z. Liu, J. Zhang, T. Li, G. Wang, R. Shahbazian-Yassar, L. Hu, C. Wang. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts. *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 1–12.
- [177] L. Wang, J. Chen, L. Ge, V. Rudolph, Z. Zhu. Difference in the cooperative interaction between carbon nanotubes and Ru particles loaded on their internal/external surface. *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 12641–12647.
- [178] W. Zheng, J. Zhang, B. Zhu, R. Blume, Y. Zhang, K. Schlichte, R. Schlögl, F. Schüth, D. S. Su. Structure-function correlations for Ru/CNT in the catalytic decomposition of ammonia. *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 226–230.
- [179] C. Chen, Y. Chen, A. M. Ali, W. Luo, J. Wen, L. Zhang, H. Zhang. Bimetallic Ru-Fe Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes for Ammonia Decomposition and Synthesis. *Chem. Eng. Technol.*, **2020**, *43*, 719–730.
- [180] J. Guo, Z. Chen, A. Wu, F. Chang, P. Wang, D. Hu, G. Wu, Z. Xiong, P. Yu, P. Chen. Electronic promoter or reacting species? The role of LiNH<sub>2</sub> on Ru in catalyzing NH<sub>3</sub> decomposition. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 15161–15164.
- [181] J. Guo, P. Wang, G. Wu, A. Wu, D. Hu, Z. Xiong, J. Wang, P. Yu, F. Chang, Z. Chen, P. Chen. Lithium Imide Synergy with 3d Transition-Metal Nitrides Leading to Unprecedented Catalytic Activities for Ammonia Decomposition. *Angew. Chemie*, **2015**, *127*, 2993–2997.
- [182] F. Chang, H. Wu, R. Van der Pluijm, J. Guo, P. Ngene, P. E. De Jongh. Effect of Pore Confinement of NaNH<sub>2</sub> and KNH<sub>2</sub> on Hydrogen Generation from Ammonia. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 21487–21496.
- [183] W. Zheng, T. P. Cotter, P. Kaghazchi, T. Jacob, B. Frank, K. Schlichte, W. Zhang, D. S. Su,



- F. Schüth, R. Schlögl. Experimental and theoretical investigation of molybdenum carbide and nitride as catalysts for ammonia decomposition. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 3458–3464.
- [184] P. Yu, J. Guo, L. Liu, P. Wang, F. Chang, H. Wang, X. Ju, P. Chen. Effects of Alkaline Earth Metal Amides on Ru in Catalytic Ammonia Decomposition. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 2822–2828.
- [185] A. Takahashi, T. Fujitani. Kinetic Analysis of Decomposition of Ammonia over Nickel and Ruthenium Catalysts. *J. Chem. Eng. Japan*, **2016**, *49*, 22–28.
- [186] A. Maeda, Z. Hu, K. Kunimori, T. Uchijima. Effect of high-temperature reduction on ammonia decomposition over niobia-supported and niobia-promoted rhodium catalysts. *Catal. Letters*, **1988**, *1*, 155–157.
- [187] D. J. Richardson, K. Hellgardt, P. A. Russell, G. Mason, B. A. Buffman. Flux response analysis: A study of ammonia decomposition over Pt/alumina. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2004**, *82*, 1397–1403.
- [188] J. Polański, P. Bartczak, W. Ambrozkiwicz, R. Sitko, T. Siudyga, A. Mianowski, J. Szade, K. Balin, J. Lelątko. Ni-supported Pd nanoparticles with Ca promoter: A new catalyst for low-temperature ammonia cracking. *PLoS One*, **2015**, *10*, DOI 10.1371/journal.pone.0136805.
- [189] J.-G. Choi. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts. *J. Catal.*, **1999**, *182*, 104–116.
- [190] D. Varışlı, T. Rona. CO<sub>x</sub> free hydrogen production from ammonia decomposition over platinum based siliceous materials. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2012**, *10*, 1–30.
- [191] J. Donald, C. (Charles) Xu, H. Hashimoto, E. Byambajav, Y. Ohtsuka. Novel carbon-based Ni/Fe catalysts derived from peat for hot gas ammonia decomposition in an inert helium atmosphere. *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, *375*, 124–133.
- [192] Y.-Q. Gu, Z. Jin, H. Zhang, R.-J. Xu, M.-J. Zheng, Y.-M. Guo, Q.-S. Song, C.-J. Jia. Transition metal nanoparticles dispersed in an alumina matrix as active and stable catalysts for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 17172–17180.
- [193] X.-C. Hu, W.-W. Wang, Z. Jin, X. Wang, R. Si, C.-J. Jia. Transition metal nanoparticles supported La-promoted MgO as catalysts for hydrogen production via catalytic decomposition of ammonia. *J. Energy Chem.*, **2019**, *38*, 41–49.
- [194] H. Zhang, Y. A. Alhamed, Y. Kojima, A. A. Al-Zahrani, L. A. Petrov. Cobalt supported on carbon nanotubes. An efficient catalyst for ammonia decomposition. *Comptes Rendus L'Academie Bulg. des Sci.*, **2013**, *66*, 519–524.
- [195] Y. Xun, X. He, H. Yan, Z. Gao, Z. Jin, C. Jia. Fe- and Co-doped lanthanum oxides catalysts for ammonia decomposition: Structure and catalytic performances. *J. Rare Earths*, **2017**, *35*, 15–23.
- [196] C. Xu, N. Tsubouchi, H. Hashimoto, Y. Ohtsuka. Catalytic decomposition of ammonia gas with metal cations present naturally in low rank coals. *Fuel*, **2005**, *84*, 1957–1967.
- [197] J. Zhang, H. Xu, W. Li. Kinetic study of NH<sub>3</sub> decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect. *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, *296*, 257–267.
- [198] J. Zhang, H. Xu, X. Jin, Q. Ge, W. Li. 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. *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**,



- 290, 87–96.
- [199] H. Yan, Y.-J. Xu, Y.-Q. Gu, H. Li, X. Wang, Z. Jin, S. Shi, R. Si, C.-J. Jia, C.-H. Yan. Promoted Multimetal Oxide Catalysts for the Generation of Hydrogen via Ammonia Decomposition. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 7685–7696.
- [200] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi. Ammonia Decomposition over Nickel Catalysts Supported on Rare-Earth Oxides for the On-Site Generation of Hydrogen. *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 2988–2995.
- [201] I. Nakamura, T. Fujitani. Role of metal oxide supports in NH<sub>3</sub> decomposition over Ni catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**, *524*, 45–49.
- [202] H. Muroyama, C. Saburi, T. Matsui, K. Eguchi. Ammonia decomposition over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for on-site generation of hydrogen. *Appl. Catal. A Gen.*, **2012**, *443–444*, 119–124.
- [203] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi. Promotion effect of rare-earth elements on the catalytic decomposition of ammonia over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catal. A Gen.*, **2015**, *505*, 77–85.
- [204] K. Okura, K. Miyazaki, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi. Ammonia decomposition over Ni catalysts supported on perovskite-type oxides for the on-site generation of hydrogen. *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 32102–32110.
- [205] Y. Liu, H. Wang, J. Li, Y. Lu, H. Wu, Q. Xue, L. Chen. Monolithic microfibrous nickel catalyst co-modified with ceria and alumina for miniature hydrogen production via ammonia decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, *328*, 77–82.
- [206] W. Zheng, J. Zhang, Q. Ge, H. Xu, W. Li. 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. *Appl. Catal. B Environ.*, **2008**, *80*, 98–105.
- [207] P. Vacharapong, S. Arayawate, S. Henpraserttae, S. Katanyutanon, S. Charojrochkul, L. Lawtrakul, P. Toochinda. Effect of Magnetic Inducement in Preparation of Ni/Ce-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Ammonia Decomposition. *ChemistrySelect*, **2019**, *4*, 11913–11919.
- [208] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu. Promotion effect of cerium and lanthanum oxides on Ni/SBA-15 catalyst for ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2008**, *131*, 444–449.
- [209] A. Trovarelli, J. Llorca. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 4716–4735.
- [210] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing materials. *Catal. Rev.*, **1996**, *38*, 439–520.
- [211] C. T. Campbell, C. H. F. Peden. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science (80-. )*, **2005**, *309*, 713–714.
- [212] M. Melchionna, P. Fornasiero. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Mater. Today*, **2014**, *17*, 349–357.
- [213] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, D. W. Goodman. Production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen for fuel cells via step-wise hydrocarbon reforming and catalytic dehydrogenation of ammonia. *Chem. Eng. J.*, **2003**, *93*, 69–80.
- [214] R. Atsumi, R. Noda, H. Takagi, L. Vecchione, A. Di Carlo, Z. Del Prete, K. Kuramoto. Ammonia decomposition activity over Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts with different pore diameters. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 13954–13961.
- [215] Y. Li, J. Wen, A. M. Ali, M. Duan, W. Zhu, H. Zhang, C. Chen, Y. Li. Size structure –

- catalytic performance correlation of supported Ni/MCF-17 catalysts for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 6364–6367.
- [216] X. Duan, G. Qian, Y. Liu, J. Ji, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan. Structure sensitivity of ammonia decomposition over Ni catalysts: A computational and experimental study. *Fuel Process. Technol.*, **2013**, 108, 112–117.
- [217] L.-F. Zhang, M. Li, T.-Z. Ren, X. Liu, Z.-Y. Yuan. Ce-modified Ni nanoparticles encapsulated in SiO<sub>2</sub> for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production via ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 2648–2656.
- [218] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu. Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, 337, 138–147.
- [219] L. Li, F. Chen, J. Shao, Y. Dai, J. Ding, Z. Tang. Attapulgite clay supported Ni nanoparticles encapsulated by porous silica: Thermally stable catalysts for ammonia decomposition to CO<sub>x</sub> free hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 21157–21165.
- [220] S. F. Kurtoğlu, S. Sarp, C. Yılmaz Akkaya, B. Yağcı, A. Motallebzadeh, S. Soyer-Uzun, A. Uzun. CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia decomposition over sepiolite-supported nickel catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 9954–9968.
- [221] S. Henpraserttae, H. W. Leong, P. Ratprasatpon, J. Moolgate, P. Toochinda. Effect of acidic sites of support to nickel catalysts for ammonia decomposition, in *2016 2nd Asian Conf. Def. Technol.*, **2016**, pp. 167–169.
- [222] S. Henpraserttae, S. Charojrochkul, W. Klysubun, L. Lawtrakul, P. Toochinda. Reduced Temperature Ammonia Decomposition Using Ni/Zr-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Catal. Letters*, **2018**, 148, 1775–1783.
- [223] S. Henpraserttae, S. Charojrochkul, L. Lawtrakul, P. Toochinda. Ni-based Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia Decomposition: Effect of Dopants and Urine Application. *ChemistrySelect*, **2018**, 3, 11842–11850.
- [224] Q.-F. Deng, H. Zhang, X.-X. Hou, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan. High-surface-area Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> solid solutions supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 15901–15907.
- [225] D. Sima, H. Wu, K. Tian, S. Xie, J. J. Foo, S. Li, D. Wang, Y. Ye, Z. Zheng, Y. Q. Liu. Enhanced low temperature catalytic activity of Ni/Al–Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> for hydrogen production from ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 9342–9352.
- [226] J. Zhao, L. Deng, W. Zheng, S. Xu, Q. Yu, X. Qiu. Nickel-induced structure transformation in hydrocalumite for enhanced ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 12244–12255.
- [227] K. Sato, N. Abe, T. Kawagoe, S. Miyahara, K. Honda, K. Nagaoka. Supported Ni catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for the production of hydrogen by ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, 42, 6610–6617.
- [228] H. Inokawa, T. Ichikawa, H. Miyaoka. Catalysis of nickel nanoparticles with high thermal stability for ammonia decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2015**, 491, 184–188.
- [229] Y. A. Alhamed, H. Zhang, Y. Kojima, A. A. Al-Zahrani, D. Hafedh, L. A. Petrov. Effect of surface functional groups attached to carbon nanotubes used as support of nickel catalysts on their structure and catalytic performance for ammonia decomposition. *Comptes Rendus L'Academie Bulg. des Sci.*, **2014**, 67, 519–526.

- [230] H. Zhang, Y. A. Alhamed, Y. Kojima, A. A. Al-Zahrani, H. Miyaoka, L. A. Petrov. Structure and catalytic properties of Ni/MWCNTs and Ni/AC catalysts for hydrogen production via ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 277–287.
- [231] T. Meng, Q.-Q. Xu, Y.-T. Li, J.-L. Chang, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan. Nickel nanoparticles highly dispersed on reduced graphene oxide for ammonia decomposition to hydrogen. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, *32*, 373–379.
- [232] J. L. Cao, Z.-L. Yan, Q.-F. Deng, Z.-Y. Yuan, Y. Wang, G. Sun, X.-D. Wang, B. Hari, Z.-Y. Zhang. Homogeneous precipitation method preparation of modified red mud supported Ni mesoporous catalysts for ammonia decomposition. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 361–368.
- [233] J.-L. Cao, Z.-L. Yan, Q.-F. Deng, Y. Wang, Z.-Y. Yuan, G. Sun, T.-K. Jia, X.-D. Wang, H. Bala, Z.-Y. Zhang. Mesoporous modified-red-mud supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 5747–5755.
- [234] A.-H. Lu, J.-J. Nitz, M. Comotti, C. Weidenthaler, K. Schlichte, C. W. Lehmann, O. Terasaki, F. Schüth. Spatially and size selective synthesis of Fe-based nanoparticles on ordered mesoporous supports as highly active and stable catalysts for ammonia decomposition. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14152–14162.
- [235] H. Tüysüz, F. Schüth, L. Zhi, K. Müllen, M. Comotti. Ammonia decomposition over iron phthalocyanine-based materials. *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 1453–1459.
- [236] C. Liang, W. Li, Z. Wei, Q. Xin, C. Li. Catalytic decomposition of ammonia over Nitrided  $\text{MoN}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiMoN}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 3694–3697.
- [237] X. Han, W. Chu, P. Ni, S. Z. Luo, T. Zhang. Promoting effects of iridium on nickel based catalyst in ammonia decomposition. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2007**, *35*, 691–695.
- [238] C. Huang, H. Li, J. Yang, C. Wang, F. Hu, X. Wang, Z. H. Lu, G. Feng, R. Zhang.  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  solid solutions-supported Ni-Co bimetal nanocatalysts for  $\text{NH}_3$  decomposition. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *478*, 708–716.
- [239] Z.-P. Hu, C.-C. Weng, C. Chen, Z.-Y. Yuan. Catalytic decomposition of ammonia to  $\text{CO}_x$ -free hydrogen over Ni/ZSM-5 catalysts: A comparative study of the preparation methods. *Appl. Catal. A Gen.*, **2018**, *562*, 49–57.
- [240] C. H. Kunsman. The decomposition of ammonia on iron catalysts. *Science (80-. )*, **1927**, *65*, 527–528.
- [241] Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, M. Muhler, O. Hinrichsen. Effect of Potassium on the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition over Fused Iron Catalyst at Atmospheric Pressure. *J. Catal.*, **1997**, *169*, 407–414.
- [242] W. Arabczyk, R. Pelka. Studies of the kinetics of two parallel reactions: Ammonia decomposition and nitriding of iron catalyst. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 411–416.
- [243] N. E. F. Othman, H. M. Salleh, H. Purwanto. Utilization of Low-grade Iron Ore in Ammonia Decomposition. *Procedia Chem.*, **2016**, *19*, 119–124.
- [244] J.-C. Tseng, D. Gu, C. Pistidda, C. Horstmann, M. Dornheim, J. Ternieden, C. Weidenthaler. Tracking the Active Catalyst for Iron-Based Ammonia Decomposition by In Situ Synchrotron Diffraction Studies. *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 1–9.
- [245] R. Pelka, I. Moszyńska, W. Arabczyk. Catalytic ammonia decomposition over Fe/Fe<sub>4</sub>N. *Catal. Letters*, **2009**, *128*, 72–76.
- [246] R. Pelka, W. Arabczyk. Studies of the kinetics of reaction between iron catalysts and ammonia-nitriding of nanocrystalline iron with parallel catalytic ammonia

- decomposition. *Top. Catal.*, **2009**, *52*, 1506–1516.
- [247] R. Pelka, K. Kiełbasa, W. Arabczyk. Catalytic ammonia decomposition during nanocrystalline iron nitriding at 475°C with NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> mixtures of different nitriding potentials. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 6178–6185.
- [248] K. Kiełbasa, R. Pelka, W. Arabczyk. Studies of the kinetics of ammonia decomposition on promoted nanocrystalline iron using gas phases of different nitriding degree. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 4531–4534.
- [249] R. Pelka, K. Kiełbasa, W. Arabczyk. The effect of iron nanocrystallites' size in catalysts for ammonia synthesis on nitriding reaction and catalytic ammonia decomposition. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2011**, *9*, 240–244.
- [250] R. Pelka, W. Arabczyk. Influence of chemical composition of nanocrystalline iron's surface on the rates of two parallel reactions: Nitriding and catalytic decomposition of ammonia. *Chem. Pap.*, **2012**, *66*, 18–25.
- [251] M. Feyen, C. Weidenthaler, R. Güttel, K. Schlichte, U. Holle, A. H. Lu, F. Schüth. High-temperature stable, iron-based core-shell catalysts for ammonia decomposition. *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, *17*, 598–605.
- [252] Y. Li, L. Yao, S. Liu, J. Zhao, W. Ji, C.-T. Au. Cs-modified iron nanoparticles encapsulated in microporous and mesoporous SiO<sub>2</sub> for CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> production via ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2011**, *160*, 79–86.
- [253] Z.-P. Hu, L. Chen, C. Chen, Z.-Y. Yuan. Fe/ZSM-5 catalysts for ammonia decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. *Mol. Catal.*, **2018**, *455*, 14–22.
- [254] H.-Z. Cui, Y.-Q. Gu, X.-X. He, S. Wei, Z. Jin, C.-J. Jia, Q.-S. Song. Iron-based composite nanostructure catalysts used to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Sci. Bull.*, **2016**, *61*, 220–226.
- [255] N. Tsubouchi, H. Hashimoto, Y. Ohtsuka. High catalytic performance of fine particles of metallic iron formed from limonite in the decomposition of a low concentration of ammonia. *Catal. Letters*, **2005**, *105*, 203–208.
- [256] D. Rein, K. Friedel Ortega, C. Weidenthaler, E. Bill, M. Behrens. The roles of Coprecipitation pH, phase-purity and alloy formation for the ammonia decomposition activity of Ga-promoted Fe/MgO catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2017**, *548*, 52–61.
- [257] K. F. Ortega, D. Rein, C. Lüttmann, J. Heese, F. Özcan, M. Heidelmann, J. Folke, K. Kähler, R. Schlögl, M. Behrens. Ammonia Decomposition and Synthesis over Multinary Magnesiumferrites: Promotional Effect of Ga on Fe Catalysts for the Decomposition Reaction. *ChemCatChem*, **2017**, *9*, 659–671.
- [258] M. Itoh, M. Masuda, K. Machida. Hydrogen Generation by Ammonia Cracking with Iron Metal-Rare Earth Oxide Composite Catalyst. *Mater. Trans.*, **2002**, *43*, 2763–2767.
- [259] L. Li, Q. Meng, W. Ji, J. Shao, Q. Xu, J. Yan. Embedded iron nanoparticles by graphitized carbon as highly active yet stable catalyst for ammonia decomposition. *Mol. Catal.*, **2017**, *442*, 147–153.
- [260] A. Jedynak, Z. Kowalczyk, D. Szmigiel, W. Raróg-Pilecka, J. Zieli. Ammonia decomposition over the carbon-based iron catalyst promoted with potassium. *Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, *237*, 223–226.
- [261] J. Ji, X. Duan, G. Qian, P. Li, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan. Fe particles on the tops of carbon nanofibers immobilized on structured carbon microfibers for ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2013**, *216*, 254–260.

- [262] J. Ji, X. Yan, G. Qian, C. Peng, X. Duan, X. Zhou. Morphology and location manipulation of Fe nanoparticles on carbon nanofibers as catalysts for ammonia decomposition to generate hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 17466–17475.
- [263] X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, W. Yuan. Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition. *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, *101*, 189–196.
- [264] Y. Wang, M. Ross Kunz, S. Siebers, H. W. Rollins, J. Gleaves, G. Yablonsky, R. Fushimi. Transient kinetic experiments within the high conversion domain: The case of ammonia decomposition. *Catalysts*, **2019**, *9*, 1–19.
- [265] T. Otremba, N. Frenzel, M. Lerch, T. Ressler, R. Schomäcker. Kinetic studies on ammonia decomposition over zirconium oxynitride. *Appl. Catal. A Gen.*, **2011**, *392*, 103–110.
- [266] S. a. Vilekar, I. Fishtik, R. Datta. The peculiar catalytic sequence of the ammonia decomposition reaction and its steady-state kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, **2012**, *71*, 333–344.
- [267] W. Arabczyk, J. Zamłyński. Study of the ammonia decomposition over iron catalysts. *Catal. Letters*, **1999**, *60*, 167–171.
- [268] J. Zhang, J.-O. Muller, W. Zheng, D. Wang, D. Su, R. Schlogl. Individual Fe-Co Alloy Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Structural and Catalytic Properties. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 2738–2743.
- [269] B. Lorenzut, T. Montini, M. Bevilacqua, P. Fornasiero. FeMo-based catalysts for H<sub>2</sub> production by NH<sub>3</sub> decomposition. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *125*, 409–417.
- [270] Z. Lendzion-Bieluń, R. Pelka, W. Arabczyk. Study of the kinetics of ammonia synthesis and decomposition on iron and cobalt catalysts. *Catal. Letters*, **2009**, *129*, 119–123.
- [271] Z.-S. Zhang, X. P. Fu, W.-W. Wang, Z. Jin, Q.-S. Song, C.-J. Jia. Promoted porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for ammonia decomposition. *Sci. China Chem.*, **2018**, *61*, 1389–1398.
- [272] Ł. Czekajło, Z. Lendzion-Bieluń. Effect of preparation conditions and promoters on the structure and activity of the ammonia decomposition reaction catalyst based on nanocrystalline cobalt. *Chem. Eng. J.*, **2016**, *289*, 254–260.
- [273] Y.-Q. Gu, X.-P. Fu, P.-P. Du, D. Gu, Z. Jin, Y.-Y. Huang, R. Si, L.-Q. Zheng, Q.-S. Song, C.-J. Jia, C. Weidenthaler. *In Situ* X-ray Diffraction Study of Co-Al Nanocomposites as Catalysts for Ammonia Decomposition. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 17102–17110.
- [274] H. Zhang, Y. A. Alhamed, W. Chu, Z. Ye, A. Alzahrani, L. Petrov. Controlling Co-support interaction in Co/MWCNTs catalysts and catalytic performance for hydrogen production via NH<sub>3</sub> decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, *464–465*, 156–164.
- [275] H. Zhang, Y. A. Alhamed, A. Al-Zahrani, M. Daous, H. Inokawa, Y. Kojima, L. A. Petrov. Tuning catalytic performances of cobalt catalysts for clean hydrogen generation via variation of the type of carbon support and catalyst post-treatment temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 17573–17582.
- [276] H. A. Lara-García, J. A. Mendoza-Nieto, H. Pfeiffer, L. Torrente-Murciano. CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia on novel cobalt catalysts supported on 1D titanate nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 30062–30074.
- [277] S. Podila, Y. A. Alhamed, A. A. Alzahrani, L. A. Petrov. Hydrogen production by ammonia decomposition using Co catalyst supported on Mg mixed oxide systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 15411–15422.
- [278] S. Podila, H. Driss, S. F. Zaman, Y. A. Alhamed, A. A. Alzahrani, M. A. Daous, L. A. Petrov.



- Hydrogen generation by ammonia decomposition using Co/MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Influence of support calcination atmosphere. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2016**, *414*, 130–139.
- [279] S. Podila, H. Driss, S. F. Zaman, A. M. Ali, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, L. A. Petrov. Effect of preparation methods on the catalyst performance of Co/Mg–La mixed oxide catalyst for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production by ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 24213–24221.
- [280] X.-C. Hu, W.-W. Wang, Y.-Q. Gu, Z. Jin, Q.-S. Song, C.-J. Jia. Co-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalysts for CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen Production by Ammonia Decomposition. *Chempluschem*, **2017**, *82*, 368–375.
- [281] D. Varisli, N. G. Kaykac. CO<sub>x</sub> free hydrogen production over cobalt incorporated silicate structured mesoporous catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *127*, 389–398.
- [282] D. Varışlı, N. G. Kaykac. Hydrogen from ammonia over cobalt incorporated silicate structured catalysts prepared using different cobalt salts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 5955–5968.
- [283] Z. Lendzion-Bieluń, U. Narkiewicz, W. Arabczyk. Cobalt-based catalysts for ammonia decomposition. *Materials (Basel)*, **2013**, *6*, 2400–2409.
- [284] J. Ji, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, G. Tong, W. Yuan. Towards an efficient CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 12490–12498.
- [285] X. Duan, G. Qian, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan. MCM-41 supported Co-Mo bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *Chem. Eng. J.*, **2012**, *207–208*, 103–108.
- [286] V. Tagliazucca, K. Schlichte, F. Schüth, C. Weidenthaler. Molybdenum-based catalysts for the decomposition of ammonia: In situ X-ray diffraction studies, microstructure, and catalytic properties. *J. Catal.*, **2013**, *305*, 277–289.
- [287] P. Santhana Krishnan, M. Neelaveni, P. Tamizhdurai, M. Mythily, S. Krishna Mohan, V. L. Mangesh, K. Shanthi. CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation via decomposition of ammonia over Al, Ti and Zr–Laponite supported MoS<sub>2</sub> catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 8568–8583.
- [288] J. Xu, H. Yan, Z. Jin, C.-J. Jia. Facile Synthesis of Stable MO<sub>2</sub>N Nanobelts with High Catalytic Activity for Ammonia Decomposition. *Chinese J. Chem.*, **2019**, *37*, 364–372.
- [289] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu. Influence of Preparation Conditions on the Catalytic Performance of MoN<sub>x</sub>/SBA-15 for Ammonia Decomposition. *J. Nat. Gas Chem.*, **2006**, *15*, 178–180.
- [290] L. Li, W. Chu, C. Ding, X. Xi, R. Jiang, J. Yan. Embedded MoN@C nanocomposites as an advanced catalyst for ammonia decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 30630–30638.
- [291] R. S. Wise, E. J. Markel. Catalytic NH<sub>3</sub> Decomposition by Topotactic Molybdenum Oxides and Nitrides: Effect on Temperature Programmed γ-Mo<sub>2</sub>N Synthesis. *J. Catal.*, **1994**, *145*, 335–343.
- [292] V. Tagliazucca, M. Leoni, C. Weidenthaler. Crystal structure and microstructural changes of molybdenum nitrides traced during catalytic reaction by in situ X-ray diffraction studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 6182–6188.
- [293] S. Podila, S. F. Zaman, H. Driss, Y. A. Alhamed, A. A. Al-Zahrani, L. A. Petrov. Hydrogen



- production by ammonia decomposition using high surface area Mo<sub>2</sub>N and Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 1496–1506.
- [294] L. A. Jolaoso, S. F. Zaman, S. Podila, H. Driss, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, L. Petrov. Ammonia decomposition over citric acid induced  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N and Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 4839–4844.
- [295] S. F. Zaman, L. A. Jolaloso, A. A. Al-Zahrani, Y. A. Alhamed, S. Podila, H. Driss, M. A. Daous, L. A. Petrov. Study of Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N catalyst for ammonia decomposition. *Bulg. Chem. Commun.*, **2018**, *50*, 181–188.
- [296] A. Srifa, K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi. CO<sub>x</sub>-free hydrogen production via ammonia decomposition over molybdenum nitride-based catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 7495–7504.
- [297] S. F. Zaman, L. A. Jolaloso, S. Podila, A. A. Al-Zahrani, Y. A. Alhamed, H. Driss, M. M. Daous, L. A. Petrov. Ammonia decomposition over citric acid chelated  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N and Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 17252–17258.
- [298] J.-G. Choi, J. Ha, J.-W. Hong. Synthesis and catalytic properties of vanadium interstitial compounds. *Appl. Catal. A Gen.*, **1998**, *168*, 47–56.
- [299] J.-G. Choi, M.-K. Jung, S. Choi, T.-K. Park, I. H. Kuk, J. H. Yoo, H. S. Park, H.-S. Lee, D.-H. Ahn, H. Chung. Synthesis and catalytic properties of vanadium nitrides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 993–996.
- [300] J.-G. Choi, H.-G. Oh, Y.-S. Back. Tantalum carbide hydrodenitrogenation catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.*, **1998**, *4*, 94–98.
- [301] A. Kraupner, Markus Antonietti, R. Palkovits, K. Schlicht, C. Giordano. Mesoporous Fe<sub>3</sub>C sponges as magnetic supports and as heterogeneous catalyst. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 6019–6022.
- [302] S. S. Pansare, W. Torres, J. G. Goodwin Jr. Ammonia decomposition on tungsten carbide. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, 649–654.
- [303] X. Cui, H. Li, L. Guo, D. He, H. Chen, J. Shi. Synthesis of mesoporous tungsten carbide by an impregnation–compaction route, and its NH<sub>3</sub> decomposition catalytic activity. *Dalt. Trans.*, **2008**, 6435–6440.
- [304] H. Soerijanto, C. Rödel, U. Wild, M. Lerch, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler. The impact of nitrogen mobility on the activity of zirconium oxynitride catalysts for ammonia decomposition. *J. Catal.*, **2007**, *250*, 19–24.
- [305] P. Wang, J. Guo, Z. Xiong, G. Wu, J. Wang, P. Chen. The interactions of Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 14171–14177.
- [306] H. Cao, J. Guo, F. Chang, C. Pistidda, W. Zhou, X. Zhang, A. Santoru, H. Wu, N. Schell, R. Niewa, P. Chen, T. Klassen, M. Dornheim. Transition and Alkali Metal Complex Ternary Amides for Ammonia Synthesis and Decomposition. *Chem. - A Eur. J.*, **2017**, *23*, 9766–9771.
- [307] X. Duan, J. Ji, X. Yan, G. Qian, D. Chen, X. Zhou. Understanding Co-Mo Catalyzed Ammonia Decomposition: Influence of Calcination Atmosphere and Identification of Active Phase. *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 938–945.
- [308] Z. Zhao, H. Zou, W. Lin. Effect of rare earth and other cationic promoters on properties of CoMoN<sub>x</sub>/CNTs catalysts for ammonia decomposition. *J. Rare Earths*, **2013**, *31*, 247–250.
- [309] A. Srifa, K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi. Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs-modified Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts. *Appl.*

*Catal. B Environ.*, **2017**, *218*, 1–8.

- [310] D. V. Leybo, A. N. Baiguzhina, D. S. Muratov, D. I. Arkhipov, E. A. Kolesnikov, V. V. Levina, N. I. Kosova, D. V. Kuznetsov. Effects of composition and production route on structure and catalytic activity for ammonia decomposition reaction of ternary Ni-Mo nitride catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 3854–3860.
- [311] T. Ehiro, K. Katagiri, S. Yamaguchi, T. Nishimura, M. Saito, Y. Yoshioka. The effects of the addition of calcium phosphate on catalytic activities for ammonia decomposition on CoMo-based catalysts. *J. Ceram. Soc. Japan*, **2019**, *127*, 802–809.
- [312] C. Egawa. Ammonia decomposition on Co/Mo(112) model surface. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, **2018**, *16*, 115–118.
- [313] Z. Lendzion-Bieluń, P. Rafałand, Ł. Czekajło. Characterization of FeCo based catalyst for ammonia decomposition. The effect of potassium oxide. *Polish J. Chem. Technol.*, **2014**, *16*, 111–116.
- [314] Z. Lendzion-Bieluń, W. Arabczyk. Fused Fe-Co catalysts for hydrogen production by means of the ammonia decomposition reaction. *Catal. Today*, **2013**, *212*, 215–219.
- [315] S. Podila, H. Driss, S. F. Zaman, A. M. Ali, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, L. A. Petrov. MgFe and Mg-Co-Fe mixed oxides derived from hydrotalcites: Highly efficient catalysts for CO<sub>x</sub> free hydrogen production from NH<sub>3</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 873–890.
- [316] A. S. Chellappa, C. M. Fischer, W. J. Thomson. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications. *Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, *227*, 231–240.
- [317] V. D. B. C. Dasireddy, B. Likozar. CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation via decomposition of ammonia over copper and zinc-based catalysts. *Fuel*, **2017**, *196*, 325–335.
- [318] S. Hajduk, V. D. B. C. Dasireddy, B. Likozar, G. Dražić, Z. Crnjak Orel. CO<sub>x</sub>-free hydrogen production via decomposition of ammonia over Cu-Zn-based heterogeneous catalysts and their activity/stability. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *211*, 57–67.
- [319] I. Lucentini, G. G. Colli, C. D. Luzi, I. Serrano, O. M. Martínez, J. Llorca. Catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru supported on CeO<sub>2</sub> for hydrogen production: Effect of metal loading and kinetic analysis. *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, *286*, 1–10.
- [320] W. I. F. David, J. W. Makepeace, S. K. Callear, H. M. A. Hunter, J. D. Taylor, T. J. Wood, M. O. Jones. Hydrogen production from ammonia using sodium amide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 13082–13085.
- [321] J. W. Makepeace, H. M. A. Hunter, T. J. Wood, R. I. Smith, C. A. Murray, W. I. F. David. Ammonia decomposition catalysis using lithium-calcium imide. *Faraday Discuss.*, **2016**, *188*, 525–544.
- [322] T. J. Wood, J. W. Makepeace. Assessing Potential Supports for Lithium Amide-imide Ammonia Decomposition Catalysts. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*, 2657–2663.
- [323] J. W. Makepeace, T. J. Wood, P. L. Marks, R. I. Smith, C. A. Murray, W. I. F. David. Bulk phase behavior of lithium imide-metal nitride ammonia decomposition catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 22689–22697.
- [324] T. J. Wood, J. W. Makepeace, W. I. F. David. Neutron diffraction and gravimetric study of the manganese nitriding reaction under ammonia decomposition conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 8547–8553.
- [325] F. Chang, J. Guo, G. Wu, P. Wang, P. Yu, P. Chen. Influence of alkali metal amides on the catalytic activity of manganese nitride for ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2017**, *286*, 141–146.

- [326] J. Guo, F. Chang, P. Wang, D. Hu, P. Yu, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen. Highly active MnN-Li<sub>2</sub>NH composite catalyst for producing CO<sub>x</sub>-free hydrogen. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 2708–2713.
- [327] P. Yu, J. Guo, L. Liu, P. Wang, G. Wu, F. Chang, P. Chen. Ammonia Decomposition with Manganese Nitride-Calcium Imide Composites as Efficient Catalysts. *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 364–369.
- [328] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, L. A. Le Grange, D. G. Bessarabov. A modelling evaluation of an ammonia-fuelled microchannel reformer for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 11390–11402.
- [329] W. Tsai, W. H. Weinberg. Steady-State Decomposition of Ammonia on the Ruthenium(001) Surface. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5302–5307.
- [330] R. W. McCabe. Kinetics of Ammonia Decomposition on Nickel. *J. Catal.*, **1983**, *79*, 445–450.
- [331] S. T. Oyama. Kinetics of Ammonia Decomposition on Vanadium Nitride. *J. Catal.*, **1992**, *133*, 358–369.
- [332] S. Armenise, F. Cazaña, A. Monzón, E. García-Bordejé. In situ generation of CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> by catalytic ammonia decomposition over Ru-Al-monoliths. *Fuel*, **2018**, *233*, 851–859.
- [333] S. Armenise, E. García-Bordejé, J. L. Valverde, E. Romeo, A. Monzón. A Langmuir-Hinshelwood approach to the kinetic modelling of catalytic ammonia decomposition in an integral reactor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 12104–12117.
- [334] M. E. E. Abashar. Multi-stage membrane reactors for hydrogen production by ammonia decomposition. *Int. J. Petrochemistry Res.*, **2018**, *2*, 109–115.
- [335] S. R. Deshmukh, A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos. Microreactor modeling for hydrogen production from ammonia decomposition on ruthenium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 2986–2999.
- [336] N. Itoh, A. Oshima, E. Suga, T. Sato. Kinetic enhancement of ammonia decomposition as a chemical hydrogen carrier in palladium membrane reactor. *Catal. Today*, **2014**, *236*, 70–76.
- [337] S. Kim, J. Song, H. Lim. Conceptual feasibility studies of a CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia decomposition in a membrane reactor for PEM fuel cells. *Korean J. Chem. Eng.*, **2018**, *35*, 1–8.
- [338] Z. Zhang, S. Liguori, T. F. Fuerst, J. D. Way, C. A. Wolden. Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor to Enable Hydrogen Storage and Utilization. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 5975–5985.
- [339] M. E. E. Abashar. Ultra-clean hydrogen production by ammonia decomposition. *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, **2018**, *30*, 2–11.
- [340] J. C. Ganley. A heterogeneous chemical reactor analysis and design laboratory: The kinetics of ammonia decomposition. *Educ. Chem. Eng.*, **2017**, *21*, 11–16.
- [341] G. Djéga-Mariadassou, C.-H. Shin, G. Bugli. Tamaru's model for ammonia decomposition over titanium oxynitride. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, *141*, 263–267.
- [342] H. Shindo, C. Egawa, T. Onishi, K. Tamaru. Mechanism of Ammonia Decomposition on Tungsten; NH<sub>3</sub> and ND<sub>3</sub> Isotope Effect. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, **1979**, *34a*, 96–98.
- [343] H. Shindo, C. Egawa, T. Onishi, K. Tamaru. Reaction mechanism of ammonia

- decomposition on tungsten. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **1980**, 76, 280–290.
- [344] K. Tamaru. Adsorption measurements during the decomposition of ammonia on a tungsten catalyst. *Trans. Faraday Soc.*, **1961**, 57, 1410–1415.
- [345] K. Tamaru. A “New” General Mechanism of Ammonia Synthesis and Decomposition on Transition Metals. *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 88–94.
- [346] A. R. De La Osa, A. De Lucas, A. Romero, J. L. Valverde, P. Sánchez. Kinetic models discrimination for the high pressure WGS reaction over a commercial CoMo catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 9673–9684.
- [347] Y. Wang, M. R. Kunz, Z. Fang, G. Yablonsky, R. Fushimi. Accumulation Dynamics as a New Tool for Catalyst Discrimination: An Example from Ammonia Decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 10238–10248.
- [348] S. R. Logan, C. Kemball. The catalytic decomposition of ammonia on evaporated metal films. *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, 56, 144–153.
- [349] D. A. Hansgen, D. G. Vlachos, J. G. Chen. Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction. *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 484–489.
- [350] D. A. Hansgen, L. M. Thomanek, J. G. Chen, D. G. Vlachos. Experimental and theoretical studies of ammonia decomposition activity on Fe-Pt, Co-Pt, and Cu-Pt bimetallic surfaces. *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134, 1847011–1847017.
- [351] X. Duan, J. Ji, G. Qian, C. Fan, Y. Zhu, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan. Ammonia decomposition on Fe(1 1 0), Co(1 1 1) and Ni(1 1 1) surfaces: A density functional theory study. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2012**, 357, 81–86.
- [352] D. A. Hansgen, D. G. Vlachos, J. G. Chen. Ammonia decomposition activity on monolayer Ni supported on Ru, Pt and WC substrates. *Surf. Sci.*, **2011**, 605, 2055–2060.
- [353] J.-Q. Zhong, X. Zhou, K. Yuan, C. A. Wright, A. Tadich, D. Qi, H. X. Li, K. Wu, G. Q. Xu, W. Chen. Probing the effect of the Pt-Ni-Pt(111) bimetallic surface electronic structures on the ammonia decomposition reaction. *Nanoscale*, **2017**, 9, 666–672.
- [354] K. S. Love, P. H. Emmett. The Catalytic Decomposition of Ammonia Over Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3297–3308.
- [355] N. Takezawa, I. Toyoshima. The change of the rate-determining step of the ammonia decomposition over an ammonia synthetic iron catalyst. *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 594–595.
- [356] N. Takezawa, I. Toyoshima. The rate-determining step of ammonia decomposition over a well-reduced doubly promoted iron catalyst. *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **1966**, 14, 41–58.
- [357] G. Ertl, M. Huber. Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron. *J. Catal.*, **1980**, 61, 537–539.
- [358] C. H. Kunsman. The thermal decomposition of ammonia on iron catalysts. II. *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 688–695.
- [359] C. H. Kunsman. The thermal decomposition of ammonia on tungsten, molybdenum and nickel. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1928**, 50, 2100–2113.
- [360] K. Rasim, M. Bobeth, W. Pompe, N. Seriani. A microkinetic model of ammonia decomposition on a Pt overlayer on Au(111). *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2010**, 325, 15–24.
- [361] J. J. Vajo, W. Tsai, W. H. Weinberg. Mechanistic details of the heterogeneous

- decomposition of ammonia on platinum. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 3243–3251.
- [362] C. Egawa, T. Nishida, S. Naito, K. Tamaru. Ammonia Decomposition on (1 1 10) and (0 0 1) Surfaces of Ruthenium. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **1984**, *80*, 1595–1604.
- [363] W. Huang, W. Lai, D. Xie. First-principles study of decomposition of NH<sub>3</sub> on Ir(1 0 0). *Surf. Sci.*, **2008**, *602*, 1288–1294.
- [364] S. Zhou, S. Lin, H. Guo. First-Principles Insights into Ammonia Decomposition Catalyzed by Ru Clusters Anchored on Carbon Nanotubes: Size Dependence and Interfacial Effects. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 9091–9100.
- [365] S. K. Roy, N. Ray, D. K. Mukherjee, S. P. Sen. Kinetics and Mechanism of Ammonia Decomposition over Alumina Supported Nickel Catalysts. *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.*, **1975**, *41*, 485–495.
- [366] W. Tsai, J. J. Vajo, W. H. Weinberg. Inhibition by hydrogen of the heterogeneous decomposition of ammonia on platinum. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4926–4932.
- [367] D. G. Löffler, L. D. Schmidt. Kinetics of NH<sub>3</sub> Decomposition on Polycrystalline Pt. *J. Catal.*, **1976**, *41*, 440–454.
- [368] D. G. Löffler, L. D. Schmidt. Kinetics of NH<sub>3</sub> Decomposition on Iron at High Temperatures. *J. Catal.*, **1976**, *44*, 244–258.
- [369] K. Hashimoto, N. Toukai. Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-form zeolite. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2000**, *161*, 171–178.
- [370] V. Prasad, D. G. Vlachos. Multiscale model and informatics-based optimal design of experiments: Application to the catalytic decomposition of ammonia on ruthenium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 6555–6567.
- [371] M. C. J. Bradford, P. E. Fanning, M. A. Vannice. Kinetics of NH<sub>3</sub> decomposition over well dispersed Ru. *J. Catal.*, **1997**, *172*, 479–484.
- [372] H. Mortensen, L. Diekhöner, A. Baurichter, E. Jensen, A. C. Luntz. Dynamics of ammonia decomposition on Ru(0001). *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 6882–6887.
- [373] G. Novell-Leruth, A. Valcárcel, J. Pérez-Ramírez, J. M. Ricart. Ammonia dehydrogenation over platinum-group metal surfaces. Structure, stability, and reactivity of adsorbed NH<sub>x</sub> species. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 860–868.
- [374] S. Stolbov, T. S. Rahman. First-principles study of some factors controlling the rate of ammonia decomposition on Ni and Pd surfaces. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 1–5.
- [375] W. Guo, D. G. Vlachos. Patched bimetallic surfaces are active catalysts for ammonia decomposition. *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 1–7.
- [376] H. Wu, J. E. Sutton, W. Guo, D. G. Vlachos. Volcano Curves for in Silico Prediction of Mono- And Bifunctional Catalysts: Application to Ammonia Decomposition. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 27097–27104.
- [377] E. Shustorovich, A. T. Bell. Synthesis and decomposition of ammonia on transition metal surfaces: bond-order-conservation-Morse-potential analysis. *Surf. Sci. Lett.*, **1991**, *259*, L791–L796.
- [378] Z. Jiang, P. Qin, T. Fang. Theoretical study of NH<sub>3</sub> decomposition on Pd-Cu (1 1 1) and Cu-Pd (1 1 1) surfaces: A comparison with clean Pd (1 1 1) and Cu (1 1 1). *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *371*, 337–342.
- [379] A. Mianowski, T. Siudyga, J. Polański. Szarawara–Kozik’s temperature criterion in the



- context of three-parameter equation for modeling ammonia or methanol decomposition during heterogenous catalysis. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2018**, *125*, 493–504.
- [380] S. F. Zaman. A DFT study of ammonia dissociation over  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  cluster. *Bulg. Chem. Commun.*, **2018**, *50*, 201–208.
- [381] T. J. Wood, J. W. Makepeace, H. M. A. Hunter, M. O. Jones, W. I. F. David. Isotopic studies of the ammonia decomposition reaction mediated by sodium amide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 22999–23006.
- [382] W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. Van Santen, G. Novell-Leruth, J. M. Ricart, J. Pérez-Ramírez. Ammonia dissociation on Pt{100}, Pt{111}, and Pt{211}: A comparative density functional theory study. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 17551–17557.
- [383] C. Popa, W. K. Offermans, R. A. Van Santen, A. P. J. Jansen. Ab initio density-functional theory study of  $\text{NH}_x$  dehydrogenation and reverse reactions on the Rh(111) surface. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **2006**, *74*, 1–10.
- [384] P. M. Gundry, J. Haber, F. C. Tompkins. Surface potential measurements on nickel and iron films during the chemisorption of ammonia, nitrogen, and hydrogen. *J. Catal.*, **1962**, *1*, 363–371.
- [385] G. Ertl, J. Rüstig. Decomposition of  $\text{NH}_3$  on nickel: Absence of a magneto-catalytic effect. *Surf. Sci.*, **1982**, *119*, 314–318.
- [386] K. Tamaru, K.-I. Tanaka, S. Fukasaku, S. Ishida. Decomposition of ammonia on a nickel catalyst. *Trans. Faraday Soc.*, **1965**, *61*, 765–772.
- [387] M. Hüttinger, J. Küppers. Intermediate product identification for ammonia decomposition at Ni (110). *Surf. Sci. Lett.*, **1983**, *130*, L277–L282.
- [388] D. Chrysostomou, J. Flowers, F. Zaera. Thermal chemistry of ammonia on Ni(110). *Surf. Sci.*, **1999**, *439*, 34–48.
- [389] M. Grunze, M. Golze, R. K. Driscoll, P. A. Dowben. Ammonia adsorption and decomposition on a Ni(110) surface. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1981**, *18*, 611–615.
- [390] I. C. Bassignana, K. Wagemann, J. Küppers, G. Ertl. Adsorption and thermal decomposition of ammonia on a Ni(110) surface: Isolation and identification of adsorbed  $\text{NH}_2$  and  $\text{NH}$ . *Surf. Sci.*, **1986**, *175*, 22–44.
- [391] X. Duan, G. Qian, C. Fan, Y. Zhu, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan. First-principles calculations of ammonia decomposition on Ni(110) surface. *Surf. Sci.*, **2012**, *606*, 549–553.
- [392] M. Grosman, D. G. Löffler. Kinetics of ammonia decomposition on polycrystalline tungsten. *J. Catal.*, **1983**, *80*, 188–193.
- [393] A. P. C. Reed, R. M. Lambert. Mechanism of ammonia decomposition on (100) oriented polycrystalline tungsten and single-crystal W(100). *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1954–1959.
- [394] M. Grosman, D. G. Löffler. Ammonia decomposition on Ir and Pt wires. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1987**, *33*, 87–92.
- [395] A. K. Santra, B. K. Min, C. W. Yi, K. Luo, T. V. Choudhary, D. W. Goodman. Decomposition of  $\text{NH}_3$  on Ir(100): A temperature programmed desorption study. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 340–344.
- [396] A. Amano, H. Taylor. The Decomposition of Ammonia on Ruthenium, Rhodium and Palladium Catalysts Supported on Alumina. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 4201–4204.
- [397] J. Zhao, C. Cui, H. Wang, J. Han, X. Zhu, Q. Ge. Insights into the Mechanism of Ammonia



- Decomposition on Molybdenum Nitrides Based on DFT Studies. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 554–564.
- [398] G. Lanzani, K. Laasonen. NH<sub>3</sub> adsorption and dissociation on a nanosized iron cluster. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 6571–6577.
- [399] A. Hellman, K. Honkala, I. N. Remediakis, Á. Logadóttir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov. Ammonia synthesis and decomposition on a Ru-based catalyst modeled by first-principles. *Surf. Sci.*, **2009**, *603*, 1731–1739.
- [400] H. Dietrich, K. Jacobi, G. Ertl. Decomposition of NH<sub>3</sub> on Ru(1121). *Surf. Sci.*, **1996**, *352–354*, 138–141.
- [401] W. J. McGill, F. Sebba. The kinetics of ammonia decomposition over vanadium nitride. *J. Catal.*, **1963**, *2*, 104–108.
- [402] J. P. McGeer, H. S. Taylor. Ammonia Decomposition and Related Phenomena on Rhenium Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 2743–2751.
- [403] Z. Jiang, P. Qin, T. Fang. Mechanism of ammonia decomposition on clean and oxygen-covered Cu (1 1 1) surface: A DFT study. *Chem. Phys.*, **2014**, *445*, 59–67.
- [404] J. L. Bao, E. A. Carter. Surface-Plasmon-Induced Ammonia Decomposition on Copper: Excited-State Reaction Pathways Revealed by Embedded Correlated Wavefunction Theory. *ACS Nano*, **2019**, *13*, 9944–9957.
- [405] S. Brunauer, K. S. Love, R. G. Keenan. Adsorption of Nitrogen and the Mechanism of Ammonia Decomposition Over Iron Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, *64*, 751–758.
- [406] K. M. Bui, J.-I. Iwata, Y. Kangawa, K. Shiraishi, Y. Shigeta, A. Oshiyama. First-principle study of ammonia decomposition and nitrogen incorporation on the GaN surface in metal organic vapor phase epitaxy. *J. Cryst. Growth*, **2019**, *507*, 421–424.
- [407] F. R. García-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Goguet, S. O. Shekhtman, C. Hardacre. TAP studies of ammonia decomposition over Ru and Ir catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 12892–12899.
- [408] P. S. Barbato, G. Landi, L. Lisi, A. Di Benedetto. CFD Simulations of Copper-Ceria Based Microreactor for COPROX. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2016**, *14*, 1301–1313.
- [409] K. Gyak, N. K. Vishwakarma, Y. Hwang, J. Kim, H. Yun, D. Kim. 3D-printed monolithic SiCN ceramic microreactors from a photocurable preceramic resin for the high temperature ammonia cracking process. *React. Chem. Eng.*, **2019**, *4*, 1393–1399.
- [410] J. C. Ganley, E. G. Seebauer, R. I. Masel. Development of a microreactor for the production of hydrogen from ammonia. *J. Power Sources*, **2004**, *137*, 53–61.
- [411] Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, P. J. A. Kenis. Ceramic microreactors for on-site hydrogen production. *J. Catal.*, **2006**, *241*, 235–242.
- [412] R. Z. Sørensen, L. J. E. Nielsen, S. Jensen, O. Hansen, T. Johannessen, U. Quaade, C. H. Christensen. Catalytic ammonia decomposition: Miniaturized production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen for fuel cells. *Catal. Commun.*, **2005**, *6*, 229–232.
- [413] R. Z. Sørensen, A. Klerke, U. Quaade, S. Jensen, O. Hansen, C. H. Christensen. Promoted Ru on high-surface area graphite for efficient miniaturized production of hydrogen from ammonia. *Catal. Letters*, **2006**, *112*, 77–81.
- [414] S. Armenise, L. Roldán, Y. Marco, A. Monzón, E. García-Bordejé. Elucidation of catalyst support effect for NH<sub>3</sub> decomposition using Ru nanoparticles on nitrogen-functionalized carbon nanofiber monoliths. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 26385–26395.

- [415] Z. R. Ismagilov, S. R. Khairulin, R. A. Shkrabina, S. A. Yashnik, V. A. Ushakov, J. A. Moulijn, A. D. Van Langeveld. Deactivation of manganese oxide-based honeycomb monolith catalyst under reaction conditions of ammonia decomposition at high temperature. *Catal. Today*, **2001**, *69*, 253–257.
- [416] Y. Liu, H. Wang, J. Li, Y. Lu, Q. Xue, J. Chen. Microfibrous Entrapped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using SS-316 Fibers for H<sub>2</sub> Production from NH<sub>3</sub>. *AIChE J.*, **2007**, *53*, 1845–1849.
- [417] Y. Lu, H. Wang, Y. Liu, Q. Xue, L. Chen, M. He. Novel microfibrous composite bed reactor: High efficiency H<sub>2</sub> production from NH<sub>3</sub> with potential for portable fuel cell power supplies. *Lab Chip*, **2007**, *7*, 133–140.
- [418] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, D. G. Bessarabov. Performance evaluation of a high-throughput microchannel reactor for ammonia decomposition over a commercial Ru-based catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 2921–2926.
- [419] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, D. G. Bessarabov. Hydrogen production from ammonia decomposition over a commercial Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a microchannel reactor: Experimental validation and CFD simulation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 3774–3785.
- [420] S. R. Deshmukh, D. G. Vlachos. CFD simulations of coupled, countercurrent combustor/reformer microdevices for hydrogen production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 4982–4992.
- [421] J. C. Ganley, E. G. Seebauer, R. I. Masel. Porous Anodic Alumina Microreactors for Production of Hydrogen from Ammonia. *AIChE J.*, **2004**, *50*, 829–834.
- [422] A. C. Dillon, P. Gupta, M. B. Robinson, A. S. Bracker, S. M. George. FTIR studies of water and ammonia decomposition on silicon surfaces. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **1990**, *54–55*, 1085–1095.
- [423] C. Plana, S. Armenise, A. Monzón, E. García-Bordejé. Process optimisation of in situ H<sub>2</sub> generation from ammonia using Ni on alumina coated cordierite monoliths. *Top. Catal.*, **2011**, *54*, 914–921.
- [424] M. Wang, J. Li, L. Chen, Y. Lu. Miniature NH<sub>3</sub> cracker based on microfibrous entrapped Ni-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst monolith for portable fuel cell power supplies. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 1710–1716.
- [425] J. Zou, D.-P. Lu, Q.-J. Zhai. The research on Ni-based ammonia decomposition catalyst. *Appl. Mech. Mater.*, **2014**, *644–650*, 5364–5367.
- [426] S. I. Pereira. Modeling of Fixed Bed Catalytic Reactors. **1985**, *1354*, DOI 10.1016/0098-1354(85)80028-4.
- [427] J. Chen, H. Yang, N. Wang, Z. Ring, T. Dabros. Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, *345*, 1–11.
- [428] L. Chen, Q. Kang, Y.-L. He, W.-Q. Tao. Pore-scale simulation of coupled multiple physicochemical thermal processes in micro reactor for hydrogen production using lattice Boltzmann method. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 13943–13957.
- [429] G. R. Molaeimanesh, M. H. Sanati Davarani. A pore-scale model for microfibrous ammonia cracking microreactors via lattice Boltzmann method. *Korean J. Chem. Eng.*, **2016**, *33*, 1211–1219.
- [430] A. N. Waghode, N. S. Hanspal, I. M. T. A. Shigidi, V. Nassehi, K. Hellgardt. Computer modelling and numerical analysis of hydrodynamics and heat transfer in non-porous catalytic reactor for the decomposition of ammonia. *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, 5862–5877.

- [431] A. Qazi Zade, M. Renksizbulut, J. Friedman. Ammonia decomposition for hydrogen production in catalytic microchannels with slip/jump effects. *J. Appl. Fluid Mech.*, **2015**, *8*, 703–712.
- [432] V. Badescu. Optimal design and operation of ammonia decomposition reactors. *Int. J. Energy Res.*, **2020**, *44*, 5360–5384.
- [433] R.-Y. Chein, Y.-C. Chen, C.-S. Chang, J. N. Chung. Numerical modeling of hydrogen production from ammonia decomposition for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 589–597.
- [434] V. Alagharu, S. Palanki, K. N. West. Analysis of ammonia decomposition reactor to generate hydrogen for fuel cell applications. *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 829–833.
- [435] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.*, **2013**, *92*, 40–66.
- [436] E. López, N. J. Divins, J. Llorca. Hydrogen production from ethanol over Pd-Rh/CeO<sub>2</sub> with a metallic membrane reactor. *Catal. Today*, **2012**, *193*, 145–150.
- [437] M. R. Rahimpour, A. Asgari. Production of hydrogen from purge gases of ammonia plants in a catalytic hydrogen-permselective membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 5795–5802.
- [438] M. Á. Gómez-García, I. Dobrosz-Gómez, J. Fontalvo, J. M. Rynkowski. Membrane reactor design guidelines for ammonia decomposition. *Catal. Today*, **2012**, *191*, 165–168.
- [439] A. Hedayati, J. Llorca. Experimental study of 2-methoxyethanol steam reforming in a membrane reactor for pure hydrogen production. *Fuel*, **2017**, *190*, 312–317.
- [440] E. Palo, A. Salladini, B. Morico, V. Palma, A. Ricca, G. Iaquaniello. Application of Pd-based membrane reactors: An industrial perspective. *Membranes (Basel)*, **2018**, *8*, 1–15.
- [441] S.-T. B. Lundin, T. Yamaguchi, C. A. Wolden, S. T. Oyama, J. D. Way. The role (or lack thereof) of nitrogen or ammonia adsorption-induced hydrogen flux inhibition on palladium membrane performance. *J. Memb. Sci.*, **2016**, *514*, 65–72.
- [442] Y. S. F. Sakamoto, Y. Kinari, F.L. Chen. Hydrogen permeation through palladium alloy membranes in mixture gases of 10% nitrogen and ammonia in the hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, *22*, 369–375.
- [443] J. Liu, X. Ju, C. Tang, L. Liu, H. Li, P. Chen. High performance stainless-steel supported Pd membranes with a finger-like and gap structure and its application in NH<sub>3</sub> decomposition membrane reactor. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *388*, 1–8.
- [444] G. Li, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru. Ammonia decomposition in catalytic membrane reactors: simulation and experimental studies. *AIChE J.*, **2013**, *59*, 168–179.
- [445] G. Li, M. Kanezashi, T. Tsuru. Highly enhanced ammonia decomposition in a bimodal catalytic membrane reactor for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production. *Catal. Commun.*, **2011**, *15*, 60–63.
- [446] G. Li, M. Kanezashi, H. R. Lee, M. Maeda, T. Yoshioka, T. Tsuru. Preparation of a novel bimodal catalytic membrane reactor and its application to ammonia decomposition for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 12105–12113.
- [447] H. Cheng, B. Meng, C. Li, X. Wang, X. Meng, J. Sunarso, X. Tan, S. Liu. Single-step synthesized dual-layer hollow fiber membrane reactor for on-site hydrogen

- production through ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 7423–7432.
- [448] J. Zhang, H. Xu, W. Li. 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. *J. Memb. Sci.*, **2006**, *277*, 85–93.
- [449] F. R. García-García, Y. H. Ma, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor. *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 482–486.
- [450] J. P. Collins, J. D. Way. Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor. *J. Memb. Sci.*, **1994**, *96*, 259–274.
- [451] E. Rizzuto, P. Palange, Z. Del Prete. Characterization of an ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 11403–11410.
- [452] N. Itoh, Y. Kikuchi, T. Furusawa, T. Sato. Tube-wall catalytic membrane reactor for hydrogen production by low-temperature ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.03.162.
- [453] S. H. Israni, B. K. R. Nair, M. P. Harold. Hydrogen generation and purification in a composite Pd hollow fiber membrane reactor: Experiments and modeling. *Catal. Today*, **2009**, *139*, 299–311.
- [454] V. Prasad, A. M. Karim, Z. Ulissi, M. Zagrobelny, D. G. Vlachos. High throughput multiscale modeling for design of experiments, catalysts, and reactors: Application to hydrogen production from ammonia. *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, *65*, 240–246.
- [455] V. Cechetto, L. Di Felice, J. A. Medrano, C. Makhloufi, J. Zuniga, F. Gallucci. H<sub>2</sub> production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *Fuel Process. Technol.*, **2021**, *216*, 106772.
- [456] A. Di Carlo, A. Dell’Era, Z. Del Prete. 3D simulation of hydrogen production by ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, *36*, 11815–11824.
- [457] S. Shwe Hla, M. D. Dolan. CFD modelling of a membrane reactor for hydrogen production from ammonia. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **2018**, *297*, 012027.
- [458] N. J. Divins, I. Angurell, C. Escudero, V. Pérez-Dieste, J. Llorca. Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalysts. *Science (80-. )*, **2014**, *346*, 620–623.

# FINALIDAD Y OBJETIVOS

---

En el tercer Capítulo se expone la finalidad y los objetivos del trabajo de investigación llevado a cabo, divididos en objetivo general y objetivos específicos. También se describe la organización de la tesis, resumiendo el contenido de cada capítulo que la compone y relacionándolo con los objetivos descritos.

3.1 Finalidad y objetivos.....	121
3.2 Organización de la tesis.....	122

Después de analizar el estado del arte y los antecedentes de la generación de hidrógeno a partir de amoniaco, se ha determinado que la dirección más interesante hoy en día es hacia aplicaciones portables y de dimensiones reducidas, debido a la falta de tecnologías consolidadas en este campo en cuanto a utilización del hidrógeno, a la constante miniaturización de los sistemas y al interés en la actualidad por la generación de energía *in situ*. La descomposición catalítica del amoniaco es una tecnología atractiva para este tipo de aplicación, debido a su versatilidad y al estado avanzado de la técnica. En el caso de aplicaciones portables, se prefieren catalizadores estructurados en lugar de en forma de polvo, debido a la mayor resistencia mecánica de los primeros. Después de un análisis de los tipos de catalizadores utilizados a lo largo de la literatura, el rutenio ha sido determinado como el más activo actualmente, y el níquel el más prometedor por su bajo coste y actividad catalítica. Para aumentar la estabilidad del primero y la actividad del segundo es interesante estudiar composiciones bimetálicas de estos dos metales. En una aplicación de dimensiones muy reducidas el coste del catalizador no es el elemento prioritario a la hora de elegir la tipología de catalizador, sino lo que se persigue es una elevada actividad, sobre todo porque el amoniaco es un gas tóxico y corrosivo y su presencia en la corriente de gas suministrada a una PEMFC tiene que ser muy baja, casi nula. Para esto, se propone la utilización de un reactor de membrana que permite su eliminación completa de la corriente suministrada a la pila de combustible, además de permitir un aumento de la conversión del amoniaco.



### 3.1 FINALIDAD Y OBJETIVOS

---

#### 3.1 Finalidad y objetivos

El trabajo de investigación de esta tesis doctoral se enfoca en el diseño de un sistema de descomposición catalítica de amoníaco para generar hidrógeno y suministrarlo a una pila de combustible de tipo PEM. El sistema está ideado para generar energía *in situ* en aplicaciones portátiles y pequeñas. Los objetivos específicos son:

- I. Preparación de diferentes catalizadores en polvo variando soporte, fase activa y método de síntesis.
- II. Evaluación de la actividad de los catalizadores en polvo en un reactor de lecho fijo variando la temperatura de reacción y elección de los catalizadores más prometedores entre los preparados.
- III. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores más prometedores en una reacción a largo plazo y en ciclos de reacción, y del efecto de la carga de metal activo sobre la conversión.
- IV. Caracterización de los catalizadores en polvo a través de diferentes técnicas para correlacionar las propiedades físicas y químicas con la actividad catalítica y la estabilidad.
- V. Análisis del efecto sobre la conversión de la variación de las condiciones de reacción (pretratamiento, relación caudal de reactivo y masa de catalizador, dilución del amoníaco de la corriente de entrada y efecto de los productos sobre la reacción de descomposición) con el catalizador en polvo final elegido entre los preparados.
- VI. Análisis de la cinética de la descomposición del amoníaco con el catalizador en polvo para la determinación de la expresión de la cinética de la reacción y la optimización de las condiciones de reacción a través de la simulación de la reacción.
- VII. Estudio de la metodología y preparación de un soporte catalítico a través de la impresión 3D para su impregnación con los metales activos más prometedores identificados con los catalizadores en polvo.
- VIII. Caracterización del catalizador estructurado impreso en 3D a través de diferentes técnicas para determinar sus propiedades físicas y químicas.
- IX. Evaluación de la actividad en la descomposición del amoníaco y la estabilidad del catalizador estructurado, y comparación con los mismos catalizadores en polvo depositados en las paredes de un monolito convencional de cordierita.
- X. Evaluación del efecto sobre la conversión de la carga de metal activo impregnado sobre la estructura del catalizador estructurado impreso en 3D.
- XI. Preparación de diferentes configuraciones geométricas del catalizador estructurado.
- XII. Caracterización de los catalizadores estructurados a través de diferentes técnicas para correlacionar las propiedades físicas y químicas con la actividad catalítica y la estabilidad.
- XIII. Análisis del efecto sobre la conversión de la variación de las condiciones de reacción (relación caudal de reactivo y masa de catalizador, dilución del amoníaco de la corriente de entrada y efecto de los productos sobre la reacción de descomposición) con el catalizador estructurado.
- XIV. Diseño de un modelo del catalizador estructurado y su validación experimental para la optimización de la configuración geométrica del reactor a través de la simulación del comportamiento en reacción.

- XV. Ensayos catalíticos con el catalizador estructurado variando la presión de reacción en un reactor de lecho fijo y con un reactor de membrana usando tres diferentes configuraciones del reactor (*catalytic membrane reactor*, CMR, *stage membrane reactor*, SMR, y una configuración intermedia entre las dos, MIX).

### 3.2 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

---

Para llevar a cabo los objetivos propuestos se ha seguido la metodología experimental reportada en el siguiente capítulo (Capítulo 4), donde se detalla la síntesis de los catalizadores en polvo preparados según el objetivo I de esta tesis. En el mismo capítulo también se reporta el método de preparación de los catalizadores estructurados, las técnicas de caracterización utilizadas y los sistemas de reacción usados para los ensayos con el reactor de lecho fijo y el de membrana. El trabajo realizado referente a los objetivos II-IV se expone en el Capítulo 5, en el que se presentan los resultados de los ensayos catalíticos en un reactor de lecho fijo y la caracterización de los catalizadores en forma de polvo. El análisis de la cinética (objetivo VI) de los catalizadores en forma de polvo se describe en el Capítulo 6, y se compara la conversión de amoníaco obtenida simulando la reacción en el reactor con la obtenida experimentalmente variando las condiciones de reacción (objetivo V). En el Capítulo 7 se desarrollan los objetivos VII-XII, describiendo los resultados catalíticos obtenidos con los reactores estructurados en un reactor de lecho fijo, y su caracterización. El desarrollo del modelo del reactor estructurado (objetivo XIV) se reporta en el Capítulo 8, junto a su validación comparando los resultados con los obtenidos experimentalmente (objetivo XIII) y la optimización de su configuración geométrica. Finalmente, los resultados de las pruebas catalíticas a diferentes presiones y con el reactor de membrana (objetivo XV) se describen en el Capítulo 9. En el Capítulo 10 se exponen las conclusiones de esta tesis doctoral y se propone trabajo futuro a realizar.

---

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

En el cuarto Capítulo se expone la metodología experimental seguida y se reporta un listado de todos los catalizadores en polvo preparados junto a las características principales de su preparación. Se describe también la preparación de los catalizadores estructurados y las técnicas de caracterización utilizadas en la investigación. A continuación, se detallan los sistemas de reacción utilizados para los ensayos catalíticos, es decir reactores de lecho fijo para los catalizadores en polvo y estructurados, y un reactor de membrana. En este apartado se describen también los parámetros que se han calculado para comparar las diferentes configuraciones y las condiciones de reacción examinadas.

4.1 Síntesis de los catalizadores en polvo .....	125
4.1.1 Soporte.....	125
4.1.1.1 Alúmina .....	126
4.1.1.2 Ceria.....	126
4.1.1.3 Lantana.....	127
4.1.1.4 Mezclas de óxidos.....	127
4.1.2 Fase activa e impregnación.....	128
4.1.3 Síntesis mecanoquímica.....	129
4.1.4 Catalizadores preparados.....	129
4.2 Preparación de los catalizadores estructurados.....	132
4.3 Técnicas de caracterización.....	136
4.3.1 Espectroscopia.....	136
4.3.2 Difracción de rayos X.....	138
4.3.3 Microscopía electrónica .....	138
4.3.4 Fisisorción y quimisorción.....	139
4.3.5 Tratamientos a temperatura programada .....	140
4.3.6 Análisis químico .....	141
4.4 Ensayos catalíticos.....	141
4.4.1 Reactor de lecho fijo .....	144
4.4.2 Reactor de membrana.....	146
REFERENCIAS.....	149

Existen diferentes métodos para la preparación de los catalizadores. Los catalizadores solitamente constan de una fase activa que se deposita sobre un soporte, normalmente a través de la impregnación húmeda incipiente o la coprecipitación directa. La mayoría de los catalizadores se preparan a partir de la sucesión de impregnación, secado, calcinación y activación en atmosfera reductora. De manera más reciente, los métodos de síntesis mecanoquímicos están generando mucho interés.

## 4.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EN POLVO

4.1 Síntesis de los catalizadores en polvo

En este trabajo se han preparado diferentes tipologías de catalizadores, utilizando como soporte alúmina, ceria, lantana y mezclas de éstas. Los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  han sido preparados variando también el método de síntesis, para determinar su efecto sobre la actividad del catalizador resultante. Las fases activas de los catalizadores monometálicos elegidas para llevar a cabo la comparación de los soportes son níquel y rutenio. Se han preparado también varios tipos de catalizadores bimetálicos (Ni-Ru, Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-Fe y Ni-Mn) soportados sobre ceria, y un catalizador compuesto por rutenio, manganeso y cobre soportado sobre alúmina. Se presenta un resumen de los tipos de catalizadores preparados en la Figura 4.1. Los detalles de las preparaciones, así como la nomenclatura utilizada se reportan en los siguientes apartados (4.1.1-4.1.4).

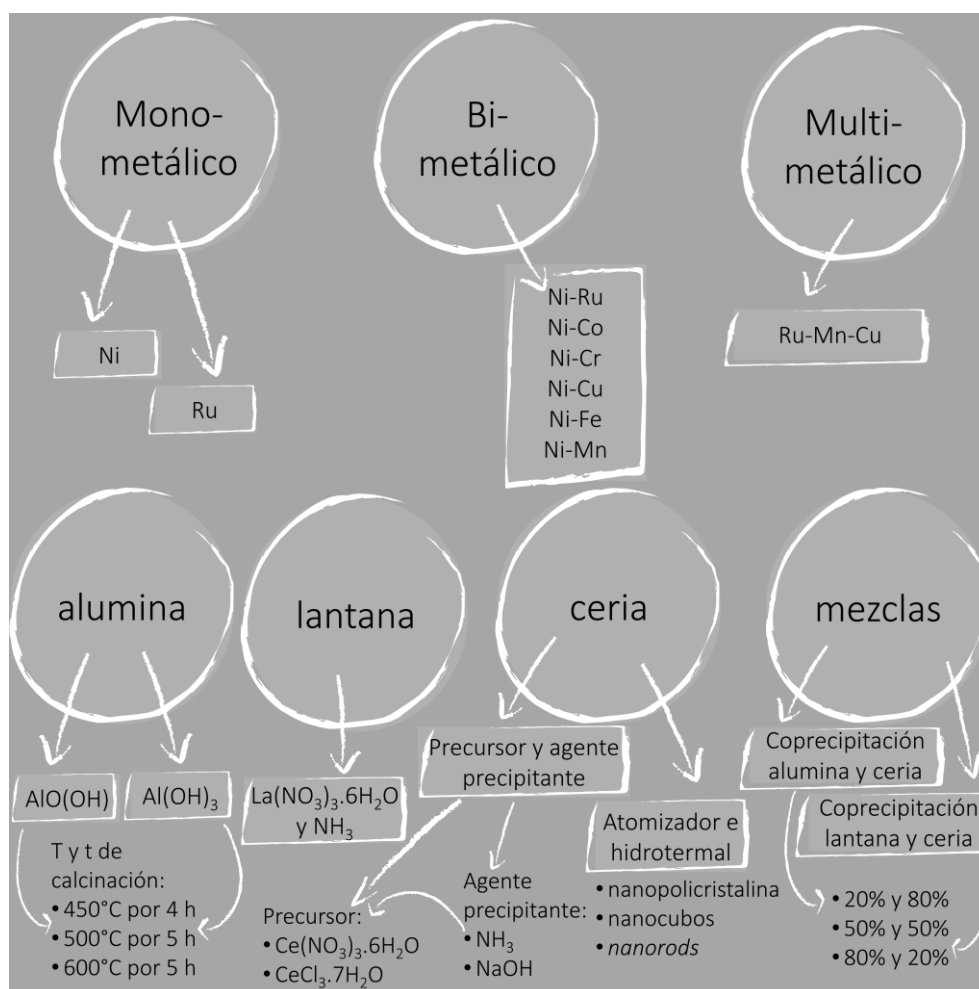


Figura 4.1 Esquema de la fases activas y soportes preparados.

### 4.1.1 SOPORTE

Los diferentes soportes de alúmina se han preparado siguiendo el mismo método: la calcinación directa, utilizando dos precursores diferentes y tres temperaturas de calcinación. Los soportes de ceria se han preparado siguiendo seis métodos, aprovechando la solubilidad extremadamente baja de la ceria a través de la coprecipitación en soluciones alcalinas. Se han elegido amoníaco y  $\text{NaOH}$  como agentes precipitantes, y cloruro de cerio y nitrato de cerio como precursores. Se han preparado tres tipos de nanopartículas sin

dirección de crecimiento preferencial (policristalinas) añadiendo gota a gota el agente precipitante al precursor de cerio. Las otras tres preparaciones se basan en una secuencia en dos etapas de nucleación y crecimiento controlado de cristales utilizando un atomizador y un reactor hidrotermal. Las condiciones de la segunda fase se eligieron de acuerdo con la forma deseada. Las nanopartículas sin dirección de crecimiento preferencial son más sencillas de obtener, mientras que las estructuras de mayor complejidad dimensional (1D, 2D y 3D) son sintéticamente más exigentes [1]: en este trabajo se han preparado *nanorods* (1D) y *nanocubes* (3D). El óxido de lantano se ha preparado por precipitación directa a partir de nitrato de lantano y amoniaco, que se ha añadido gota a gota a la solución. Las mezclas de óxidos se han preparado a través de la coprecipitación de sales de aluminio, lantano y cerio. Se ha usado nitrato de lantano, cloruro de cerio y nitrato de aluminio. El agente precipitante ha sido en todas las preparaciones el amoniaco.

#### 4.1.1.1 ALÚMINA

Se han preparado dos tipos de alúmina siguiendo el mismo proceso, pero usando dos compuestos diferentes como sustancia precursora: el primero es  $\text{AlO}(\text{OH})$  (*Sasol*) y el segundo es  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (*Panreac Química S.A.U.*), y se han utilizado diferentes temperaturas de calcinación. Para preparar cinco gramos de soporte de cada tipo, se han calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas 5.88 g de  $\text{AlO}(\text{OH})$  y 7.65 g de  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , con una rampa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Las mismas cantidades de precursores se han calcinado a  $500$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas, con una rampa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Después de la calcinación, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido ha sido molturado.

#### 4.1.1.2 CERIA

Para el primer método de preparación de  $\text{CeO}_2$  sin dirección de crecimiento preferencial de las partículas, se han utilizado  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*) y  $\text{NH}_3$  (28 vol. %, *Scharlab*), mientras que para el segundo se han utilizado  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*) y  $\text{NH}_3$ . Se ha preparado también un tercer tipo de ceria utilizando como precursor  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y como agente precipitante  $\text{NaOH}$  (*Fisher Scientific*). Para preparar cinco gramos de ceria se han añadido 40 mL de solución de  $\text{NH}_3$  (28 vol. %) gota a gota a una solución agitada de 12.61 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 300 mL de agua destilada, hasta llegar a pH entre 9 y 10, y se ha dejado agitando 12 h para obtener la precipitación completa. Después de la precipitación, la solución se ha lavado con agua destilada y filtrado con una placa porosa filtrante n° 4, y se ha secado a una temperatura ligeramente superior a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . El sólido resultante se ha molturado y calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas utilizando una rampa de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La ceria así sintetizada se ha calcinado también a  $450$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas y una rampa de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La segunda preparación sigue la misma metodología, utilizando 10.82 g de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 300 mL de agua destilada. También para la tercera preparación el método es el mismo, utilizando una solución 2 M de  $\text{NaOH}$  (8 g de  $\text{NaOH}$  en 100 mL de agua destilada) y una solución 0.1 M de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (12.61 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 290 mL de agua destilada).

La otra tipología de nanopartículas policristalinas de  $\text{CeO}_2$ , los *nanorods* y los *nanocubes* se han preparado utilizando un atomizador ultrasónico (*Sonozap HTWS30*) y un reactor hidrotermal (*Reactor Chemipress-500*). Las cantidades preparadas se han elegido de acuerdo con el volumen máximo de líquido que se puede cargar en el reactor. Para estas tres preparaciones se han seguido métodos de síntesis previamente reportados en la



bibliografía [2]. Para preparar la ceria nanopolicristalina se ha atomizado una solución de 6.07 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 35 mL de agua destilada sobre una solución agitada de 2.00 g de NaOH en 245 mL de agua destilada a 400-500 rpm. La molaridad final de la solución es 0.2 M. Al terminar, la solución resultante se ha agitado durante 30 minutos. Esta solución precursora se ha introducido en el reactor hidrotermal a 150 °C durante 24 horas con el fin de producir el óxido de cerio nanopolicristalino. La solución resultante se ha centrifugado, sometido a ultrasonidos y limpiado con agua destilada (tres veces) y con etanol (dos veces) hasta eliminar completamente el NaOH en exceso y obtener pH neutro. Cada paso de centrifugación se ha llevado a cabo a 10 000 rpm, temperatura ambiente y durante 15 minutos. A continuación, el material se ha secado a una temperatura aproximadamente de 70 °C por una noche, se ha molturado en un mortero de ágata con el fin de obtener un polvo fino y finalmente se ha calcinado a 450 °C durante 4 horas con una rampa de 2 °C  $\text{min}^{-1}$ .

Los *nanorods* y nanocubos de ceria se han obtenido utilizando el mismo método, pero con diferentes concentraciones de  $\text{OH}^-$  en la solución precursora. El método de preparación de los *nanorods* requiere una concentración de  $\text{OH}^-$  de 7.9 M, mientras que los nanocubos una concentración de 6 M. Para los *nanorods* se ha preparado una solución de 6.08 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 35 mL de agua destilada que se ha atomizado en una solución de 88.13 g de NaOH en 245 mL de agua destilada. La solución obtenida se ha introducido en el reactor hidrotermal y sometido a 100 °C durante 24 horas. Para los nanocubos se ha atomizado una solución de 6.08 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 35 mL de agua destilada en una solución de 67.23 g de NaOH en 245 mL de agua destilada. La solución precursora se ha introducido en el reactor hidrotermal, que se ha sometido a 180 °C durante 24 horas.

#### 4.1.1.3 LANTANA

El óxido de lantano (III) se ha preparado a través del mismo método que el óxido de cerio sin dirección de crecimiento preferencial. Se ha precipitado el nitrato de lantano (III) hexahidratado  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*) con  $\text{NH}_3$ . Con el objetivo de preparar 5 gramos de lantana se han añadido gota a gota 40 mL de solución de  $\text{NH}_3$  (28 vol. %) a una solución agitada de 13.29 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 300 mL de agua destilada, hasta pH entre 9 y 10, y se ha dejado agitando toda la noche. Después de la precipitación, la solución se ha filtrado con una placa porosa filtrante n° 4 y se ha secado a una temperatura ligeramente superior a 100 °C. El sólido resultante se ha molturado y calcinado a 600 °C durante 6 horas con una rampa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ .

#### 4.1.1.4 MEZCLAS DE ÓXIDOS

Las mezclas de óxidos se han preparado a través de la coprecipitación con amoníaco. Se han preparado seis tipos de mezclas de óxidos, tres mezclas de óxidos de lantano y cerio ( $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.6}$ ,  $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ ) y tres mezclas de óxidos de aluminio y cerio ( $\text{Al}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.6}$ ,  $\text{Al}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ ). Una de las mezclas corresponde al 50 mol. % de ambos tipos de óxidos, y las otras dos al 80 mol. % de un óxido y el 20 mol. % del otro. Las cantidades de sales precursores necesarios a producir 5 g totales de mezcla de óxidos se presentan en la Tabla 4.1. Los precursores se han disueltos en 300 mL de agua destilada y se han añadido gota a gota a la solución 40 mL de solución de  $\text{NH}_3$  al 28 vol. % mientras esta se mantiene agitada. Después de la precipitación la solución se ha dejado 24 h en agitación, se ha filtrado con una placa porosa filtrante n° 4 y se ha secado a una temperatura

ligeramente superior a 100 °C. Lo que resulta del proceso se ha molturado y se ha calcinado a 600 °C durante 6 horas con una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>.

Tabla 4.1 Cantidades de los precursores de las mezclas de óxidos.

Soporte	Precursor 1 del soporte	Gramos del precursor 1	Precursor 2 del soporte	Gramos del precursor 2
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>1.6</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10.51	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.26
La <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>1.9</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.54	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	8.75
La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>1.75</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6.46	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5.56
Al <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>1.6</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	19.96	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4.96
Al <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>1.9</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	2.54	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10.08
Al <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>1.75</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	8.35	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	8.41

#### 4.1.2 FASE ACTIVA E IMPREGNACIÓN

Los soportes se han impregnado usando el método de sequedad incipiente (*Incipient Wetness Impregnation, IWI*). La solución de la fase activa tiene que ser absorbida uniformemente sobre la superficie. El proceso se repite el número de veces necesario para usar toda la solución; entre cada fase de impregnación el catalizador se seca a 100 °C durante aproximadamente 10 minutos y se moltura. La solución de níquel necesaria para impregnar los soportes se ha preparado disolviendo Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (*Probus*) en agua destilada. El contenido de agua destilada debe ser la cantidad mínima posible para evitar que los poros del soporte se llenen de la disolución precursora del metal. Para esto se ha utilizado una solución 0.3 M. El rutenio se prepara siguiendo el mismo procedimiento, disolviendo RuCl<sub>3</sub> (*Tokyo Chemical Industries*) en agua destilada. Cada gramo de acetato de níquel contiene 0.236 g de níquel, y cada gramo de cloruro de rutenio contiene 0.488 g de rutenio. Para la comparación de los diferentes soportes preparados la cantidad de níquel se ha fijado en 10 % en peso total de catalizador, y el rutenio en 2 wt. %. A través del mismo método se han preparado también catalizadores con un contenido diferente de Ni (1-3-5-15 wt. %) soportados sobre CeO<sub>2</sub> nanopolicristalino. Se ha preparado también un catalizador con 5 wt. % Ni soportado sobre ceria policristalina preparada usando nitrato de cerio y amoníaco, y calcinándola a 500 °C.

Los catalizadores bimetálicos compuestos por Ni-Ru se han preparado usando como soporte ceria nanopolicristalina sintetizada utilizado el atomizador y el reactor hidrotermal mediante tres métodos diferentes: (1) IWI con RuCl<sub>3</sub> disuelto en agua del catalizador de níquel soportado en ceria previamente preparado, (2) IWI con Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O disuelto en agua del catalizador de rutenio soportado en ceria preparado previamente, y (3) co-impregnación de RuCl<sub>3</sub> y Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O en CeO<sub>2</sub>. Los tres catalizadores preparados tienen un contenido de 1.8 wt. % Ru y 9.8 wt. % Ni, y se etiquetan como (1) 2Ru-10Ni, (2) 10Ni-2Ru y (3) 10Ni2Ru, respectivamente. Se ha preparado también un catalizador con fase activa 5 wt. % Ni y 1 wt. % Ru por co-impregnación de CeO<sub>2</sub> nanopolicristalino. Utilizado como soporte la ceria policristalina preparada por precipitación de nitrato de cerio con NH<sub>3</sub>, se han preparado catalizadores de níquel y rutenio a través de la co-impregnación con un contenido respectivo de: 10-5-2.5-2.5-2-1.5 wt. % de Ni y 2-1-0.5-0.3-0.4-0.5 wt. % de Ru.

Los catalizadores bimetálicos compuestos por Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-Fe y Ni-Mn se han preparado con un 2 wt. % de Ni y 10 wt. % del segundo metal. Se ha utilizado el método de co-impregnación sobre la ceria nanopolicristalina y los precursores que se han utilizado han

sido  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Sharlab*),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*Sigma-Aldrich*),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*Sigma-Aldrich*),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*Merck KGaA*).

En la fase activa Ru-Mn-Cu los elementos tienen una proporción de 5 wt. % de rutenio, 35 wt. % de manganeso y 60 wt. % de cobre. Con relación al peso total del catalizador la cantidad es de 1-7-12 wt. %, respectivamente. Se han disuelto 1.14 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada (0.3 M) y se han añadido a la solución 0.051 g de  $\text{RuCl}_3$  y 0.80 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Se ha obtenido una mezcla homogénea por agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El soporte utilizado ha sido la alúmina preparada a partir de  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  calcinada a 500 °C.

Después de la impregnación con las diferentes fases activas, los catalizadores se han secado a 100 °C durante 24 h y molturado. Finalmente, los catalizadores que utilizan níquel como fase activa, los bimetálicos y el catalizador que utiliza la mezcla de rutenio, manganeso y cobre, se han calcinado a 450 °C durante 4 h usando una rampa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ , mientras que los que utilizan solo rutenio se han calcinado a 400 °C durante 4 h usando una rampa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ .

#### 4.1.3 SÍNTESIS MECANOQUÍMICA

A través de un método mecanoquímico que utiliza un molino vibratorio de bolas de energía moderada (*Pulverisette 23, FRITSCH*) se ha preparado un catalizador compuesto por 5 wt. % de Ni soportado sobre ceria policristalina preparada a través de la precipitación de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con amoníaco. Se han cargado en un vial de 15 mL de circona, equipado con una bola de circona de alta resistencia al desgaste de 15 mm de diámetro, la ceria y el precursor de Ni elegido, en este caso el nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y se ha agitado el vial a una frecuencia de oscilación de 30 Hz durante 10 minutos. La proporción de bola/polvo ha sido de 20/1. El catalizador así preparado y molturado se ha ensayado sin calcinar (5Ni(N)-Ce-A-500-BM-SC), y también después de una calcinación a 450 °C durante 4 h usando una rampa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  (5Ni(N)-Ce-A-500-BM). Asimismo, se ha preparado un catalizador utilizando los mismos precursores y con el mismo contenido de metal mediante el método IWI. Se han etiquetado 5Ni(N)-Ce-A-500-SC el catalizador preparado por IWI sin calcinar y 5Ni(N)-Ce-A-500 el catalizador calcinado a 450 °C durante 4 h (5 °C  $\text{min}^{-1}$ ).

#### 4.1.4 CATALIZADORES PREPARADOS

En Figura 4.2 se presentan fotografías de algunos de los catalizadores preparados, como los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de los dos diferentes precursores (A-B) y sucesivamente impregnados con Ru (C-D), o  $\text{CeO}_2$  policristalino (E), luego impregnado con Ni (F) y con Ni-Ru (G). Finalmente se reportan las fotografías del catalizador compuesto por níquel y ceria preparado por síntesis mecanoquímica (H), y el catalizador con la misma composición preparado por impregnación (I), ambas muestras sin calcinar. En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de los materiales y condiciones utilizadas para las distintas síntesis, así como la nomenclatura de los catalizadores en polvo preparados.



Figura 4.2 Imágenes de los catalizadores: (A)  $Al_2O_3$  preparado a partir de  $\gamma-Al(OH)_3$  o (B) a partir de  $AlO(OH)$ . (C)  $Al_2O_3$  preparado a partir de  $\gamma-Al(OH)_3$  (D) o preparado a partir de  $AlO(OH)$  impregnados con Ru.  $CeO_2$  preparado a partir de nitrato de ceria y amoníaco (E) sin impregnar, (F) impregnado con Ni o (G) impregnado con Ni y Ru. (H) Ni/ $CeO_2$  preparado a través de la síntesis mecanoquímica sin calcinar y (I) el mismo catalizador preparado por impregnación húmeda incipiente sin calcinar.

Tabla 4.2 Resumen de los catalizadores en polvo preparados.

Nombre	wt. % de fase activa	Precursor 1 Fase activa	Precursor 2 Fase activa	Precusores del soporte	Agente precipitante	T hidrotermal °C	T calcinación óxido °C	T calcinación catalizador °C
2Ru-Al-D-450	2	RuCl <sub>3</sub>		AlO(OH)	-	-	450	400
2Ru-Al-D-500	2	RuCl <sub>3</sub>		AlO(OH)	-	-	500	400
2Ru-Al-D-600	2	RuCl <sub>3</sub>		AlO(OH)	-	-	600	400
2Ru-Al-H-450	2	RuCl <sub>3</sub>		Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	450	400
2Ru-Al-H-500	2	RuCl <sub>3</sub>		Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	500	400
2Ru-Al-H-600	2	RuCl <sub>3</sub>		Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	600	400
2Ru-Ce-A-500	2	RuCl <sub>3</sub>		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	400
2Ru-Ce-A	2	RuCl <sub>3</sub>		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-Ce-A-Cl	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-Ce-H	2	RuCl <sub>3</sub>		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaOH	-	600	400
2Ru-Ce-nc	2	RuCl <sub>3</sub>		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaOH	180	450	400
2Ru-Ce-np	2	RuCl <sub>3</sub>		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	400
2Ru-Ce-nr	2	RuCl <sub>3</sub>		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaOH	100	450	400
2Ru-La	2	RuCl <sub>3</sub>		La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-Al0.2Ce0.8	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O/ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-Al0.5Ce0.5	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O/ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-Al0.8Ce0.2	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O/ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-La0.2Ce0.8	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O/ La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
2Ru-La0.5Ce0.5	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O/ La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400

4.1 Síntesis de los catalizadores en polvo

2Ru-La0.8Ce0.2	2	RuCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O/ La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	400
10Ni-Al-D-450	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		AlO(OH)	-	-	450	450
10Ni-Al-D-500	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		AlO(OH)	-	-	500	450
10Ni-Al-D-600	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		AlO(OH)	-	-	600	450
10Ni-Al-H-450	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	450	450
10Ni-Al-H-500	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	500	450
10Ni-Al-H-600	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	600	450
10Ni-Ce-A-450	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	450	450
10Ni-Ce-A-500	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
10Ni-Ce-A	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	450
10Ni-Ce-A-Cl	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	450
10Ni-Ce-H	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	-	600	450
10Ni-Ce-nc	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	180	450	450
10Ni-Ce-np	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni-Ce-np-550	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	550
10Ni-Ce-nr	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	100	450	450
10Ni-La	10	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	600	450
1Ni-Ce-np	1	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
3Ni-Ce-np	3	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
5Ni-Ce-np	5	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
15Ni-Ce-np	15	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
5Ni-Ce-A-500	5	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
RuMnCu-Al-H-500	1-7-12	RuCl <sub>3</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O/ Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	500	450
10Ni <sub>2</sub> Cr-Ce-np	10-2	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni <sub>2</sub> Co-Ce-np	10-2	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni <sub>2</sub> Cu-Ce-np	10-2	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni <sub>2</sub> Fe-Ce-np	10-2	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni <sub>2</sub> Mn-Ce-np	10-2	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni <sub>2</sub> Ru-Ce-np	9.8-1.8	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450
10Ni-2Ru-Ce-np	9.8-1.8	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	400 (1) - 450 (2)
2Ru-10Ni-Ce-np	1.8-9.8	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450 (1) - 400 (2)
5Ni <sub>1</sub> Ru-Ce-np	5-1	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	450

5Ni-1Ru-Ce-np	5-1	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaOH	150	450	400 (1) - 450 (2)
1.5Ni0.5Ru-Ce-A-500	1.5-0.5	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
2Ni0.4Ru-Ce-A-500	2.0-0.4	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
2.5Ni0.3Ru-Ce-A-500	2.5-0.3	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500	2.5-0.5	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
5Ni1Ru-Ce-A-500	5-1	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
10Ni2Ru-Ce-A-500	10-2	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	RuCl <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
5Ni(N)-Ce-A-500-SC	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	-
5Ni(N)-Ce-A-500	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450
5Ni(N)-Ce-A-500-BM-SC	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	-
5Ni(N)-Ce-A-500-BM	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-	500	450

## 4.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

Se ha estudiado la metodología para la preparación a través de impresión 3D de estructuras compuestas sólo por óxido de cerio, para su sucesiva impregnación con la fase activa. Se ha elegido la técnica de la impresión tridimensional (3D) porque permite controlar la mayoría de los parámetros geométricos del catalizador, como por ejemplo su geometría, la forma de los canales y su dimensión. La impresión 3D mediante *robocasting* es una técnica de fabricación aditiva en la que el material deseado se extruye y se deposita secuencialmente en capas para formar un objeto tridimensional. Las ventajas de este método de fabricación son la alta flexibilidad de materiales y formas, el control preciso de las características del objeto impreso y el bajo costo de configuración [3,4]. Hoy en día, la impresión 3D se considera una tecnología eficaz para la fabricación de estructuras utilizadas en un gran número de aplicaciones diferentes como en medicina, exploración espacial, farmacia, electrónica y en la industria [5-8], entre otras. Para la catálisis, las técnicas de impresión 3D se han utilizado para diferentes propósitos: imprimir reactores catalíticos [9,10], imprimir catalizadores sobre un sustrato [11], imprimir moldes para monolitos catalíticos [12,13], o para imprimir monolitos o estructuras de microcanales hechas enteramente del catalizador deseado [14-16]. La estructura impresa en 3D puede recubrirse con otro componente catalítico [17] o usarse directamente tal como se imprime [18,19]. En el método de *robocasting*, primero se crea un modelo a través del diseño asistido por ordenador (CAD) y se corta en capas transversales, que se imprimen a partir de una pasta mediante extrusión a través de una boquilla de diámetro entre, típicamente, 100 y 2000 μm. Luego, la estructura preparada se seca y sinteriza para producir el objeto final [20]. La sinterización de la estructura impresa es necesaria para eliminar posibles aglutinantes orgánicos utilizados en la formulación de la pasta y para mejorar la resistencia mecánica del objeto [21]. Esto generalmente se logra mediante tratamientos de temperatura alta (1000 °C o incluso más). Sin embargo, cuando el fin es la catálisis, se debe evitar la sinterización térmica a altas temperaturas para mantener una alta porosidad y área superficial expuesta de la estructura catalítica resultante. En esta investigación hemos desarrollado una formulación de pasta de ceria sin



aglutinante, y un método de sinterización química de manera que se requiere una temperatura de calcinación inferior a 500 °C para crear la estructura sólida final.

La preparación de la pasta de dióxido de cerio para su impresión con la técnica 3D empieza añadiendo 4.5 g de polvo de CeO<sub>2</sub> no calcinado a una solución de 1.5 mL de ácido nítrico (70 vol. %, *Fisher Scientific*) y 1 mL de agua destilada (pH de -0.9). La mezcla se agita a 300 rpm y se calienta a 100 °C durante 1 min. La pasta preparada (Ce-A-PASTE o Ce-np-PASTE, según el precursor utilizado) tiene una viscosidad de 4500 Pa s a 20 °C bajo una velocidad de corte de 0.1 s<sup>-1</sup>.

Para la preparación de las estructuras 3D se ha utilizado una impresora 3D modificada (BCN3D+, Figura 4.3A) con una precisión de posicionamiento horizontal de ± 50 μm y vertical de ± 100 μm. Se han usado jeringas de polipropileno y puntas de 580 y 410 μm de diámetro (Figura 4.3B). La fuerza máxima ejercida por la extrusora de pasta es de 125 N. Los diseños de las estructuras se han llevado a cabo con el software *Autodesk Fusion 360*, los cuales se han utilizado para crear archivos *G-Code* con el software *Symplify3D*. Se han estudiado los diferentes parámetros de impresión 3D según las características de la pasta preparada, considerando:

- Dimensiones totales de la estructura y número de capas;
- Altura de capa y espesor del hilo;
- *Infill* y parámetros geométricos de los canales;
- Velocidad de impresión y retracción.

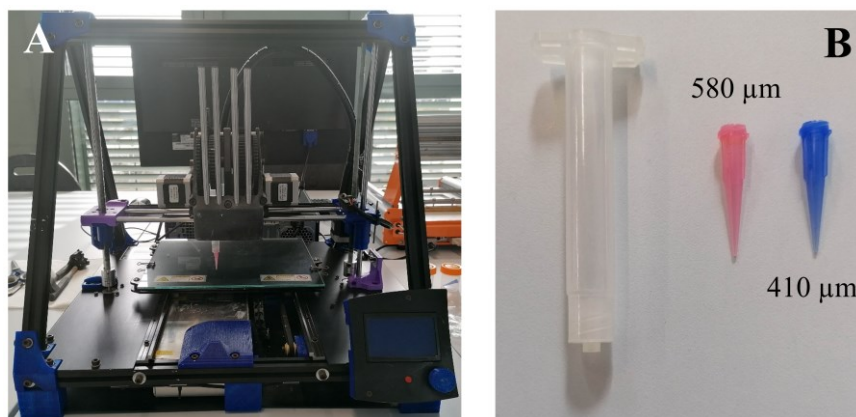


Figura 4.3 (A) Impresora 3D, (B) jeringa y puntas utilizadas para la impresión 3D de las estructuras de ceria.

Se han impreso estructuras cilíndricas de ceria con un diámetro de 20 mm, una altura de 8 mm y un relleno del 50 % definido por una disposición de capas de filamentos de ceria, lo que resulta en estructuras cilíndricas de 52 canales. Las estructuras de ceria impresas se han secado a temperatura ambiente por 72 horas y posteriormente se han secado en un horno mediante tres rampas de calentamiento consecutivas: 60 °C durante 3 h, 90 °C durante 3 h y 110 °C durante 3 h (0.5 °C min<sup>-1</sup>). Finalmente, las estructuras se han calcinado a 450 (cuando la ceria utilizada era nanopolicristalina) o 500 °C durante 4 h (2 °C min<sup>-1</sup>). Estas muestras se han etiquetado como Ce-np-3D y Ce-A-3D de acuerdo con el tipo de ceria no calcinada utilizado para preparar la pasta (Ce-A-SC o Ce-np-SC). Luego de los procesos de secado y calcinación, se ha observado una contracción de las estructuras de ~25 %, hasta llegar a unas dimensiones finales de ca. 15 mm de diámetro y 6 mm de altura, y un número final de canales de 32-36. En el caso de Ce-np-3D la reducción ha sido mayor (~32 %), para

esto y con el objetivo de obtener una estructura final con las mismas dimensiones de Ce-A-3D se ha impreso una estructura cilíndrica inicial con un diámetro de 22 mm y una altura de 10 mm.

Se ha depositado la fase activa en las estructuras 3D de ceria mediante la impregnación libre con una solución de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*Probus*) o de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{RuCl}_3$  (*Tokyo Chemical Industries*) en etanol (2.5 g de ceria en 2 mL). El método de impregnación consiste en sumergir las estructuras de ceria durante 2 horas en la solución de fase activa. A continuación, las estructuras catalíticas se han secado durante 48 h en condiciones ambientales, luego se han secado a 70 °C durante 24 h (2 °C min<sup>-1</sup>) y finalmente se han calcinado a 450 °C durante 4 h (2 °C min<sup>-1</sup>). La concentración de la solución de níquel y/o rutenio (1 M) se ha ajustado para obtener una relación superficial de Ni/Ru y/o Ni/Ce en las estructuras impresas en 3D similar a la de los correspondientes catalizadores en polvo, según lo determinado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) (ver Capítulo 7), y los catalizadores obtenidos se han etiquetado como Ni-Ce-A-3D, Ni-Ce-np-3D y 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D (Ni:Ru de 5:1, % en peso). En cuanto a los catalizadores bimetalicos compuestos por níquel y rutenio, además de la estructura descrita se han preparado tres otras estructuras con cargas metálicas diferentes, con una relación nominal de Ni:Ru de 10:1, 6:1 y 4:1 (% en peso). Las muestras se han etiquetado como como xNiyRu-Ce-A-3D, donde x e y indican la relación porcentual en peso relativa de Ni y Ru, respectivamente. En Figura 4.4 se reportan unas fotografías de las estructuras 3D de ceria antes (A-B) y después (C-D) de haber depositado la fase activa, en este caso níquel.

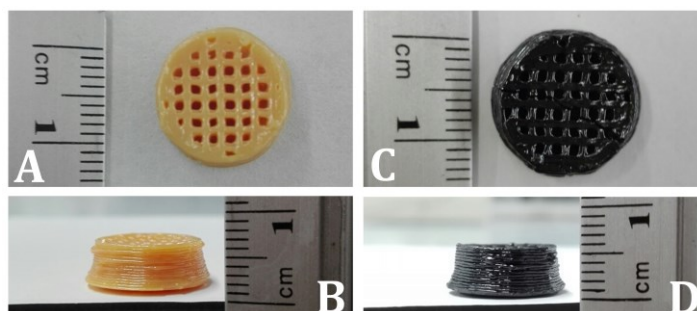


Figura 4.4 (A-B) Fotografías de la estructura 3D de ceria e (C-D) impregnada con níquel.

Para comparar la actividad catalítica de las estructuras de ceria impresas en 3D se han depositado los catalizadores 5Ni-Ce-A-500 y 5Ni1Ru-Ce-A-500 sobre las paredes de los canales de monolitos convencionales de cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , *Celcor 400/4 LFA* de pared delgada, *Corning*) con una densidad celular de 400 cpsi (*cells per square inch*), un espesor de pared de 0.1016 mm y canales cuadrados con lados de 1.16 mm, cortados de manera que tengan las mismas dimensiones que las de las estructuras de ceria impresas en 3D (15 mm de diámetro y 6 mm de altura). El número resultante de canales ha sido 88. El catalizador en polvo se ha depositado sobre los canales de la estructura de cordierita mediante el método de recubrimiento por inmersión (*washcoating*). Para ello, el monolito de cordierita se ha sumergido en una suspensión de 0.6 g del catalizador en polvo en 10 mL de agua destilada. El exceso de líquido se ha eliminado con  $\text{N}_2$  y el monolito se ha secado a 120 °C durante 10 min en un horno rotatorio después de cada inmersión. Luego se ha calcinado a 400 °C durante 1 h (10 °C min<sup>-1</sup>). El proceso se ha repetido varias veces hasta cargar el monolito con la cantidad deseada de catalizador (0.1 g). Las muestras así preparadas se han etiquetado como 5Ni-Ce-A-500-CORD y 5Ni1Ru-Ce-A-500-CORD (Figura 4.5).

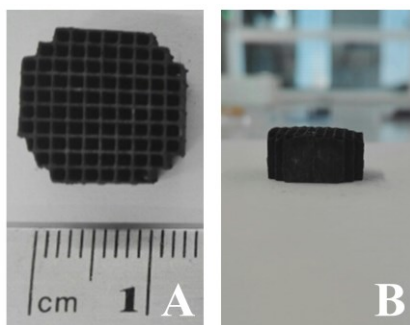


Figura 4.5 Fotografías de la estructura de cordierita recubierta con el catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500.

En la Tabla 4.3 se resumen las estructuras preparadas, su composición y la nomenclatura utilizada.

Tabla 4.3 Resumen las estructuras catalíticas preparadas.

Nombre	Tipo de estructura	Fase activa	Soporte	Gramos de cat.
0.7Ni-Ce-A-3D	Estructura impresa en 3D	0.7 wt. % Ni	Ce-A-500	2.52
0.7Ni-Ce-np-3D	Estructura impresa en 3D	0.7 wt. % Ni	Ce-np	2.52
1Ni0.1Ru-Ce-A-3D	Estructura impresa en 3D	1.0 wt. % Ni-0.1 wt. % Ru	Ce-A-500	2.53
0.6Ni0.1Ru-Ce-A-3D	Estructura impresa en 3D	0.6 wt. % Ni-0.1 wt. % Ru	Ce-A-500	2.52
0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D	Estructura impresa en 3D	0.5 wt. % Ni-0.1 wt. % Ru	Ce-A-500	2.52
0.4Ni0.1Ru-Ce-A-3D	Estructura impresa en 3D	0.4 wt. % Ni-0.1 wt. % Ru	Ce-A-500	2.51
5Ni-Ce-A-500-CORD	Monolito de cordierita	5 wt. % Ni	Ce-A-500	0.10
5Ni1Ru-Ce-A-500-CORD	Monolito de cordierita	5 wt. % Ni-1 wt. % Ru	Ce-A-500	0.10

A través de la impresión 3D se han preparado también estructuras con una geometría diferente de la descrita anteriormente, etiquetada como S0, para la evaluación de la relación entre la actividad catalítica y la geometría de la estructura, y se han impregnado con la fase activa 0.5Ni0.1Ru. Las tres nuevas estructuras que se han preparado (S1-S3) tienen el mismo diámetro y la misma altura, pero se han variado los parámetros geométricos de los canales. Dos estructuras (S1-S2) tienen el mismo número de canales, con un número superior a S0, y un tamaño de canal y de pared diferente entre ellas. También se ha preparado una tercera estructura (S3) con menos canales respecto a S0. Sus parámetros geométricos se reportan en Tabla 4.4. Las características geométricas de las estructuras impresas, como el espesor de pared y el ancho de canal, han sido determinadas a través de un estereomicroscopio *Olympus SZX16* equipado con un objetivo *SDF PLAPO 1XPF* con un aumento de 0.7x.

Tabla 4.4 Parámetros de las estructuras impresas en 3D utilizadas en la investigación.

Nombre	S0	S1	S2	S3
Diseño				
Espesor de pared $t$ [mm]	0.61	0.40	0.49	0.45
Ancho de canal $L$ [mm]	0.96	1.10	0.74	1.05
Número de canales $n_{ch}$	36	52	52	24

Finalmente, para la evaluación de los límites de impresión de la impresora 3D utilizada con relación a la pasta de óxido de ceria preparada se han impreso diferentes estructuras con el

mismo diámetro y la misma altura de las estructuras S0-S3, con un número de canales que varía entre 60 y 96, un espesor de pared de 0.41-0.57 mm y un ancho de canal de 0.57-0.78 mm. A partir de 96 canales la forma del canal ha dejado de ser cuadrada, debido al arrastre de la pasta por la punta del extrusor. En la Figura 4.6 se presenta la comparación de los canales obtenidos con la estructura S1, de 52 canales (A), y los obtenidos cuando se han impreso una estructura compuesta por 96 canales (B).

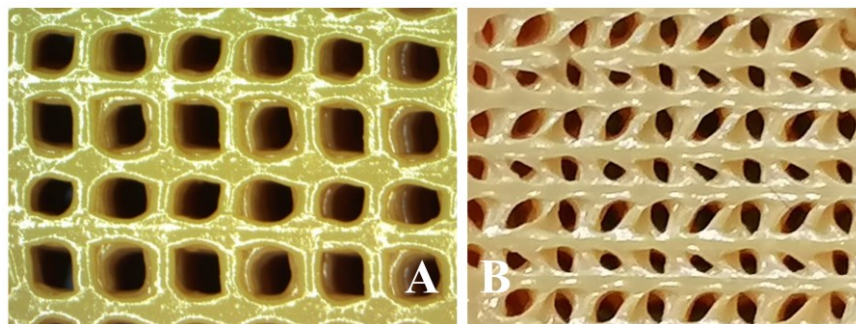


Figura 4.6 Fotografías obtenidas mediante estereomicroscopía de dos estructuras impresas en 3D de ceria.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización que se ha realizado ha tenido como objetivo la determinación de:

- Morfología y tamaño de los componentes de los catalizadores;
- Composición (superficial, total, carga y dispersión de metal);
- Sitios activos para la reacción;
- Propiedades físicas como área superficial, porosidad, tamaño medio de los poros y densidad;
- Sitios ácidos;
- Reducibilidad e interacción entre fase activa y soporte.

Para esto se han utilizado técnicas de espectroscopia, microscopía, difracción de rayos X, adsorción física y química, tratamientos a temperatura programada y análisis químico.

#### 4.3.1 ESPECTROSCOPIA

- I. *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)*

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X brinda información cuantitativa sobre la composición elemental y el estado electrónico y químico de los elementos en la superficie del material. Los espectros se obtienen irradiando el material con un haz de rayos X mientras se mide la energía cinética y el número de electrones que se escapan de los primeros 1-10 nm de la superficie del material en condiciones de ultra-alto vacío.

La caracterización química de la superficie mediante XPS se ha realizado en un sistema SPECS equipado con una fuente XR50 a 150 W y un detector Phoibos 150 MCD-9. La energía de paso del analizador hemisférico se ha establecido en 20 eV y el paso de energía de los espectros de alta resolución en 0.05 eV. La presión en la cámara de análisis ha estado siempre por debajo de  $10^{-7}$  Pa, y los valores de energía de enlace (BE) se han referido a la señal de C 1s a 284.8 eV. El procesamiento de datos se ha realizado con el software CasaXPS.

Las fracciones atómicas se han calculado usando las áreas de los picos normalizadas sobre la base de los parámetros de adquisición después de la resta de la línea base; los factores de sensibilidad experimentales y los factores de transmisión han sido proporcionados por el fabricante. Los espectros de cerio 3d se han deconvolucionado usando seis picos para Ce<sup>4+</sup> (V, V'', V''', U, U'' y U'''), correspondientes a tres pares de dobletes de espín-órbita y cuatro picos para Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>, V', U<sub>0</sub> y U'), que corresponden a dos dobletes, basado en las posiciones de los picos reportadas por Mullins *et al.* [22] donde U y V se refieren a los componentes 3d<sub>3/2</sub> y 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. Los espectros de aluminio 2p se han deconvolucionado usando dos picos para Al<sup>3+</sup> (Al 2p<sub>3/2</sub> y Al 2p<sub>1/2</sub>), usando el trabajo de Rotole *et al.* [23] como referencia. La deconvolución de níquel 2p se ha realizado a través de la comparación de las posiciones de los picos y FWHM reportados por Davidson *et al.* [24], Roy *et al.* [25], Mansour *et al.* [26] y Biesinger *et al.* [27]. Los espectros de níquel 2p se han deconvolucionado utilizando cuatro picos y cuatro satélites para Ni<sup>2+</sup> correspondientes a cuatro pares de dobletes, dos picos y dos satélites para Ni<sup>3+</sup> correspondientes a dos pares de dobletes, y dos picos y dos satélites para Ni<sup>0</sup> correspondientes a dos pares de dobletes de espín-órbita. Los espectros de rutenio 3d se han deconvolucionado siguiendo los trabajos de Morgan [28], Bianchi *et al.* [29] y Elmasides *et al.* [30]. Para la deconvolución de los espectros de Ru se han utilizado dos picos para Ru<sup>6+</sup>, cuatro picos para Ru<sup>4+</sup> y dos picos para Ru<sup>0</sup>, correspondientes a los pares de dobletes espín-órbita respectivos.

Los experimentos *in situ* de descomposición de amoníaco se han realizado en una cámara de reacción conectada a la cámara de análisis XPS que permite realizar tratamientos dinámicos hasta 600 °C a presión atmosférica. La temperatura de la muestra se ha medido con un termopar en contacto con el porta-muestras, que se ha calentado con una lámpara IR. Los reactivos se han introducido mediante controladores de flujo másico (Ar:NH<sub>3</sub>=4:1 en base molar, con un caudal total de 25 mL min<sup>-1</sup>) y la evolución de los productos se ha seguido con un espectrómetro de masas *Dycor LC-D Series Residual Gas Analyzer* (1-100 amu). Para los experimentos, las muestras se han calentado bajo la mezcla de reacción de Ar y NH<sub>3</sub>. Al final de cada experimento (30 min), la muestra se ha enfriado a temperatura ambiente antes de transferirla a la cámara de análisis. La secuencia de espectros registrados y los experimentos realizados han sido: (i) muestra sin tratamiento, (ii) activación con H<sub>2</sub> a 300 °C, (iii) descomposición de amoníaco a 350 °C, (iv) descomposición de amoníaco a 450 °C, (v) descomposición de amoníaco a 550 °C, (vi) reducción con H<sub>2</sub> a 550°C.

## II. Espectroscopia Raman (*Raman spectroscopy*)

La espectroscopía Raman se basa en el cambio de la frecuencia de la luz monocromática dispersada debido a la presencia de la muestra. Una fracción de radiación varía su energía (*Raman shift*), y la cantidad de variación de energía corresponde a transiciones de energía vibratoria. Si el láser pasa a través de un microscopio (objetivo x50 o x100) la espectroscopia se denomina micro-Raman y se pueden analizar superficies de tamaño del orden de micras.

La caracterización por espectroscopia micro-Raman se ha llevado a cabo utilizando un microscopio confocal *Raman inVia Qontor* de *Renishaw* equipado con un láser de 532.1 ± 0.3 nm con una potencia de salida nominal de 100 mW dirigida a través de un microscopio *Leica DM2700 M* especialmente adaptado (aumento de x50). Los espectros se han adquirido en el rango de 100-1350 cm<sup>-1</sup> con un tiempo de exposición de 1 s, 1 % de la potencia máxima del láser y 12 repeticiones.



### III. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) proporciona información sobre la estructura del catalizador y de las especies adsorbidas en su superficie, y se basa en las diferentes energías de vibración de las moléculas cuando se exponen a un haz infrarrojo. Es posible operar tanto en transmitancia, donde la muestra se prepara en forma de pastilla delgada y es atravesada por el haz, como en reflectancia.

La espectroscopia FTIR se ha realizado por reflectancia ATR (*Attenuated Total Reflectance*) con un cristal de germanio y un instrumento *Nicolet 6700* equipado con un detector de CsI. Los espectros se han obtenido entre 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  con 128 repeticiones y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

##### IV. Difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información detallada sobre la composición química y la estructura cristalográfica de los materiales. También puede ser usada para la determinación del tamaño de las partículas cristalinas que los componen; en particular se puede calcular el tamaño promedio de los cristalitos,  $L_c$  [nm], que puede ser más pequeño o igual al tamaño de las partículas, utilizando la ecuación de Debye-Sherrer (Ec. (4.1)):

$$L_c = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\gamma} \quad (4.1)$$

Donde  $\kappa$  es el factor de forma,  $\lambda$  [nm] es la longitud de onda,  $\beta$  [rad] es la anchura a media altura (FWHM) y  $\gamma$  [rad] es el ángulo de Bragg.

Se han registrado los difractogramas XRD de los catalizadores en polvo usando un difractómetro *Siemens D5000* y radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (45 kV, 35 mA) en geometría Bragg-Brentano. Los difractogramas se han registrado en pasos de  $0.02^\circ$  (1 s por paso).

#### 4.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

##### V. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) y análisis de energías dispersivas de rayos X (Energy Dispersive X-ray analysis, EDX)

La microscopía electrónica de barrido se utiliza principalmente para estudiar la morfología y las dimensiones de un objeto. Cuando se utiliza conjuntamente con la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X se puede conocer la composición química. Típicamente se utiliza un haz de electrones de alta energía (5-20 keV) sobre una pequeña área de la muestra. Las muestras aislantes no permiten una correcta conducción de los electrones y pueden cargarse electrostáticamente, por eso se recubren con pequeñas capas de metales conductores o carbono.

Las imágenes SEM se han registrado a 5 kV usando un instrumento *Zeiss Neon40 Crossbeam Station* equipado con una fuente de emisión de campo. Las muestras se han preparado colocando una gota de una suspensión del catalizador en polvo en metanol sobre un fragmento de una oblea de silicio. El diámetro medio de partícula se ha calculado a partir de



la distribución de frecuencia de diámetro medio con la fórmula  $d = \sum n_i d_i / \sum n_i$ , donde  $n_i$  es el número de partículas con diámetro de partícula  $d_i$  en un cierto rango. Se ha utilizado un número mínimo de 100 partículas para los histogramas de tamaño de partícula. Se ha utilizado también un haz de iones (*Focused Ion Beam*, FIB) ( $\text{Ga}^+$ , 30 keV) para realizar cortes perpendiculares a la superficie de los canales de las estructuras de ceria impresas en 3D impregnadas con la fase activa para estimar el espesor de la pared y la homogeneidad de la infiltración. Las estructuras catalíticas han sido recubiertas previamente con carbono. Los análisis elementales se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro EDX Oxford.

#### VI. Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un sistema de lentes electromagnéticas y aperturas para obtener imágenes a partir de los electrones transmitidos después que un haz de electrones entre en contacto con la muestra. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) utiliza tanto los haces transmitidos como los dispersos para crear una imagen de interferencia. La microscopía electrónica de barrido de transmisión (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM) es similar a TEM, con la diferencia de que mientras que en TEM los haces de electrones paralelos se enfocan perpendicularmente al plano de la muestra, en STEM el haz se enfoca en un ángulo y converge en un punto focal. La señal transmitida se recopila en función de la ubicación del haz a medida que se barre a lo largo de la muestra.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM y la microscopía electrónica de barrido de transmisión en campo oscuro con detector anular de ángulo alto HAADF-STEM se han llevado a cabo con un instrumento *FEI TECNAI F20 S/TEM* equipado con una fuente de electrones de emisión de campo a 200 kV. Las muestras se han preparado dispersando los catalizadores en metanol y luego se ha dejado evaporar una gota de la suspensión en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono agujereada.

#### 4.3.4 FISISORCIÓN Y QUIMISORCIÓN

La fisisorción y la quimisorción son técnicas que se utilizan para determinar el área de soporte y fase activa de un catalizador, respectivamente. Típicamente para el análisis del área del soporte se utiliza nitrógeno, mientras que para la quimisorción se utiliza hidrógeno o CO. La fisisorción se utiliza también para la determinación del volumen de poros y su dimensión. La porosimetría de mercurio es la única técnica capaz de determinar la distribución de tamaño de los macroporos (diámetro > 50 nm) y la densidad aparente. En la gama de mesoporos (con diámetro entre 2 y 50 nm) se pueden utilizar tanto técnicas de porosimetría como de adsorción de nitrógeno y los resultados, en general, están en buen acuerdo.

#### VII. Adsorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción de nitrógeno se han realizado a 77 K utilizando un instrumento de adsorción de gas *ASAP2020* de *Micromeritics*. Los materiales se han desgasificado a 450 °C (catalizadores soportados sobre ceria nanopolicristalina) y 500 °C (catalizadores soportados sobre alúmina y ceria policristalina), según su temperatura de calcinación, durante 10 horas antes de los experimentos de adsorción. Las áreas de superficie específica se han calculado con el método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). El diámetro promedio de poros se ha calculado con el método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH).

### VIII. Porosimetría de intrusión de mercurio (*Mercury intrusion porosimetry, MIP*)

Un volumen de un líquido se puede forzar a presión para llenar el espacio vacío de los poros. El mercurio tiene una tensión superficial alta, por lo que el método de penetración de Hg (o porosimetría) se usa para determinar los volúmenes de poros y la distribución del tamaño de los poros más grandes. La relación entre el tamaño de los poros y la presión aplicada se obtiene mediante un equilibrio de fuerzas: el mercurio entra en los poros cuyo tamaño es inversamente proporcional a la presión aplicada [31].

La porosidad, la densidad aparente y la densidad total se han medido mediante porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) con un aparato *Micromeritics AutoPore IV 9500*.

### IX. Quimisorción de hidrógeno

Los experimentos de quimisorción de H<sub>2</sub> se han llevado a cabo con un instrumento *BELCAT* equipado con TCD. Se han calentado 100 mg de muestra desde temperatura ambiente a 450 °C en H<sub>2</sub> al 10 % en Ar (flujo total 50 mL min<sup>-1</sup>), se han mantenido a 450 °C durante 1 hora y luego otros 20 minutos bajo Ar (50 mL min<sup>-1</sup>). Posteriormente, la muestra se ha enfriado hasta 25 °C bajo el mismo flujo de Ar y se ha sometido a pulsos de 10 vol. % de hidrógeno en Ar (0.32 cm<sup>3</sup>, STP), hasta que no consume más H<sub>2</sub>. Utilizando la cantidad de hidrógeno quimisorbido, se ha calculado la dispersión del metal  $\Phi$  asumiendo que por cada átomo de metal en la superficie de catalizador se adsorbe un átomo de hidrógeno [32], Ec. (4.2):

$$\Phi = \frac{V_{H_2} M_{met} SF}{V_m m_{met}} \quad (4.2)$$

$$M_{met} = \frac{m_{met}}{\frac{m_{met,1}}{M_{met,1}} + \frac{m_{met,2}}{M_{met,2}}} \quad (4.3)$$

Donde  $V_{H_2}$  [m<sup>3</sup>] es el volumen de H<sub>2</sub> adsorbido por la muestra,  $V_m$  [m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>] es el volumen molar,  $M_{met}$  [g mol<sup>-1</sup>] es el peso molecular del metal (para los catalizadores bimetalicos se calcula con Ec. (4.3)),  $m_{met}$  [g] es la masa total de metal en la muestra y  $SF$  es el factor que considera que el H<sub>2</sub> se adsorbe disociativamente en la superficies metálicas de Ru [33] y Ni [34].

#### 4.3.5 TRATAMIENTOS A TEMPERATURA PROGRAMADA

##### X. Reducción térmica programada (*Temperature Programmed Reduction, TPR*)

Si se somete la muestra a un caudal de hidrógeno constante y ésta se reduce según el material que la compone, se obtendrá un perfil formado por picos correspondientes a las especies que se reducen presentes en la muestra.

Los experimentos TPR se han realizado con un instrumento *Chemstar-TPX* equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras (50 mg) se han calentado primero desde temperatura ambiente hasta 450 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) en un flujo de argón (50 mL min<sup>-1</sup>) y se han mantenido a 450 °C durante 10 minutos, luego se han enfriado a 50 °C bajo el mismo caudal de Ar. El TPR se ha realizado desde 35 °C hasta 800 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) bajo un caudal de 10 vol. % de H<sub>2</sub> en Ar (con un caudal total de 50 mL min<sup>-1</sup>) y luego se ha mantenido la temperatura a 800 °C durante 30 minutos.

XI. *Desorción térmica programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-Temperature Programmed Desorption, NH<sub>3</sub>-TPD)*

Cuando el análisis se realiza sometiendo la muestra a un caudal de amoníaco se puede determinar la acidez de la muestra, en cuanto a su acidez total (mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>), como también con relación a la cantidad de sitios ácidos débiles, medianos y fuertes. En el primer caso se puede medir la acidez considerando la cantidad de amoníaco total adsorbida por gramo de catalizador, como también la cantidad total desorbida. En el segundo caso se suma la cantidad de amoníaco desorbida por gramo de catalizador a temperaturas inferiores a 250 °C, entre 250 y 450 °C, y superiores a 450 °C, para determinar la cantidad de sitios ácidos débiles, medianos y fuertes, respectivamente.

Se ha realizado el análisis NH<sub>3</sub>-TPD con un instrumento *BELCAT-M* equipado con un detector TCD. Las muestras (100 mg) se han calentado primero desde temperatura ambiente hasta 450 °C en un flujo de Ar (35 mL min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup>), se han mantenido a 450 °C durante 20 minutos y se han enfriado a 50 °C bajo Ar. Las muestras luego se han sometido a pulsos de un volumen conocido de amoníaco (0.32 cm<sup>3</sup>, STP) hasta la saturación, utilizando Ar como gas de barrido. Finalmente, el NH<sub>3</sub>-TPD se ha realizado desde 50 °C hasta 800 °C en Ar (35 mL min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup>), y se ha mantenido la temperatura a 800 °C durante 30 minutos.

#### 4.3.6 ANÁLISIS QUÍMICO

XII. *Espectrometría con plasma acoplado inductivamente (Inductively Coupled Plasma, ICP)*

Para la utilización de estas técnicas la muestra en forma de polvo tiene que ser digerida previamente, con el objetivo de disolver completamente el metal a analizar y que la muestra final esté líquida. Esta digestión se puede llevar a cabo con ácidos débiles o fuertes, como también con compuestos básicos, dependiendo del tipo de metal o metales que componen la muestra.

El contenido de metal de las muestras se ha determinado después de su digestión con ácidos fuertes mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), según el contenido total de metal en la muestra: la segunda técnica se ha utilizado cuando su concentración en la muestra a analizar era inferior a 1 ppm. Para la primera tipología de análisis se ha utilizado un instrumento *Perkin Elmer Optima 3200RL*, mientras que para la segunda un instrumento *Agilent Technologies 7800 ICP-MS*.

## 4.4 ENSAYOS CATALÍTICOS

La comparación entre los diferentes catalizadores preparados se ha llevado a cabo analizando la variación de la conversión de amoníaco con la temperatura de reacción, utilizando las mismas condiciones de gas de entrada de reactivo. Luego, para algunos catalizadores definidos en la primera fase del estudio, se ha analizado la relación entre la actividad catalítica y algunos parámetros variables, como la relación entre el caudal de NH<sub>3</sub> y la cantidad de catalizador, su pretratamiento, la dilución del amoníaco con un gas inerte, la presencia de los productos en la mezcla de reacción y la presión. Finalmente se ha determinado la estabilidad de los catalizadores a largo plazo (100 horas) y en ciclos de

temperatura. Entre los parámetros utilizados para comparar la actividad de los catalizadores en polvo se ha utilizado:

- La conversión del amoníaco  $x$ :

$$x = \frac{F_{e,NH_3} - F_{s,NH_3}}{F_{e,NH_3}} \quad (4.4)$$

Donde  $F_{e,NH_3}$  y  $F_{s,NH_3}$  corresponden al caudal molar de entrada y de salida de amoníaco [ $\text{mol s}^{-1}$ ], respectivamente.

- Actividad específica (*Turnover Frequency*,  $\text{TOF}_{H_2}$ ) [ $\text{s}^{-1}$ ]:

$$\text{TOF}_{H_2} = \frac{F_{s,H_2}}{\text{mol}_{met} \Phi} \quad (4.5)$$

Donde  $F_{outH_2}$  es el caudal molar de  $H_2$  producido [ $\text{mol s}^{-1}$ ],  $\text{mol}_{met}$  es la cantidad de metal presente en la muestra [ $\text{mol}$ ] y la dispersión  $\Phi$  del metal ha sido determinada usando la quimisorción de  $H_2$ , o cuando no disponible, ha sido estimada con Ec. (4.6):

$$\Phi = \frac{\rho_{sup} m_{met}}{N_A \rho_d \text{mol}_{met}} \quad (4.6)$$

Donde  $\rho_{sup}$  es la concentración superficial de átomos del metal por volumen de la partícula [ $\text{n}^\circ \text{átomos m}^{-3}$ ],  $m_{met}$  son los gramos de metal presentes en el catalizador [ $\text{g}$ ],  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) y  $\rho_d$  es la densidad atómica [ $\text{g m}^{-3}$ ].

- La velocidad espacial (*Gas Hourly Space Velocity*, GHSV), que es el cociente del caudal total de entrada de gas y el volumen del lecho del catalizador y que ha sido calculada con Ec. (4.7):

$$\text{GHSV} = \frac{q_e}{V_L} \quad (4.7)$$

Donde  $q_e$  es el caudal volumétrico de gas de entrada [ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ],  $V_L$  es el volumen del lecho del catalizador ( $4.095 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ ) y GHSV se expresa en  $\text{h}^{-1}$ . Para mantener constante en cada ensayo el volumen del lecho se ha agregado la cantidad necesaria de inerte, carburo de silicio, dependiendo de la densidad del catalizador. El tiempo de contacto entre el gas y el catalizador se ha calculado como el inverso de GHSV.

- La relación entre el caudal de gas total de entrada  $q_e$  [ $\text{L h}^{-1}$ ] y la masa total de catalizador  $m_{cat}$  (F/W, [ $\text{L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ]).

En el caso de los reactores estructurados, el valor de GHSV ha sido calculado como el cociente entre  $q_e$  y el volumen vacío de los canales de reactor  $V_v$  [ $\text{m}^3$ ]. Con relación a F/W, para poder comparar los resultados obtenidos con el catalizador en forma de polvo, soportado sobre el monolito de cordierita o en la estructura impresa en 3D, el valor se ha calculado como el cociente entre el caudal de gas total de entrada  $q_e$  y los gramos de metal presentes en la muestra  $m_{met}$ . Asimismo, para la comparación de los tipos diferentes de reactores se ha utilizado la tasa de producción de hidrógeno  $P$  [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ] normalizada por volumen total del reactor  $V_T$  [ $\text{m}^3$ ], Ec. (4.8):

$$P = \frac{3}{2} \frac{q_{e,NH_3} x}{V_T} \quad (4.8)$$

En el caso del reactor de membrana la conversión de amoníaco  $x_1$  se ha calculado considerando la estequiometría de la reacción y los balances de materia entre el caudal retenido y el caudal permeado, obteniendo las cantidades y fracciones relativas presentadas en Tabla 4.5, donde  $x_2$  es la cantidad de  $H_2$  permeado [ $mol\ s^{-1}$ ] relativo a la cantidad de  $NH_3$  que entra en el sistema [ $mol\ s^{-1}$ ] y  $X$  se calcula como la cantidad de gas de barrido (Ar, [ $mol\ s^{-1}$ ]) respecto a la cantidad de  $NH_3$  que entra [ $mol\ s^{-1}$ ].

Tabla 4.5 Balance molar de entrada y salida de los gases que participan en el ensayo.

Lado	Especie	Entrada	Salida	Fracción molar de salida
Retenido	$NH_3$	$F_{e,NH_3}$	$F_{e,NH_3}(1 - x_1)$	$\frac{y_{e,NH_3}(1 - x_1)}{1 + y_{e,NH_3}(x_1 - x_2)}$
	$N_2$	0	$\frac{1}{2} F_{e,NH_3} x_1$	$\frac{\frac{1}{2} y_{e,NH_3} x_1}{1 + y_{e,NH_3}(x_1 - x_2)}$
	$H_2$	0	$F_{e,NH_3}(\frac{3}{2} x_1 - x_2)$	$\frac{y_{e,NH_3}(\frac{3}{2} x_1 - x_2)}{1 + y_{e,NH_3}(x_1 - x_2)}$
Permeado	Ar	$F_{e,NH_3} X$	$F_{e,NH_3} X$	$\frac{X}{X + x_2}$
	$H_2$	0	$F_{e,NH_3} x_2$	$\frac{x_2}{X + x_2}$

Además de la conversión del amoníaco, para el análisis de los resultados obtenidos con el reactor de membrana se han calculado:

- La recuperación de hidrógeno  $R_{H_2}$  [%], con Ec. (4.9):

$$R_{H_2} = 100 \frac{F_{H_2,pe}}{F_{H_2,pe+re}} \quad (4.9)$$

Donde  $F_{H_2,pe}$  es el caudal molar de hidrógeno permeado por la membrana [ $mol\ s^{-1}$ ] y  $F_{H_2,pe+re}$  es el caudal molar de hidrógeno presente en la corriente de gas retenida sumado al del hidrógeno permeado [ $mol\ s^{-1}$ ].

- La eficiencia general de recuperación  $\eta_{H_2}$ , es decir la cantidad de hidrógeno permeado relativo a la máxima cantidad de hidrógeno producible:

$$\eta_{H_2} = \frac{F_{H_2,pe}}{\frac{3}{2} F_{e,NH_3}} \quad (4.10)$$

- La permeación de hidrógeno por la membrana  $J_{H_2}$  [ $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ ] se calcula con Ec. (4.11):

$$J_{H_2} = \frac{\pi_{H_2}}{\delta} [p_{H_2,re}^n - p_{H_2,pe}^n] \quad (4.11)$$

Donde  $\pi_{H_2}$  es la permeabilidad [ $mol\ m\ m^{-2}\ Pa^{-n}\ s^{-1}$ ] y depende del tipo de membrana y de la temperatura según una ecuación del tipo Arrhenius,  $\delta$  es el espesor de la membrana [m],  $p_{H_2,re}$  y  $p_{H_2,pe}$  son la presión parcial del hidrógeno en el caudal de gas retenido y permeado [Pa], respectivamente, y  $n$  es un valor incluido en el rango

entre 0.5 y 1, donde  $n \sim 0.5$  indica que la permeación del hidrógeno está limitada por la difusión (Ley de Sieverts), mientras que si  $n \sim 1$  la permeación está en el régimen limitado por la adsorción/desorción del hidrógeno sobre la membrana.

Para la comparación de los resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo (*Fixed Bed Reactor*, FBR) y el de membrana (*Membrane Reactor*, MR) se ha calculado también el incremento de conversión (Ec. (4.12)):

$$\Delta x = \frac{x_{MR} - x_{FBR}}{x_{FBR}} \quad (4.12)$$

#### 4.4.1 REACTOR DE LECHO FIJO

Las reacciones catalíticas con los catalizadores en polvo se han realizado en un reactor tubular de acero inoxidable de grado 316 con un diámetro exterior de  $\frac{1}{4}$ " , un espesor de pared de 0.035" y un largo de 493 mm (Figura 4.7A). La masa de catalizador para las pruebas de reacción se ha establecido en 0.1 g. Los ensayos con los catalizadores estructurados (los monolitos de cordierita y las estructuras impresas en 3D) se han llevado a cabo en un reactor similar, pero con un diámetro interior de  $\frac{5}{8}$ " , un espesor de pared de 0.1875" y 29 mm de largo (Figura 4.7B).

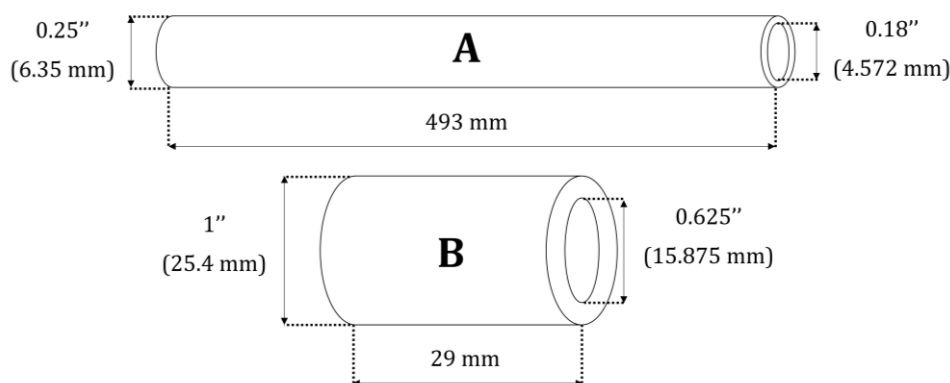


Figura 4.7 Dimensiones de los reactores utilizados en los ensayos catalíticos para (A) el catalizador el polvo y (B) en forma estructurada.

En las Figura 4.8 y Figura 4.9 se presentan un esquema y una fotografía del sistema de reacción usado y del espectrómetro de masas. Las botellas de los gases  $\text{NH}_3$ , Ar,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  están conectadas a los controladores de caudal másico de gas (*Bronkhorst*), lo que permite el control de la mezcla de reactivo o del pretratamiento que se dirige al reactor. El sistema prevé que se pueda añadir un caudal de hidrógeno a los reactivos o alternativamente dirigirlo hacia la muestra junto a nitrógeno para llevar a cabo el pretratamiento de activación de los catalizadores. Una válvula de cuatro vías permite enviar una de las mezclas de gases a un *bypass* y a la vez otra mezcla al reactor. El reactor se coloca dentro de un horno vertical conectado a un sistema externo de control térmico, para regular la temperatura del reactor con una precisión de  $\pm 0.1$  °C, según sus especificaciones. El efluente del reactor se analiza continuamente con un espectrómetro de masas (*OmniStar GSD320 serie O2*) conectado a un ordenador que convierte los datos y controla los parámetros del espectrómetro a través del software *Quadera*. Se considera un error instrumental de  $\pm 5$  % en los resultados del espectrómetro de masas.



#### 4.4 Ensayos catalíticos

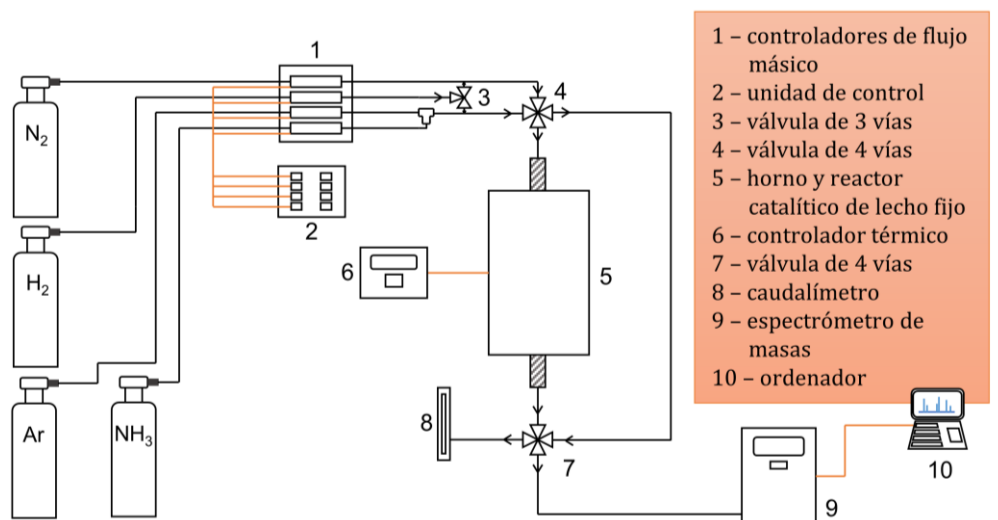


Figura 4.8 Diagrama esquemático del sistema de reacción usado para el reactor de lecho fijo.



Figura 4.9 Sistema de reacción utilizado para los ensayos catalíticos con el reactor de lecho fijo.

Previo a los ensayos, los catalizadores se han activado a 300 °C durante una hora con H<sub>2</sub> (10 vol. % en N<sub>2</sub>, 80 mL min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup>). Se ha analizado la influencia sobre la actividad catalítica de un pretratamiento en las mismas condiciones de caudal de gas a 450 °C. La comparación de los catalizadores preparados se ha llevado a cabo variando la temperatura de reacción entre 350 y 600 °C en pasos de 50 °C (30 min a cada temperatura). Las pruebas se han realizado a presión atmosférica con un flujo total de 25 mL min<sup>-1</sup> y una relación Ar: NH<sub>3</sub> de 1.2:1 en base molar. En las mismas condiciones se ha llevado a cabo la prueba sin catalizador, utilizando sólo el material inerte, SiC. Las pruebas de estabilidad se han realizado durante 100 horas a 450 °C en las mismas condiciones de gas de entrada. Las pruebas multiciclo se han realizado con un flujo de amoníaco puro de 50 mL min<sup>-1</sup> repitiendo el mismo ciclo de temperatura (350-550 °C, pasos de 50 °C) diez veces.

Las pruebas catalíticas bajo diferentes valores de F/W se han realizado desde 350 hasta 550 °C (pasos de 50 °C) manteniendo una relación constante Ar:NH<sub>3</sub> de 1.2:1 (base molar)

utilizando diferentes caudales totales de gas: 25, 50, 75 y 85 mL min<sup>-1</sup>. Se han realizado pruebas catalíticas a diferentes concentraciones de amoníaco en el flujo de entrada (50, 60, 70 y 100 %) desde 350 hasta 550 °C en pasos de 50 °C manteniendo un valor F/W constante de 30 y 1.2 L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> para los catalizadores en polvo y estructurados, respectivamente, utilizando 50 mL min<sup>-1</sup> de caudal total. La evaluación de la inhibición sobre la conversión de amoníaco de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> se ha realizado entre 350 y 550 °C en pasos de 50 °C manteniendo un flujo constante de NH<sub>3</sub> de 5 mL min<sup>-1</sup> y cambiando la concentración de H<sub>2</sub> (0, 22.5, 45.0 o 67.5 %) o N<sub>2</sub> (0, 22.5 o 67.5 %) con un caudal total de 50 mL min<sup>-1</sup> balanceado con Ar. Los catalizadores han alcanzado un régimen de estado estable rápidamente en todas las condiciones de reacción. En el caso de las estructuras de ceria impresas en 3D e impregnada con la fase activa, las pruebas multiciclo (tres ciclos) se han realizado repitiendo las mismas condiciones de reacción (25 mL min<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1) a 350, 400 y 450 °C. Las pruebas de estabilidad se han llevado a cabo a 450 °C bajo amoníaco puro y un tiempo de contacto de 1.8 s.

#### 4.4.2 REACTOR DE MEMBRANA

Para los ensayos con un reactor de membrana se ha utilizado un reactor tubular de ¾" de diámetro externo y 4" de largo con un tubo de acero inoxidable poroso de 0.125" de diámetro externo y 1.1" de alto en su interior recubierto con una membrana de Pd-Ag (*REB Research & Consulting*, Figura 4.10A, B y D). El espesor de la membrana selectiva es de 30 µm. Para los ensayos se han usado 3 configuraciones diferentes utilizando las estructuras de ceria impresas en 3D impregnadas con la fase activa en forma de (Figura 4.10): i) *pellets* con tamaño de partículas mayor a 1 mm en configuración de reactor de membrana catalítico (*Catalytic Membrane Reactor*, CMR, Figura 4.10E); ii) reactor estructurado, es decir reactor de membrana multi-etapa (*Stage Membrane Reactor*, SMR, Figura 4.10C), donde la membrana sólo se utiliza para separar el hidrógeno de la corriente de salida, y iii) una forma mixta en la que el catalizador se posiciona en forma de *pellets* alrededor de la membrana y se acopla con un reactor estructurado posicionado aguas arriba de la membrana (MIX).

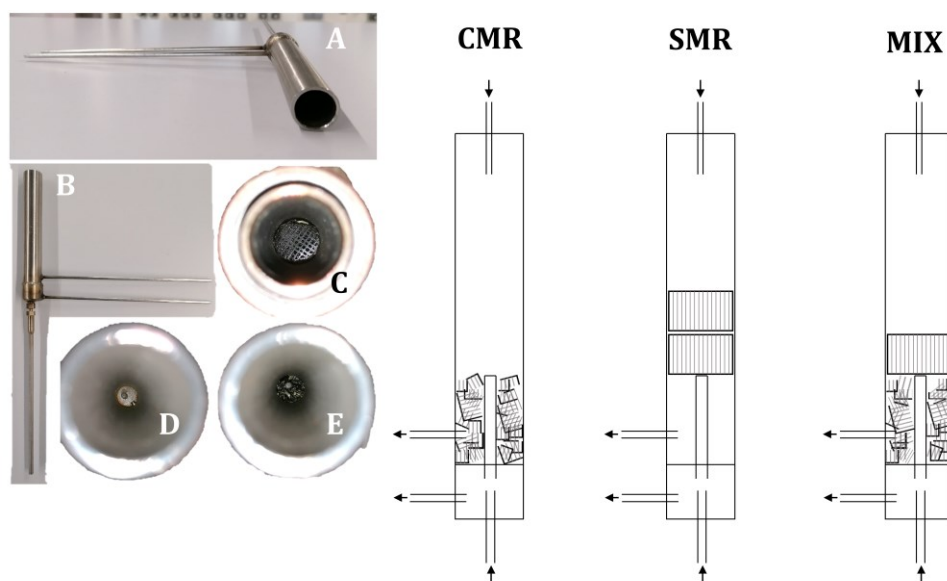


Figura 4.10 Fotos de: (A-B) reactor de membrana; (C) el interior del reactor de membrana vacío, (D) con el catalizador en forma de pellet y (E) con el catalizador estructurado. En la imagen se reportan también las representaciones esquemáticas de las configuraciones CMR, SMR y MIX.

A la salida del reactor de membrana el gas retenido fluye a través de un tubo de 1/8" de diámetro exterior (Figura 4.11B), el gas permeado por la membrana pasa a través de un tubo de 1/8" de diámetro exterior (C) y existe una entrada de Ar que puede ser utilizada como gas de barrido a través de un tubo de 3/16" de diámetro exterior (A). En el caso de los reactores de membrana es necesaria una diferencia de presión entre el lado retenido y permeado para que el hidrógeno fluya a través de la membrana. Para controlar la presión del sistema se ha utilizado una válvula de contrapresión acoplada a un manómetro. Utilizando una válvula se ha variado la configuración desde reactor de lecho fijo (FBR) a reactor de membrana (MR). Se han medido los caudales del gas de salida en el retenido y en el permeado utilizando dos caudalímetros, y se ha analizado la composición del flujo de gas retenido con un espectrómetro de masas (Figura 4.11 y Figura 4.12).

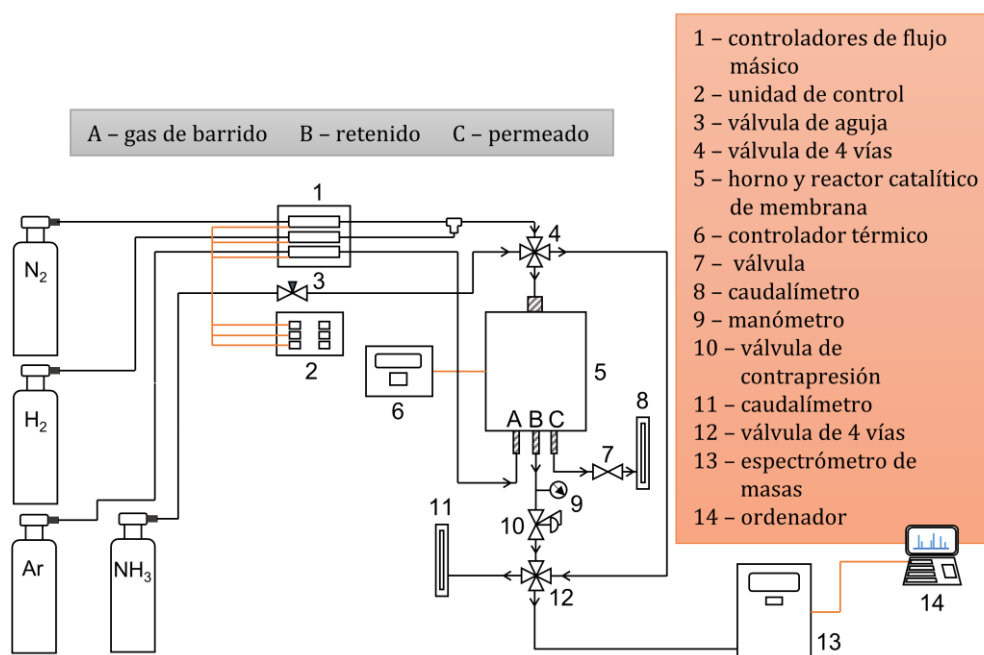


Figura 4.11 Diagrama esquemático del sistema de reacción para el reactor de membrana.

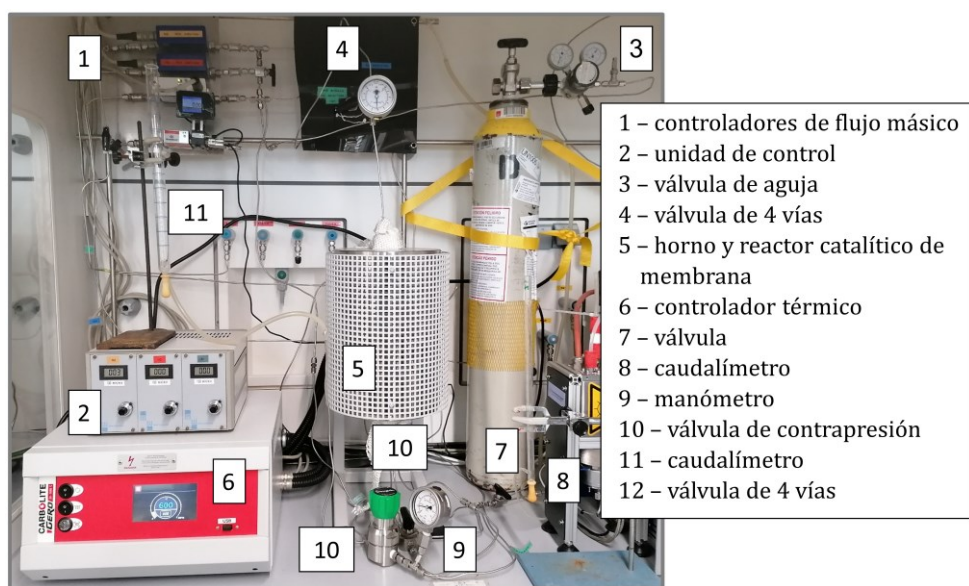


Figura 4.12 Sistema de reacción utilizado para los ensayos catalíticos con el reactor de membrana.

La caracterización de la membrana se ha llevado a cabo analizando su capacidad máxima de recuperación del hidrógeno, considerando dos composiciones del caudal de entrada: hidrógeno puro y la composición que se obtendría con una conversión completa de amoníaco, 75 vol. % de  $H_2$  y 25 vol. % de  $N_2$ . Se han ensayado a 1-3-5-6 bar dos caudales totales ( $66-88 \text{ mL min}^{-1}$ ) a dos temperaturas ( $450-550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en presencia o no del gas de barrido (Ar,  $20 \text{ mL min}^{-1}$ ). Con una corriente de hidrógeno puro se ha ensayado también un caudal de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  en las mismas condiciones. Para determinar la influencia de la presencia de amoníaco sobre la permeabilidad de la membrana se han hecho pruebas a diferentes presiones (1-3-5-6 bar) y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  con una composición de 75 vol. % de  $H_2$  y 25 vol. % de  $NH_3$ . Se han ensayado dos caudales totales ( $66-88 \text{ mL min}^{-1}$ ). Previamente a los ensayos con los catalizadores se ha averiguado la ausencia de fracturas en la superficie de la membrana utilizando un caudal de  $N_2$  de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  en las presiones analizadas (1-3-5-6 bar). Finalmente, mediante el espectrómetro de masas se ha analizado la selectividad hacia  $H_2$  en presencia de  $N_2$  y  $NH_3$  a las dos temperaturas ensayadas ( $450$  y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y tres presiones (3-5-6 bar).

El catalizador utilizado ha sido la estructura de ceria impresa en 3D (espesor de pared de  $0.46 \text{ mm}$ ,  $0.78 \text{ mm}$  de ancho de canal, 76 canales, diámetro de  $1.5 \text{ mm}$  y largo  $6 \text{ mm}$ ) impregnada con  $0.5Ni0.1Ru$ . En el caso de la configuración CMR se han utilizado  $3.60 \text{ g}$  de la estructura catalítica en forma de *pellets*, para SMR se han utilizado 2 estructuras con un peso total de  $5.16 \text{ g}$  y para la configuración MIX se ha utilizado un reactor estructurado de  $2.58 \text{ g}$  y  $2.36 \text{ g}$  de catalizador en forma de *pellet*. Los catalizadores se han activado a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora con  $H_2$  previo a los ensayos ( $10 \text{ vol. } \% \text{ en } N_2$ ,  $80 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Se han ensayado las presiones de 1-3-5-6 bar utilizando una corriente de amoníaco puro con un caudal de  $67-60-39-21 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente, a las temperaturas de  $450$  y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para cada presión se ha analizado la actividad del catalizador en configuración FBR y MR. En el segundo caso se ha determinado el efecto del gas de barrido sobre la permeación de hidrógeno (Ar,  $20 \text{ mL min}^{-1}$ ). En las mismas condiciones de presión y de caudal de entrada se ha efectuado un blanco a las temperaturas de  $450$  y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  en ambas configuraciones, FBR y MR.

## REFERENCIAS

- [1] M. Melchionna, P. Fornasiero. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Mater. Today*, **2014**, *17*, 349–357.
- [2] Matteo Brambilla. Effect of Ceria Nanoshapes in Ethanol Stream Reforming over RhPd/CeO<sub>2</sub> Catalyst, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain, **2015**.
- [3] B. Berman. 3-D printing: The new industrial revolution. *Bus. Horiz.*, **2012**, *55*, 155–162.
- [4] C. Schubert, M. C. Van Langeveld, L. A. Donoso. Innovations in 3D printing: A 3D overview from optics to organs. *Br. J. Ophthalmol.*, **2014**, *98*, 159–161.
- [5] F. Rengier, A. Mehndiratta, H. Von Tengg-Kobligk, C. M. Zechmann, R. Unterhinninghofen, H. U. Kauczor, F. L. Giesel. 3D printing based on imaging data: Review of medical applications. *Int. J. Comput. Assist. Radiol. Surg.*, **2010**, *5*, 335–341.
- [6] B. Lu, D. Li, X. Tian. Development Trends in Additive Manufacturing and 3D Printing. *Engineering*, **2015**, *1*, 85–89.
- [7] M. D. Symes, P. J. Kitson, J. Yan, C. J. Richmond, G. J. T. Cooper, R. W. Bowman, T. Vilbrandt, L. Cronin. Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis. *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 349–354.
- [8] J. Stampfl, R. Liska. New materials for rapid prototyping applications. *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 1253–1256.
- [9] C. Y. Chaparro-Garnica, P. Jordá-Faus, E. Bailón-García, R. Ocampo-Pérez, C. G. Aguilar-Madera, A. Davó-Quñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López. Customizable Heterogeneous Catalysts: Nonchanneled Advanced Monolithic Supports Manufactured by 3D-Printing for Improved Active Phase Coating Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 54573–54584.
- [10] A. Zhakeyev, P. Wang, L. Zhang, W. Shu, H. Wang, J. Xuan. Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials. *Adv. Sci.*, **2017**, *4*, 1–44.
- [11] P. J. Kitson, M. D. Symes, V. Dragone, L. Cronin. Combining 3D printing and liquid handling to produce user-friendly reactionware for chemical synthesis and purification. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3099–3103.
- [12] A. Davó-Quñonero, D. Sorolla-Rosario, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López. Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst prepared using a 3D printed template. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *368*, 638–643.
- [13] P. Michorczyk, E. Hędrzak, A. Węgrzyniak. Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 18753–18756.
- [14] J. Azuaje, C. R. Tubío, L. Escalante, M. Gómez, F. Guitián, A. Coelho, O. Caamaño, A. Gil, E. Sotelo. An efficient and recyclable 3D printed  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the multicomponent assembly of bioactive heterocycles. *Appl. Catal. A Gen.*, **2017**, *530*, 203–210.
- [15] C. R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil. 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *J. Catal.*, **2016**, *334*, 110–115.
- [16] C. Hedge, Q. Yan, H. Li. 3D printing electro-catalysts for hydrogen production, in *Proc. 3rd Int. Conf. Prog. Addit. Manuf. (Pro-AM 2018)*, **2018**, pp. 625–630.
- [17] C. Y. Chaparro-Garnica, A. Davó-Quñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, A.



- Bueno-López. Design of Monolithic Supports by 3D Printing for Its Application in the Preferential Oxidation of CO (CO-PrOx). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 36763–36773.
- [18] X. Zhou, C. Liu. Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*, 1–13.
- [19] C. Parra-Cabrera, C. Achille, S. Kuhn, R. Ameloot. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: Structured catalysts, mixers and reactors. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 209–230.
- [20] T. Campbell, C. Williams, O. Ivanova, B. Garrett. Could 3D Printing Change the World? Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing. *Strateg. foresight Rep.*, **2011**, 1–15.
- [21] M. N. Rahaman. *Ceramic Processing, 2nd Edition*, CRC Press, **2017**.
- [22] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surf. Sci.*, **1998**, *409*, 307–319.
- [23] J. A. Rotole, P. M. A. Sherwood. Gamma-Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, **1998**, *5*, 18–24.
- [24] A. Davidson, J. F. Tempere, M. Che, H. Roulet, G. Dufour. Spectroscopic studies of nickel(II) and nickel(III) species generated upon thermal treatments of nickel/ceria-supported materials. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4919–4929.
- [25] B. Roy, C. A. Leclerc. Study of preparation method and oxidization/reduction effect on the performance of nickel-cerium oxide catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol. *J. Power Sources*, **2015**, *299*, 114–124.
- [26] A. N. Mansour, C. A. Melendres. Characterization of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–6H<sub>2</sub>O by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, **1994**, *3*, 263–270.
- [27] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. S. C. Smart. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf. Interface Anal.*, **2009**, *41*, 324–332.
- [28] D. J. Morgan. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.*, **2015**, *47*, 1072–1079.
- [29] C. L. Bianchi, V. Ragaini, M. G. Cattania. An XPS study on ruthenium compounds and catalysts. *Mater. Chem. Phys.*, **1991**, *29*, 297–306.
- [30] C. Elmasides, D. I. Kondarides, W. Grünert, X. E. Verykios. XPS and FTIR Study of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane–Oxygen Mixture. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5227–5239.
- [31] M. A. Vannice. *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, **2005**.
- [32] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. *J. Catal.*, **1980**, *65*, 390–401.
- [33] X. Shen, L.-J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R. P. Zerger, M. Aindow, E. J. Neth, S. L. Suib. 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. *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, *335*, 187–195.
- [34] S. Smeds, T. Salmi, L. P. Lindfors, O. Krause. Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. A Gen.*, **1996**, *144*, 177–194.



# ENSAYOS CON CATALIZADORES EN POLVO

En el quinto Capítulo se describen los resultados catalíticos obtenidos ensayando en un reactor de lecho fijo los diferentes catalizadores en polvo preparados, para determinar la composición que presenta la actividad catalítica más alta y estable en el tiempo. También se analizan sus propiedades a través de diferentes técnicas de caracterización, y se relacionan con la actividad catalítica para determinar las características que determinan la mayor actividad para la descomposición del amoníaco. En particular, se han utilizado diferentes catalizadores en polvo para determinar el efecto del soporte, de la fase activa y del método de síntesis sobre la conversión del amoníaco. Se ha estudiado también la estabilidad del catalizador, con el objetivo de determinar el catalizador más prometedor entre los preparados y que pueda proporcionar un caudal constante de hidrógeno en una aplicación real.

## 5

Partes de este capítulo han sido publicadas en:

- 1) I. Lucentini, A. Casanovas, J. Llorca. Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production on Ni, Ru and Ni-Ru supported on CeO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 12693–12707.
- 2) I. Lucentini, G. G. Colli, C. D. Luzi, I. Serrano, O. M. Martínez, J. Llorca. Catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru supported on CeO<sub>2</sub> for hydrogen production: Effect of metal loading and kinetic analysis. *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, *286*, 1–10.

5.1	Efecto del soporte.....	153
5.1.1	Ensayos catalíticos.....	153
5.1.2	Caracterización.....	156
5.1.2.1	SEM.....	157
5.1.2.2	XRD.....	159
5.1.2.3	TPR.....	163
5.1.2.4	Titulación por pulsos de NH <sub>3</sub> y NH <sub>3</sub> -TPD.....	167
5.1.3	Comparación de los soportes.....	169
5.2	Efecto de la fase activa.....	172
5.2.1	Sitios activos.....	173
5.2.1.1	Caracterización.....	174
5.2.2	Catalizadores bimetálicos y multimetálicos.....	179
5.2.2.1	Caracterización.....	181
5.2.3	Comparación de las fases activas.....	186
5.3	Efecto del método de preparación.....	188
5.3.1	Ensayos catalíticos.....	189
5.3.2	Caracterización.....	189
5.3.3	Comparación de los métodos de síntesis.....	193
5.4	Estabilidad de los catalizadores.....	194
5.5	Conclusiones.....	198
	REFERENCIAS.....	201

Como se ha descrito en el capítulo anterior, los componentes principales de un catalizador en polvo son la fase activa, generalmente un metal, y el soporte, generalmente un óxido inorgánico. Ambas fases del catalizador tienen un fuerte impacto en su actividad y estabilidad, así como el método de síntesis del catalizador utilizado. Para estudiar el alcance de estos efectos se ha variado el soporte utilizando las mismas fases activas, también se ha variado la composición de la fase activa y su cantidad total utilizando el mismo soporte, y finalmente se han comparado diferentes métodos de preparación usando la misma composición.

## 5.1 EFECTO DEL SOPORTE

Inicialmente se han comparado diferentes tipos de soportes utilizando como fase activa el rutenio (2 wt. %) y el níquel (10 wt. %). Como soportes se han utilizado composiciones basadas en tres óxidos: alúmina, lantana y ceria. Se ha utilizado la alúmina debido a que, al haber sido ampliamente utilizada como soporte para los dos metales elegidos en la descomposición del amoníaco, permite una buena comparación de los resultados con la literatura, y también para realizar un estudio de la relación entre la temperatura de calcinación, la fase de la alúmina y su actividad catalítica. Se ha utilizado la ceria porque, además de ser un material versátil en cuanto a la forma y el tamaño de sus partículas, también ha demostrado ser un excelente soporte para los dos metales considerados, con los que tiene una fuerte interacción metal-soporte. Finalmente, se ha utilizado la lantana principalmente para preparar diferentes mezclas con ceria y poder variar sus propiedades. Además, los tres óxidos se han elegido por tener propiedades diferentes entre sí, en términos de basicidad (la alúmina es un óxido ácido, mientras que la lantana y la ceria son materiales más básicos <sup>[1]</sup>) y también en términos electrónicos <sup>[2]</sup>, ya que estas dos propiedades del soporte se han indicado como determinantes de la actividad de un catalizador en la descomposición del amoníaco (Capítulo 2, Descomposición de amoníaco para generar hidrógeno).

### 5.1.1 ENSAYOS CATALÍTICOS

En primer lugar, se ha llevado a cabo la prueba con el reactor vacío (blanco), para determinar la descomposición térmica del amoníaco, y en segundo lugar se han comparado los resultados catalíticos en términos de conversión de amoníaco utilizando rutenio como fase activa y como soportes alúmina calcinada a 600 °C (Al-H-600), ceria procedente de la precipitación de cloruro de cerio y amoníaco (Ce-A-Cl) calcinada a 600 °C y lantana, para poder comparar los óxidos solos con sus mezclas, también calcinadas a 600 °C, en condiciones similares. Se han ensayado temperaturas entre 350 y 600 °C con intervalos de 50 °C, con una GHSV de 3660 h<sup>-1</sup> y una relación molar Ar:NH<sub>3</sub> de 1.2:1.

En todos los casos la descomposición del amoníaco ha aumentado con la temperatura de reacción, y los únicos productos obtenidos han sido H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en una relación molar H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> de ~3:1. Con la prueba realizada con el reactor vacío se han obtenido valores de conversión de amoníaco de 1, 6, 23 y 51 % a 400, 450, 500 y 550 °C, respectivamente. A 600 °C se ha obtenido una conversión muy alta, del 90 %, en las condiciones de reacción elegidas. En cuanto a las pruebas catalíticas, a 550 °C todos los catalizadores han mostrado una conversión completa del amoníaco, y a 500 °C sólo con los catalizadores soportados sobre Al-H-600, Al<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub> y Al<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub> no se ha obtenido la conversión completa. A 350 °C la conversión se ha situado entre el 2 y el 19 % para todos los catalizadores. Por este motivo se han comparado los resultados a las temperaturas de 400 °C y 450 °C (Figura 5.1).

A 400 °C el catalizador que ha mostrado la menor actividad ha sido el soportado sobre lantana y, en general, la conversión ha aumentado progresivamente a medida que ha ido aumentando el contenido de ceria del soporte. En cuanto al catalizador soportado sólo sobre alúmina, a 400 °C ha mostrado una mayor actividad que el catalizador soportado sólo sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También en el caso de la alúmina, la mezcla con ceria permite un aumento de la actividad catalítica a 400 °C. En todos los casos la actividad es menor que la

del catalizador soportado sólo sobre ceria. A 450 °C las mezclas de lantana y ceria, y las de alúmina y ceria, muestran una actividad catalítica similar entre sí y también a la de lantana sola o de alúmina sola, y aumenta ligeramente a medida que aumenta el contenido de ceria.

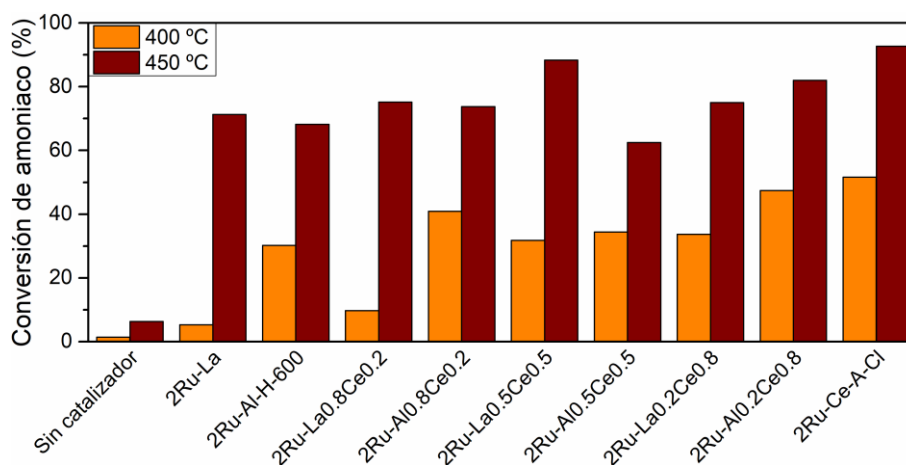


Figura 5.1 Conversión de amoniaco variando la temperatura de reacción de los catalizadores de Ru soportados sobre distintos óxidos. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

A continuación, se ha examinado la influencia del precursor de la alúmina y su temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica. En cuanto a los catalizadores de Ru soportados sobre alúmina producida a partir de AlO(OH), al cambiar la temperatura de calcinación del soporte de 450 a 600 °C la actividad del catalizador se ha mantenido constante (Figura 5.2A). Por el contrario, la temperatura de calcinación del precursor tiene una mayor influencia en la actividad del catalizador soportado sobre alúmina producida a partir de Al(OH)<sub>3</sub>, ya que la conversión aumenta considerablemente (más de 30 % a 450 °C) cuando la temperatura de calcinación aumenta de 450 a 500 °C. Al aumentar aún más la temperatura de calcinación a 600 °C, la conversión se mantiene constante. Con los catalizadores 2Ru-Al-H-500 y 2Ru-Al-D-500 también se ha ensayado la reacción a temperaturas superiores a la temperatura de calcinación del soporte, demostrando que la actividad de 2Ru-Al-H-500 disminuye al superar la temperatura de calcinación, debido probablemente a que la alúmina experimenta un cambio de fase, mientras que con 2Ru-Al-D-500 la conversión sigue aumentando con la temperatura. A través de la caracterización (Sección 5.1.2) se analizará la fase de los dos tipos de alúmina a las diferentes temperaturas de calcinación. Todos los catalizadores de Ru soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han presentado una actividad superior respecto al catalizador soportado sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas bajas (< 450 °C), mientras que a temperaturas superiores el catalizador 2Ru-La presenta una conversión de amoniaco ligeramente superior.

En cuanto a los catalizadores de níquel (Figura 5.2B), el soporte con el que se ha obtenido la conversión de amoniaco menor es Al-H-450, el cual ha mostrado niveles de actividad comparables con los ensayos sin catalizador. Para los catalizadores de níquel la influencia del precursor y de la temperatura de calcinación es mayor que para el rutenio: el catalizador preparado utilizando AlO(OH) como precursor muestra una mayor actividad a medida que la temperatura de calcinación aumenta de 450 a 500 °C (aproximadamente un 9 % más de conversión), y lo mismo ocurre con el catalizador soportado sobre Al-H, con el cual el aumento es aún mayor (17 %). Un incremento de la temperatura de calcinación

hasta 600 °C no conlleva un aumento de la actividad de los catalizadores soportados sobre Al-H y Al-D. En el caso del níquel, el catalizador 10Ni-Al-H-500 ha mostrado una actividad ligeramente superior a los otros catalizadores. El mismo gráfico (Figura 5.2B) muestra los resultados obtenidos con el catalizador de níquel soportado sobre lantana, que presenta una conversión de amoniaco superior respecto a los catalizadores soportados sobre alúmina en todas las temperaturas ensayadas.

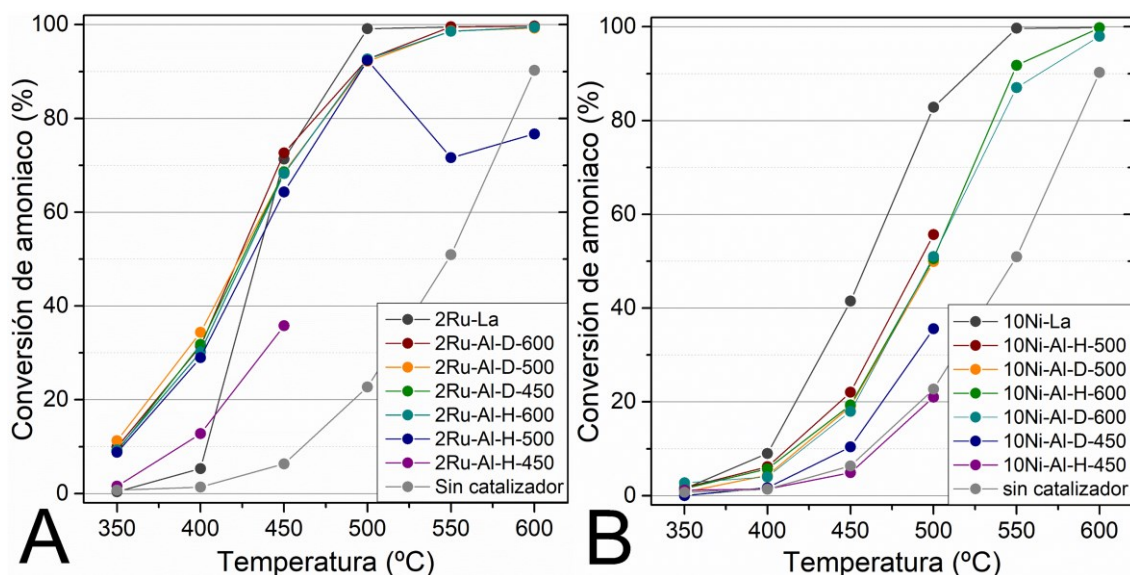


Figura 5.2 Conversión de amoniaco variando la temperatura de reacción y de calcinación de los soportes utilizados para preparar los catalizadores de (A) Ru y (B) Ni. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

Los catalizadores soportados sobre óxido de cerio son los que han mostrado la actividad catalítica mayor entre los catalizadores preparados, en particular los tres óxidos de cerio preparados mediante el atomizador y el reactor hidrotermal son los soportes que han permitido la conversión del amoniaco más alta para ambos metales (Figura 5.3). Cuando son usados como soporte para el catalizador de rutenio (Figura 5.3A), los nanocubos de ceria han mostrado la mayor actividad (2Ru-Ce-nc), seguidos por las nanopartículas (2Ru-Ce-np) y finalmente por los *nanorods* (2Ru-Ce-nr). Los soportes de ceria preparados por precipitación directa han mostrado resultados catalíticos inferiores, con la excepción del catalizador soportado sobre ceria preparada usando el nitrato de cerio como precursor y NaOH como agente precipitante (2Ru-Ce-H), que ha mostrado la misma actividad que el catalizador soportado sobre nanopartículas de ceria. Las formas de ceria (nanocubos, nanopolicristalina y *nanorods*) se preparan a partir del mismo precursor y agente precipitante.

Los otros dos tipos de ceria preparados por precipitación directa y calcinados a 600 °C han mostrado resultados de conversión más bajos, en particular la ceria preparada usando cloruro de cerio como precursor ha presentado la actividad más baja (2Ru-Ce-A-Cl). Se ha ensayado también un catalizador de rutenio soportado sobre ceria preparada mediante precipitación directa con NH<sub>3</sub> con nitrato de cerio como precursor utilizando una temperatura de calcinación más baja 500 °C (2Ru-Ce-A-500), para determinar el efecto de la temperatura de calcinación del soporte de ceria sobre la actividad del catalizador. Probando este catalizador en reacción, se ha visto que la conversión aumenta del 10 % a 400 °C respecto al mismo catalizador con el soporte calcinado a 600 °C, y se alcanzan

niveles de conversión similares a los catalizadores preparados con el atomizador y el reactor hidrotermal.

Analizando los resultados obtenidos con los catalizadores de níquel (Figura 5.3B) se ha podido determinar que la ceria preparada con atomizador y reactor hidrotermal sin dirección de crecimiento preferencial de sus partículas es el soporte con el que se han obtenido los mayores niveles de conversión (10Ni-Ce-np), seguido por los *nanorods* (10Ni-Ce-nr) y finalmente los nanocubos (10Ni-Ce-nc). Los tres tipos de ceria preparados por precipitación directa calcinados a 600 °C han mostrado una actividad inferior, y la ceria preparada a partir de cloruro de cerio y NH<sub>3</sub> ha mostrado una actividad más alta que los otros dos tipos de ceria (10Ni-Ce-A-Cl). Es evidente la diferente influencia del soporte sobre los dos metales, siendo que el orden de conversión según el tipo de soporte obtenido es completamente diferente en los dos casos.

En el caso del níquel se han preparado dos catalizadores soportados sobre ceria preparada mediante precipitación directa con NH<sub>3</sub> y nitrato de cerio como precursor, calcinándola a 450 y 500 °C (10Ni-Ce-A-450 y 10Ni-Ce-A-500, respectivamente). Utilizando el catalizador con el soporte calcinado a 500 °C se ha visto que la conversión aumenta considerablemente (más de 20 %) respecto al mismo catalizador con el soporte calcinado a 600 °C, mientras que calcinando el soporte a 450 °C la conversión obtenida es menor que con el catalizador calcinado a 500 °C, pero superior a 10Ni-Ce-A. Es posible observar que, en el caso de los catalizadores soportados sobre ceria, llevar a cabo la reacción de descomposición del amoníaco a temperaturas superiores a la de calcinación de soporte no comporta una disminución de la conversión, es decir que todos los catalizadores soportados sobre ceria son estables hasta una temperatura de 600 °C.

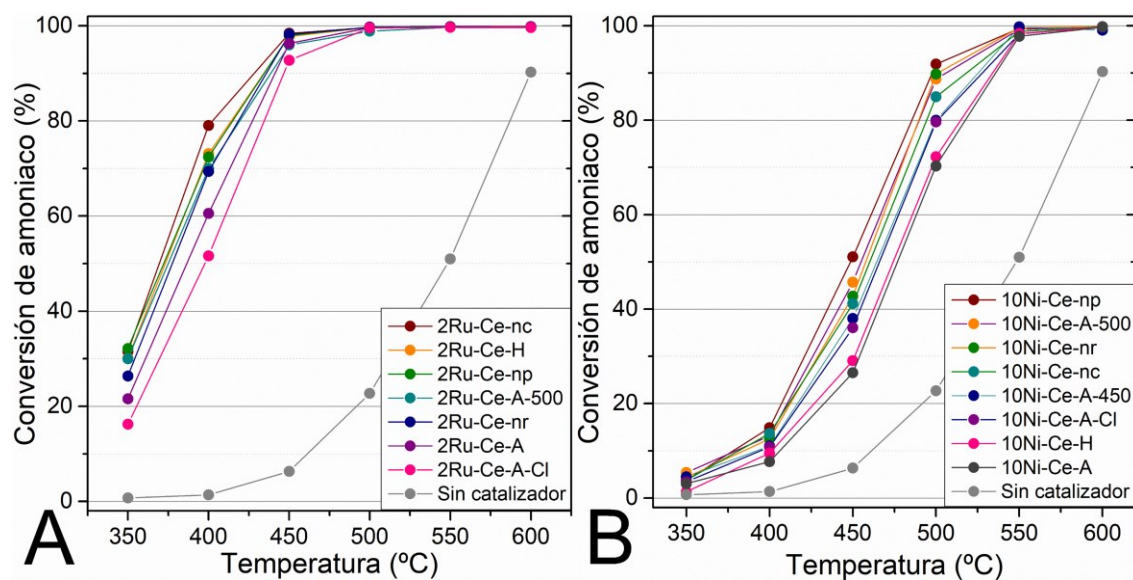


Figura 5.3 Conversión de amoníaco variando la temperatura de reacción de los catalizadores de (A) Ru y (B) Ni soportados sobre diferentes tipos de ceria. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

### 5.1.2 CARACTERIZACIÓN

Para determinar el efecto de las características del soporte sobre la actividad catalítica se ha llevado a cabo una caracterización detallada, utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura



programada (TPR), titulación por pulsos de  $\text{NH}_3$  y desorción a temperatura programada de amoníaco ( $\text{NH}_3$ -TPD).

### 5.1.2.1 SEM

Algunos de los óxidos utilizados como soportes catalíticos han sido analizados por SEM antes y después de la deposición de los metales para estudiar su morfología. La Figura 5.4 muestra imágenes SEM representativas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y de  $\text{AlO}(\text{OH})$  calcinados a diferentes temperaturas, y de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Las partículas de la alúmina Al-H (Figura 5.4, A, C y G) tienen una morfología hexagonal en forma de placas con un tamaño de plano basal que varía de aproximadamente 50 a 500 nm (con un promedio de 370 nm) cuando el precursor se calcina a 450 °C, entre 92 y 840 nm a 500 °C (promedio de 300 nm) y entre 56 y 714 nm a 600 °C (promedio de 226 nm). El tamaño promedio de las partículas disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. Las partículas de Al-D (Figura 5.4, C y F) son mucho más pequeñas, tienen una morfología redondeada y miden de 13 a 40 nm cuando el precursor se calcina a 450 °C (con un promedio de 26 nm) y entre 11 y 51 nm a 600 °C (promedio de 34 nm), es decir aumenta su tamaño promedio al aumentar la temperatura de calcinación. Las imágenes SEM de los catalizadores  $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$  no muestran diferencias, por lo que se puede concluir que las partículas del metal activo son demasiado pequeñas para ser observadas con el instrumento, y que los metales y el método de impregnación utilizado no afectan la forma ni el tamaño del soporte (Figura 5.4, B y D). Las partículas de óxido de lantano tienen una morfología redondeada con un tamaño que varía de aproximadamente 11 a 78 nm, con un promedio de 34 nm.

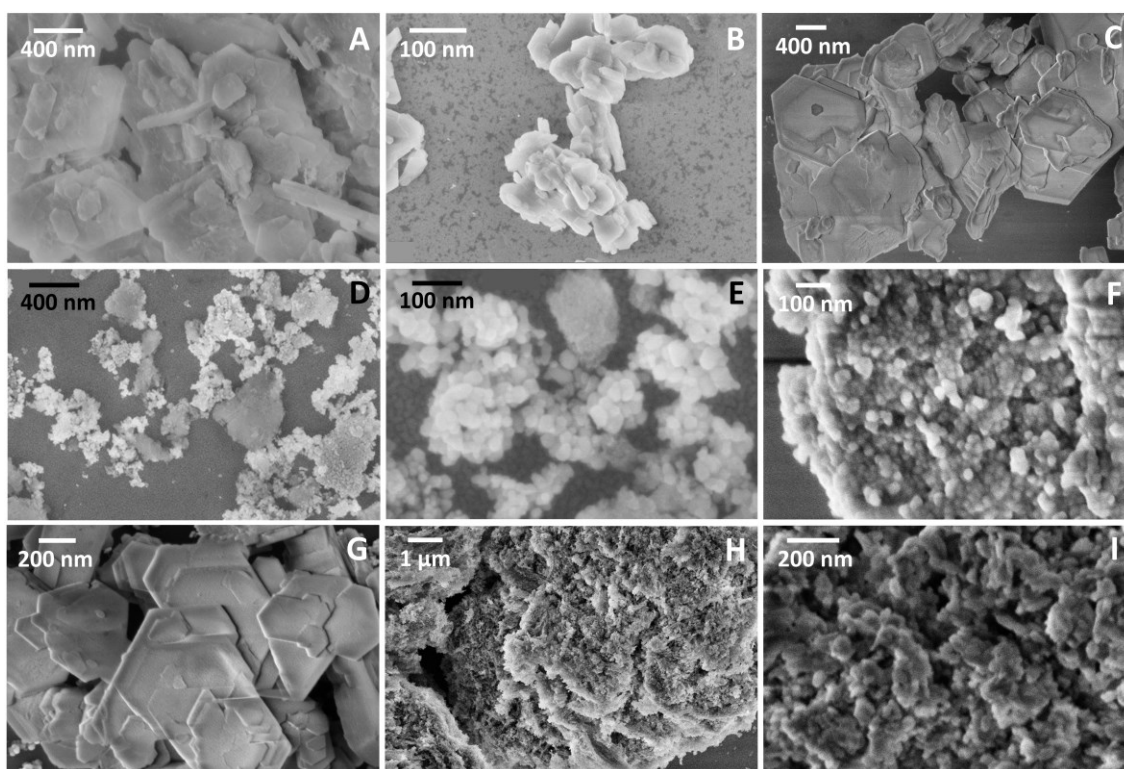


Figura 5.4 Imágenes SEM de (A) Al-H-450, (B) 2Ru-Al-H-450, (C) Al-H-500, (D) Al-D-450 y (E) 10Ni-Al-D-450, (F) Al-D-600, (G) Al-H-600 y (H)-(I) La.

Las imágenes SEM muestran que la morfología de las partículas de ceria preparadas con atomizador y reactor hidrotérmico es la deseada según las condiciones de síntesis: largas y

estrechas en el caso de las *nanorods*, cúbicas en el caso de los nanocubos y redondas para la ceria nanopolicristalina (Figura 5.5A, C y E). Todas las formas se han conservado después de la impregnación de la ceria con níquel (Figura 5.5B, D y F). La longitud de las partículas de Ce-nr va desde 171 nm hasta 728 nm (promedio 465 nm, Figura 5.5A). El tamaño de los nanocubos de CeO<sub>2</sub> tampoco es homogéneo (Figura 5.5C): desde 7 nm hasta 103 nm. El valor medio es de 26 nm. La impregnación con Ni no ha hecho variar el tamaño de las partículas de nanocubos (Figura 5.5D). En la muestra nanopolicristalina de CeO<sub>2</sub>, el tamaño de las partículas varía desde 3 nm hasta 12 nm, con un promedio de 6 nm (Figura 5.5E), y no varía tras la impregnación (Figura 5.5F).

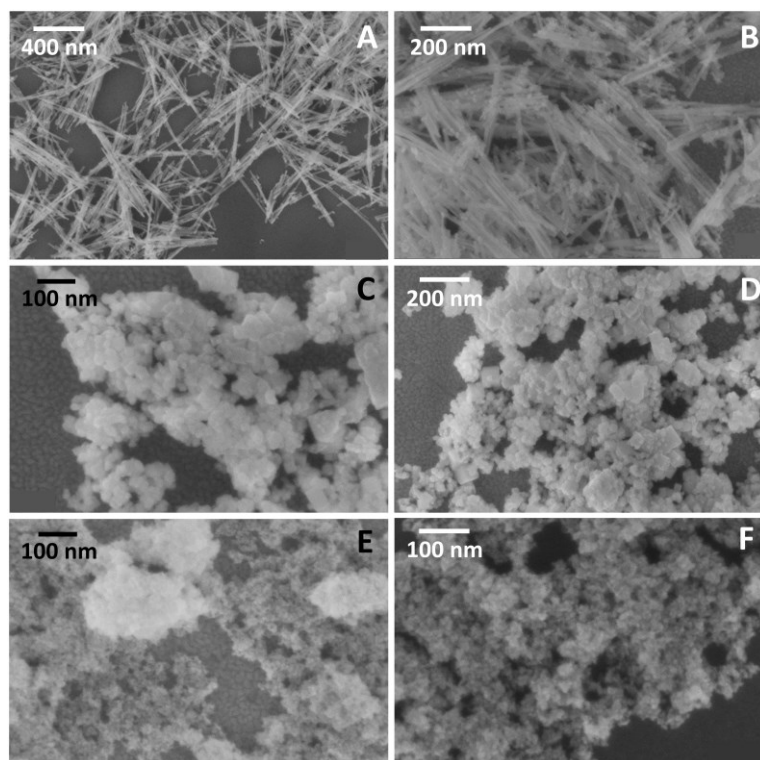


Figura 5.5 Imágenes SEM de (A) Ce-nr, (B) 10Ni-Ce-nr, (C) Ce-nc, (D) 10Ni-Ce-nc, (E) Ce-np y (F) 10Ni-Ce-np.

La forma de las partículas de la ceria preparadas por precipitación directa (Ce-A, Ce-H, Ce-A-Cl y Ce-A-500) es redondeada y las partículas tienen un tamaño reducido (Figura 5.6). Este tamaño parece ser bastante homogéneo en todos los casos: las partículas de Ce-A van desde 8 nm hasta 26 nm, con un tamaño medio de 16 nm, y en el caso de Ce-H las partículas van de 8 a 28 nm con un tamaño medio ligeramente superior (18 nm). En las muestras examinadas de Ce-A-Cl las partículas tienen un tamaño que varía entre 4 y 27 nm, con un promedio de 11 nm, y son las más pequeñas entre las partículas preparadas por precipitación directa de ceria. Las partículas que componen la ceria nanopolicristalina preparadas con atomizador y reactor hidrotérmico son las más pequeñas entre las partículas de ceria también son redondeadas y presentan un tamaño medio de aproximadamente la mitad respecto a Ce-H y Ce-A (6 nm), ambos calcinados a 600 °C. Las partículas de ceria preparadas a partir de nitrato de ceria y amoníaco, pero calcinadas a 500 °C (Ce-A-500) tienen un tamaño inferior, independiente de la impregnación con los dos metales, que va de 4 a 18 nm, con un valor medio de 10 nm (Figura 5.6, D, E y F), intermedio entre Ce-np y la ceria preparada por precipitación directa Ce-A.

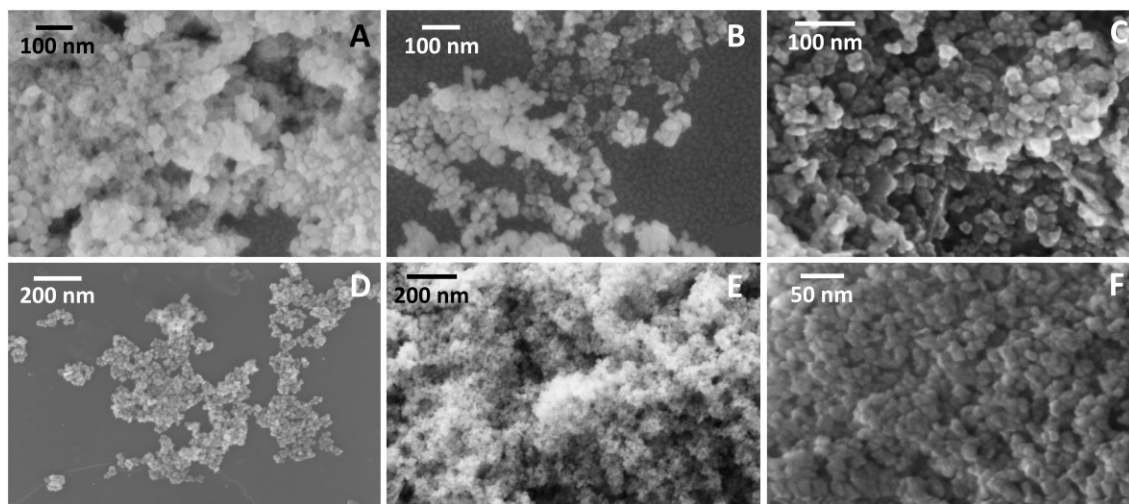


Figura 5.6 Imágenes SEM de (A) 10Ni-Ce-H, (B) 10Ni-Ce-A, (C) Ce-A-Cl, (D) Ce-A-500, (E) 10Ni-Ce-A-500 y (F) 2Ru-Ce-A-500.

### 5.1.2.2 XRD

La Figura 5.7 muestra los resultados XRD de los soportes compuestos por las mezclas de ceria con alúmina y lantana. Se incluyen también por comparación los espectros de Ce-A-Cl, Al-D-500 y La. Las muestras de las mezclas de ceria y alúmina muestran un patrón atribuible a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (valores  $2\theta$  de los picos a 37, 39, 46, 67°) [3], y los picos típicos correspondientes a la estructura de fluorita de CeO<sub>2</sub> (valores  $2\theta$  de los picos a 28, 33, 47, 56°) [4]. A medida que el contenido de ceria aumenta, disminuyen los picos relativos a la alúmina y a partir de un contenido del 50 % de ceria no son visibles, debido a la dispersión de rayos X más débil de la alúmina respecto la ceria [5], o a la presencia de alúmina en forma amorfa. Todas las muestras de las mezclas de alúmina y ceria calcinadas a 600 °C presentan baja cristalinidad, siendo que los picos en los espectros son muy anchos, y esto se atribuye a la presencia de cristales muy pequeños y/o con defectos cristalinos [6]. Los picos de ceria se hacen más anchos a medida que aumenta el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque sus posiciones permanecen sin cambios.

Por lo contrario, en el caso de las mezclas de ceria con lantana los picos relativos a la ceria se hacen más anchos, y a la vez se desplazan sistemáticamente al aumentar del contenido de lantano hacia valores inferiores de  $2\theta$ , lo que indica que el lantano se incorpora en la estructura de red cristalina de la ceria [7]. El cambio en las posiciones de los picos se puede explicar sobre la base de la diferencia en los radios iónicos de La<sup>3+</sup> (0.116 nm), que remplazan los iones de Ce<sup>4+</sup> (0.097 nm) [8]. Estas observaciones indican la formación de una solución sólida formada por ceria y lantano [9]. El resultado XRD obtenido analizando el óxido de lantano muestra tres fases: los picos de difracción propios de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta$  de 30, 39, 46, 52, 54 y 57°) [10,11] y picos relativos a La(OH)<sub>3</sub> ( $2\theta$  de 25, 26, 32, 34, 39, 42, 47, 49, 50, 54, 64 y 67°) y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $2\theta$  de 22, 28, 44 y 58°) [12,13]. Se reportan también los patrones XRD de los catalizadores de rutenio y níquel soportados sobre óxido de lantano, donde se han identificado los mismos picos relativos a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, además de los picos relativos al óxido de rutenio ( $2\theta$  de 28, 35, 40, 54 y 70°) y al óxido de níquel ( $2\theta$  de 43 y 63°).

Los tamaños de los cristales de las muestras calculados mediante la ecuación de Scherrer se reportan en la Tabla 5.1. Los cristales de ceria en las mezclas ceria-alúmina y ceria-lantana van de 4 a 9 nm, y su tamaño aumenta al aumentar su contenido en la mezcla, hasta un máximo de 14 nm, que es el tamaño de la ceria sola (Ce-A-Cl). El tamaño de cristal de  $\text{La}_2\text{O}_3$  es 19 nm, y no ha mostrado ninguna variación cuando el soporte se impregna con Ru o Ni.

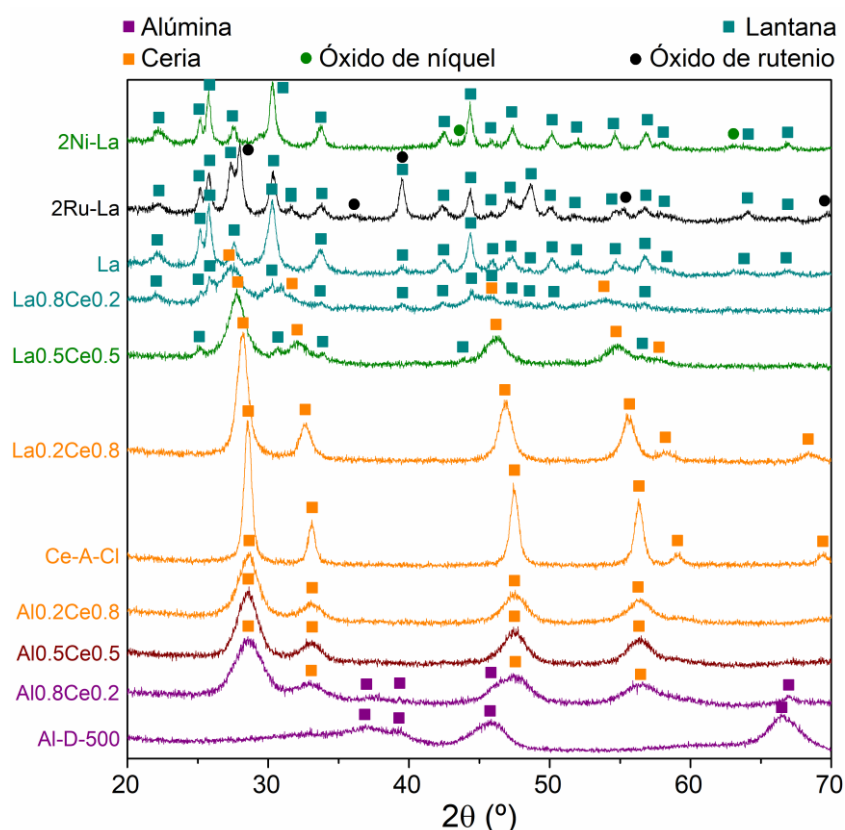


Figura 5.7 Resultados XRD de los soportes compuestos por óxido de cerio, de aluminio y de lantano, de sus mezclas, y de los catalizadores de Ru y Ni soportados sobre óxido de lantano.

Los perfiles XRD de los catalizadores soportados sobre las diferentes alúminas preparadas (Figura 5.8) muestran un patrón correspondiente a dos fases diferentes <sup>[14]</sup>:  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el caso de la alúmina preparada a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cuando se ha preparado a partir de  $\text{AlO}(\text{OH})$ , de acuerdo con las fases de alúmina termodinámicamente estable predichas a través de la secuencia térmica de transformación de los hidróxidos de aluminio <sup>[15]</sup> ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  o gibbsita, y  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  o boehmita) y las temperaturas de calcinación, tal y como se muestra en la Figura 5.9. La fase de la alúmina está de acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM (Figura 5.4): la partículas de alúmina preparada a partir de gibbsita tienen una forma hexagonal similar a plaquetas, correspondiente a  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>[14]</sup>, mientras que la forma redondeada de las partículas de alúmina preparada usando boehmita corresponde a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>[16]</sup>. En los patrones de difracción obtenidos con las diferentes alúminas no se ve un desplazamiento de los picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tras la impregnación con los metales, lo que permite excluir que se forme una solución sólida, aunque se puede notar un leve desplazamiento en los perfiles de todos los catalizadores de níquel hacia valores inferiores de  $2\theta$  de aproximadamente  $0.3^\circ$ . Esto puede también indicar la presencia de la forma  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , siendo que los picos correspondientes a esta fase



se presentan a valores de  $2\theta$  de 37, 44 y 66° [17], próximos a los picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta posibilidad se discute más adelante a través de los análisis TPR. Los soportes impregnados presentan los patrones de óxido de níquel ( $2\theta$  de 37, 43 y 63°) [18] y óxido de rutenio ( $2\theta$  de 28, 35, 40, 54, 58 y 70°) [19].

Los tamaños de los cristales calculados a través de la ecuación de Scherrer se reportan en Tabla 5.1. Los tamaños de los cristalitas que componen todas las alúminas preparadas se encuentran en un rango de 4.0-6.1 nm, sin variación significativa con la temperatura de calcinación. El cristallito de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un tamaño ligeramente inferior respecto a  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4 vs. 5/6 nm). El tamaño medio de cristallito obtenido se encuentra de acuerdo con los valores encontrados en la literatura [20-22], y es inferior al tamaño de partícula identificado por SEM (Figura 5.4), indicando que las partículas visibles con el SEM son en realidad agregados de diferentes cristalitas de alúmina. Los cristallitos de  $\text{RuO}_2$  tienen un tamaño medio entre 16 y 29 nm. Este valor concuerda con los obtenidos en la literatura [23,24]. La forma de los picos de rutenio y el tamaño de los cristallitos indican la presencia de óxido de rutenio bien cristalizado en todas las muestras examinadas.

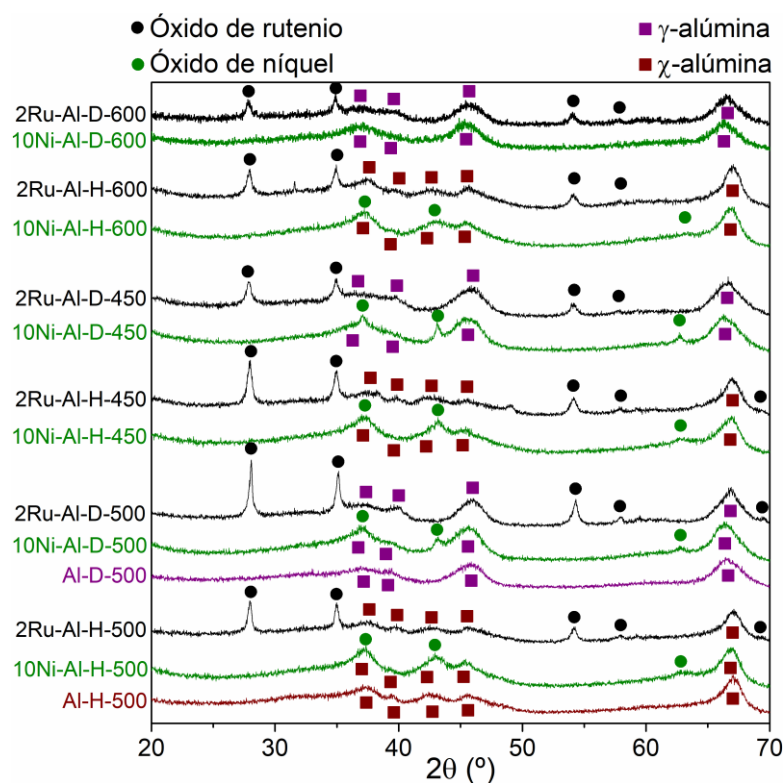


Figura 5.8 Resultados XRD de los soportes compuestos por alúmina y de los catalizadores de Ru y Ni soportados.

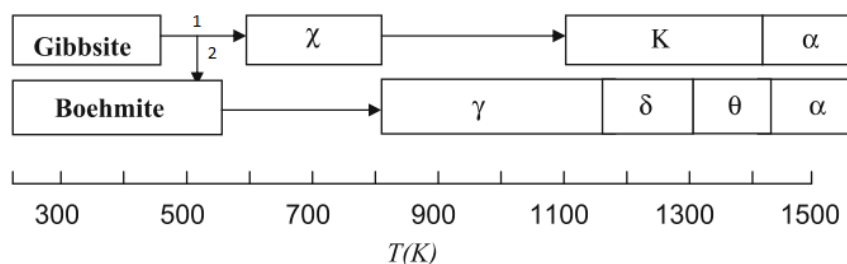


Figura 5.9 Secuencia térmica de transformación de los hidróxidos de aluminio [25]. La ruta 1 se favorece a presión atmosférica y tamaño de partícula < 10  $\mu\text{m}$ , mientras que la ruta 2 se favorece a presión superior y tamaño mayor.

En Figura 5.10 se muestran los resultados XRD obtenidos con algunos de los tipos de ceria preparados y diferentes catalizadores de Ni y Ru soportados sobre ceria. Todos los perfiles están dominados por los picos característicos de la fase CeO<sub>2</sub> (2θ de 28, 33, 47, 56, 59, 69°) con un tamaño medio de cristalito que va desde 10 a 14 nm (Tabla 5.1). Comparando los resultados con el tamaño de partícula obtenido de las imágenes SEM, se puede observar una ligera diferencia, sobre todo en el caso de Ce-np, siendo que con SEM se han medido partículas con tamaño medio de 6 nm, inferior respecto al valor obtenido con la ecuación de Scherrer (12 nm), aunque se puede observar que en el caso de las cerias policristalinas el tamaño de cristalito y el de partícula coinciden. Observando los resultados obtenidos para Ce-A-500 y Ce-A se puede ver que el tamaño del cristal aumenta ligeramente con el aumento de la temperatura de calcinación (12.9 y 13.7 nm, respectivamente). En los perfiles obtenidos para los catalizadores impregnados, los picos relativos a los óxidos de rutenio y níquel son poco visibles; su baja intensidad indica una muy alta dispersión. El tamaño de los cristalitos de níquel y de rutenio calculados con la ecuación de Scherrer son 11.0-16.5 nm y 26.1-32.1 nm, respectivamente, indicando que también en estos catalizadores las partículas de óxido de rutenio tienen dimensiones mayores respecto a las de óxido de níquel, es decir, están menos dispersas en la superficie de la ceria.

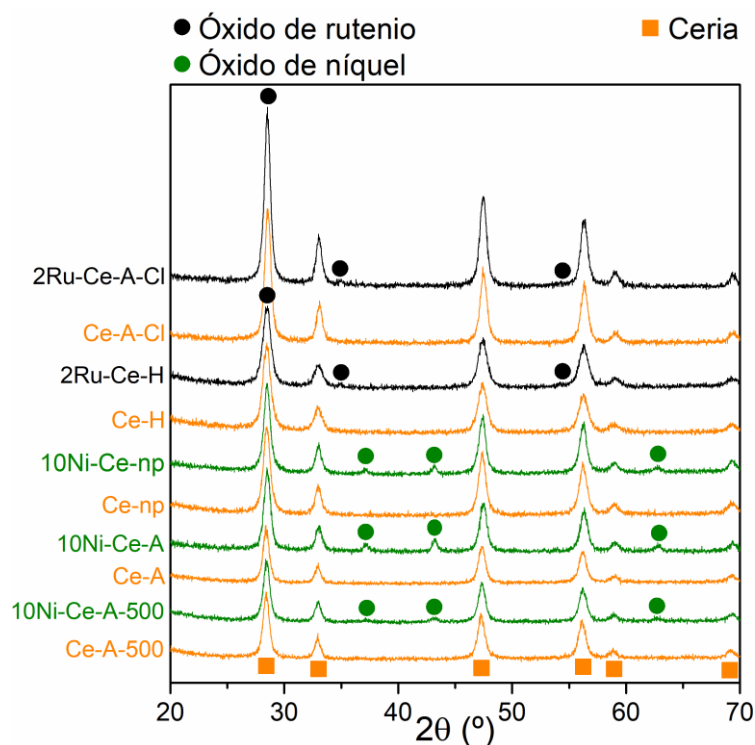


Figura 5.10 Resultados XRD de los soportes compuestos por ceria y de los catalizadores de Ru y Ni soportados.

Tabla 5.1 Tamaño de cristalito medio de los catalizadores calculados con la ecuación de Scherrer.

Muestra	Fase	2θ (°)	Plano cristalográfico	Tamaño medio del cristalito (nm)
Al <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub>	CeO <sub>2</sub>	28.56	(111)	3.8
Al <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub>	CeO <sub>2</sub>	28.58	(111)	5.5
Al <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub>	CeO <sub>2</sub>	29.33	(111)	5.7
La <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub>	CeO <sub>2</sub>	28.20	(111)	8.6
La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub>	CeO <sub>2</sub>	27.79	(111)	6.3
La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub>	CeO <sub>2</sub>	27.29	(111)	4.7



## 5.1 Efecto del soporte

La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.38	(440)	18.7
2Ru-La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.38	(440)	18.7
10Ni-La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.34	(440)	18.7
2Ru-Al-D-600	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.61	(440)	4.6
10Ni-Al-D-600	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.33	(440)	4.3
2Ru-Al-H-600	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.05	(440)	6.1
10Ni-Al-H-600	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.89	(440)	5.5
2Ru-Al-H-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.08	(440)	6.1
10Ni-Al-H-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.87	(440)	5.1
Al-H-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.10	(440)	5.7
2Ru-Al-H-450	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.97	(440)	6.0
10Ni-Al-H-450	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.93	(440)	5.6
2Ru-Al-D-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.83	(440)	5.0
10Ni-Al-D-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.38	(440)	4.2
Al-D-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.55	(440)	4.3
2Ru-Al-D-450	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.59	(440)	4.0
10Ni-Al-D-450	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.32	(440)	4.3
2Ru-Al-D-600	RuO <sub>2</sub>	27.87	(110)	17.1
2Ru-Al-H-600	RuO <sub>2</sub>	27.95	(110)	17.8
2Ru-Al-H-500	RuO <sub>2</sub>	27.97	(110)	21.6
2Ru-Al-H-450	RuO <sub>2</sub>	27.99	(110)	18.7
2Ru-Al-D-500	RuO <sub>2</sub>	28.06	(110)	29.4
2Ru-Al-D-450	RuO <sub>2</sub>	27.85	(110)	15.8
2Ru-Ce-H	CeO <sub>2</sub>	47.46	(220)	9.7
Ce-H	CeO <sub>2</sub>	28.48	(111)	10.6
2Ru-Ce-A-Cl	CeO <sub>2</sub>	47.48	(220)	11.5
Ce-A-Cl	CeO <sub>2</sub>	28.50	(111)	13.3
10Ni-Ce-np	CeO <sub>2</sub>	28.48	(111)	11.6
Ce-np	CeO <sub>2</sub>	28.48	(111)	11.8
10Ni-Ce-A	CeO <sub>2</sub>	28.52	(111)	11.4
Ce-A	CeO <sub>2</sub>	28.38	(111)	13.7
10Ni-Ce-A-500	CeO <sub>2</sub>	28.44	(111)	12.1
Ce-A-500	CeO <sub>2</sub>	28.40	(111)	12.9
2Ru-Ce-H	RuO <sub>2</sub>	34.94	(101)	26.1
2Ru-Ce-A-Cl	RuO <sub>2</sub>	35.00	(101)	32.1
10Ni-Ce-np	NiO	43.17	(200)	15.9
10Ni-Ce-A	NiO	43.21	(200)	16.5
10Ni-Ce-A-500	NiO	43.15	(200)	11.0

### 5.1.2.3 TPR

La Figura 5.11 muestra los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores a base de lantana y alúmina. La reducción del óxido de lantano se produce entre 530 y 750 °C [26], y a esta reducción se atribuye la banda entre 500 y 727 °C en el perfil del catalizador 2Ru-La, y entre 550 y 760 °C para el catalizador 10Ni-La. En el perfil del catalizador 2Ru-La se puede ver un pico con muy baja intensidad a aproximadamente 100 °C, que se adscribe a la reducción de RuO<sub>2</sub>, mientras que el pico entre 220 y 500 °C se atribuye a la reducción del rutenio fuertemente enlazado con la lantana, y esto sugiere la presencia de una fuerte interacción metal-soporte [27]. Lo mismo se puede ver en el perfil obtenido con el catalizador 10Ni-La: el pico a 250 °C se atribuye a la reducción del óxido de níquel superficial a níquel metálico, y el pico a 425 °C se atribuye a la reducción del níquel con

una fuerte interacción con el soporte [28]. Existe de toda manera una controversia sobre la asignación de estos picos, que también se pueden atribuir a dos reducciones sucesivas de la perovskita  $\text{LaNiO}_3$  [29].

Los perfiles obtenidos con los soportes de alúmina sin impregnar,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al-H-500) y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al-D-500), no presentan picos de reducción; esto está de acuerdo con la literatura, donde reportan que en el rango de temperaturas ensayadas ni  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  ni  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se reducen [30,31]. Generalmente, el óxido de níquel puro, que no interactúa con el soporte, se reduce a alrededor de 330 a 530 °C [32-34]. En el caso de los catalizadores de níquel soportados sobre alúmina, el níquel típicamente muestra hasta cuatro bandas de reducción, debidas a las diferentes interacciones con el soporte [34]. Estos picos generalmente se presentan en los rangos de temperatura de 250-350, 350-500, 500-700 y superiores a 700 °C [33-37]. Dependiendo del tipo de alúmina del soporte los picos pueden variar notablemente [17]. En el perfil obtenido con el catalizador de Ni soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10Ni-Al-D-500), se reconocen tres picos a las temperaturas de 340, 556 y 770 °C. Los picos se asignan a la reducción de NiO superficial, del NiO fuertemente enlazado con el soporte y a  $\text{Ni}^{2+}$  presente en la estructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

En el perfil obtenido con el catalizador de Ni soportado sobre  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10Ni-Al-H-500), el primer pico se encuentra alrededor de 116 °C, el segundo a 183 °C y se ha determinado una tercera banda a partir de 335 hasta 850 °C, que está formada por diferentes picos. Esta banda se asigna a la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  presente en la estructura de la alúmina, mientras que los dos picos a temperaturas inferiores y con muy baja intensidad se asignan a la reducción de NiO bien disperso en la superficie del catalizador y que interactúa fuertemente con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El hecho de que estos picos se encuentran a temperaturas más bajas que en el caso del catalizador 10Ni-Al-D-500 sugiere que en 10Ni-Al-H-500 el níquel se encuentra mejor disperso y tiene un tamaño de partículas inferior (confirmado por XRD, donde los picos relativos a NiO son más anchos y menos intensos respecto a los de 10Ni-Al-D-500). En el caso de los catalizadores 10Ni-Al-D-500 y 10Ni-Al-H-500 se excluye la formación de espinelas de aluminato de Ni, debido a la temperatura de calcinación relativamente baja utilizada después de la impregnación con el metal (450 °C).

El perfil de 2Ru Al-D-500 muestra dos picos adyacentes a baja temperatura con máximos a 134, 169 y un tercer pico a 388 °C, asociados a la reducción de partículas de óxido de Ru con interacción diferente con la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30]: los primeros se atribuyen a una dispersión bimodal de las especies de  $\text{RuO}_2$  que interactúan débilmente con la alúmina, y el tercer pico a las especies que tienen una interacción más fuerte [33]. En la literatura la naturaleza bimodal de la fase de óxido de rutenio se ha encontrado ampliamente en los perfiles TPR, atribuyéndola a grandes partículas de óxido que predominan y otras más pequeñas y mejor dispersas [38]. En el perfil del catalizador 2Ru-Al-H-500 se ha visto el mismo comportamiento, y los dos picos coinciden en una única banda con un máximo en 141 °C solapado a un pico más pequeño a temperaturas superiores. El tercer pico, relativo al rutenio fuertemente enlazado con la alúmina tiene su máximo en 498 °C. Los picos relativos a la reducción del óxido de rutenio superficial se encuentran a temperaturas más bajas respecto a los del catalizador 2Ru-Al-D-500, indicando probablemente un tamaño de partículas inferior y una mejor dispersión, aunque la diferencia entre los dos catalizadores es menor respecto a los catalizadores de Ni soportados sobre los dos tipos de alúmina.

## 5.1 Efecto del soporte

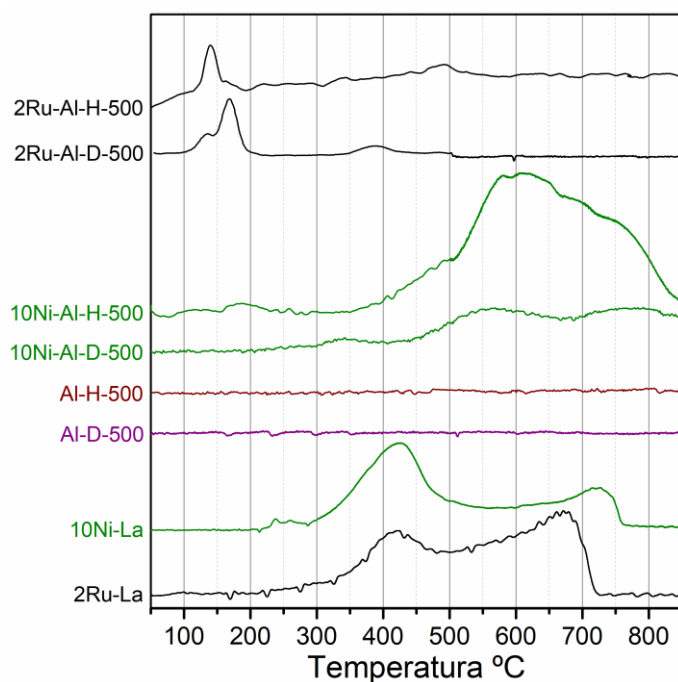


Figura 5.11 Perfiles de reducción de temperatura programada de los catalizadores a base de lantana y alúmina.

La Figura 5.12 muestra los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores a base de ceria. El perfil del soporte Ce-A-500 (Figura 5.12A) presenta dos etapas de reducción: el pico alrededor de 740 °C corresponde a la reducción de Ce(IV) *bulk* a Ce(III), y el pico a aproximadamente 503 °C se atribuye a la reducción de la ceria superficial [39,40]. En los perfiles obtenidos analizando los catalizadores impregnados, el pico correspondiente a la reducción de la ceria *bulk* se ubica a la misma temperatura que en el soporte, con una variación de  $\pm 20$  °C, mientras que el pico relacionado con la reducción de ceria superficial generalmente se desplaza a temperaturas más bajas, alrededor de 300-400 °C. Este es un fenómeno bien conocido que se ha atribuido a la capacidad de algunos metales de activar la reducción a través del efecto de *spillover* de hidrógeno [41,42]. Se sabe que tanto Ru como Ni son capaces de absorber hidrógeno en su superficie, el hidrógeno atómico que se genera puede ser transportado al soporte [43,44].

Las muestras de Ni soportado sobre las diferentes tipologías de ceria preparadas por precipitación directa (Figura 5.12A) presentan un pico entre 200 y 350 °C con un hombro a alrededor de 230 °C, representando dos etapas de reducción de las especies de NiO, solapados con el pico de reducción de la ceria superficial desplazado a temperaturas inferiores [34,45]. En el caso del catalizador 10Ni-Ce-A-500 el máximo del pico relativo a la reducción de NiO superficial se ha presentado a la temperatura de 175 °C, inferior respecto a los catalizadores 10Ni-Ce-H (237 °C) y 10Ni-Ce-A-Cl (234 °C), mientras que la banda relativa a la reducción del níquel fuertemente enlazado con la ceria se ha presentado a temperaturas ligeramente superiores en el caso de 10Ni-Ce-A-500 respecto a los otros dos catalizadores. En cuanto a los perfiles de los catalizadores de Ru, los picos relacionados con la reducción del óxido de rutenio aparecen a temperaturas más bajas, entre 50 y 160 °C [46], según el tipo de ceria usada como soporte. Para las muestras 2Ru-Ce-A-500 y 2Ru-Ce-A-Cl el pico relativo a esta reducción aparentemente es único, mientras que el perfil de la muestra 2Ru-Ce-H presenta dos picos solapados. Esto indica la presencia de diferentes especies de rutenio en la superficie de la ceria en el catalizador 2Ru-Ce-H, y

la probable formación de aglomerados más difíciles de reducir respecto a las especies de óxido de rutenio bien dispersas [43] de las otras dos muestras.

En el caso de los soportes de ceria preparadas con atomizador y reactor hidrotérmico también se puede ver que en algunas muestras la reducción del óxido de rutenio se produce en un solo pico (Figura 5.12B), como en el caso de los *nanorods* de ceria (100 °C) y la ceria policristalina (150 °C), mientras que para los nanocubos los picos relativos a la reducción de RuO<sub>2</sub> son dos (91 y 128 °C), de los cuales el segundo es muy definido y puede indicar la presencia de aglomerados de óxido de rutenio. En el caso del óxido de rutenio soportado sobre *nanorods* de ceria se puede notar una banda ancha entre 185 y 350 °C, que se atribuye a la reducción de Ru-Ce-O en la capa superficial [46]. La formación de Ru-Ce-O está muy influenciada por la forma de la ceria, y consecuentemente por sus planos cristalinos.

Con relación a la banda de la reducción de Ce(IV) superficial, también en el caso de estos soportes se ve desplazada a temperaturas inferiores para todos los catalizadores examinados, comparando con el perfil TPR obtenido con el soporte Ce-np, en el cual esta reducción empieza alrededor de 200 °C y sigue a temperaturas superiores a 500 °C. Este desplazamiento es más notable en el caso del catalizador soportado sobre nanocubos de ceria (338 °C), mientras que para el catalizador 2Ru-Ce-np el pico se encuentra a 377 °C, y finalmente para el catalizador soportado sobre *nanorods* la banda de la reducción de la ceria superficial empieza alrededor de 400 °C y sigue hasta 514 °C, lo que indica que la reducción del oxígeno de la superficie de ceria puede verse influida significativamente por la morfología. También para los catalizadores de Ni este pico se presenta a temperaturas inferiores: 370 °C para los *nanorods* y la ceria nanopolicristalina, mientras que en el caso de los nanocubos este pico se solapa con los picos de reducción del NiO a 290 °C. En el caso de los catalizadores de Ni este desplazamiento es mayor respecto a los de Ru. Los picos de reducción del óxido de níquel superficial se encuentran entre 150 y 340 °C, y los tres catalizadores soportados presentan solo un pico de reducción, con un hombro a temperaturas más bajas.

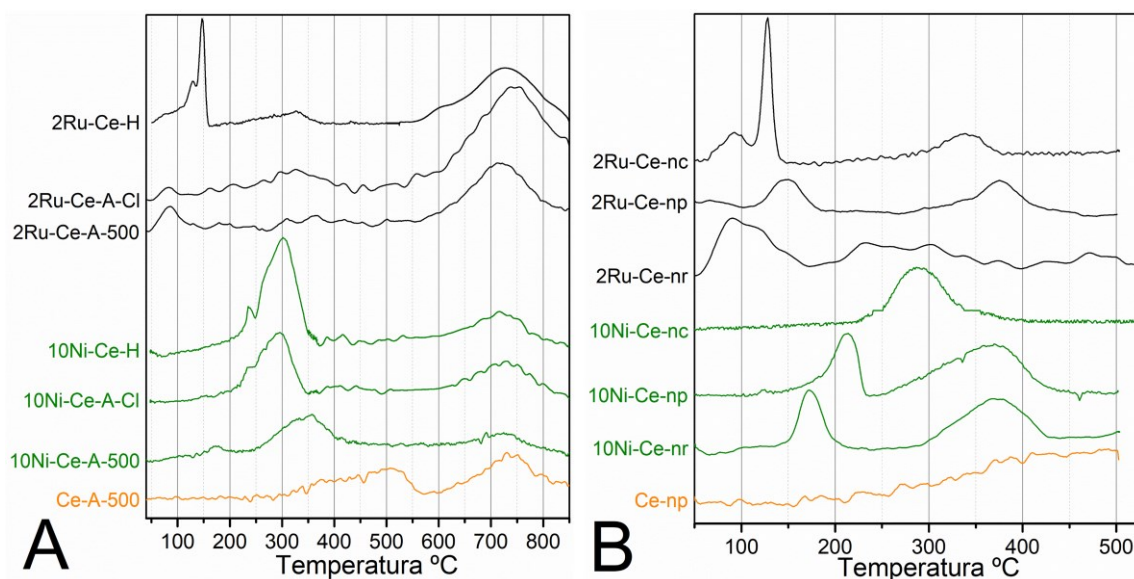


Figura 5.12 Perfiles de reducción de temperatura programada de catalizadores a base de ceria preparada por (A) precipitación directa y (B) con atomizador y reactor hidrotérmico.

#### 5.1.2.4 TITULACIÓN POR PULSOS DE NH<sub>3</sub> Y NH<sub>3</sub>-TPD

### 5.1 Efecto del soporte

Para obtener los valores de acidez total de los diferentes catalizadores (Tabla 5.2) se ha realizado una titulación por pulsos de NH<sub>3</sub>, así como NH<sub>3</sub>-TPD para estudiar la fuerza de los sitios ácidos (Figura 5.13). Como se esperaba, la acidez total de las muestras a base de alúmina es considerablemente más alta que la de los catalizadores a base de ceria, 0.4-0.7 frente a 0.1-0.2 mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Los catalizadores soportados sobre lantana han mostrado una acidez intermedia respecto a los otros dos soportes, alrededor de 0.2-0.3 mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>. Esta tendencia ya se ha descrito en la bibliografía con anterioridad [47]. La adición de los dos metales, Ni y Ru, conlleva un aumento de la acidez total, relacionado con la modificación de la estructura del soporte como resultado de la adición de los metales y el aumento de las vacantes de oxígeno [48,49]. Los dos metales soportados sobre la ceria con dirección de crecimiento preferencial, *nanorods* y nanocubos, no siguen el mismo comportamiento, siendo que para ambos metales la acidez es extremadamente baja. Los catalizadores soportados sobre nanopartículas policristalinas de ceria tienen una acidez comparable a los otros tipos de ceria preparadas por precipitación directa. Con relación a la temperatura de calcinación de la alúmina y a su fase, los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan una adsorción parecida de amoníaco y consecuentemente una acidez similar. En el caso del soporte  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al aumentar de la temperatura de calcinación la acidez total aumenta, esto se atribuye a la disminución del tamaño promedio de las partículas que lo componen, como determinado por SEM (Sección 5.1.2.1) [50].

Por otro lado, las muestras a base de alúmina exhiben una mayor cantidad de sitios ácidos fuertes (sitios que desorben NH<sub>3</sub> a alta temperatura) que los catalizadores a base de ceria (Figura 5.13). Los perfiles de desorción de todas las muestras consisten en tres bandas amplias que se superponen, lo que indica diferentes concentraciones de sitios ácidos. El pico a bajas temperaturas (100–250 °C) se asigna a los sitios ácidos débiles. Esto se debe a que el amoníaco quimisorbido con interacciones débiles se desorbe a bajas temperaturas, mientras que el pico de desorción a alta temperatura se atribuye a la desorción de amoníaco de sitios ácidos más fuertes, a temperaturas superiores a 450 °C. De todas formas, hay que tener en cuenta que a partir de la temperatura de calcinación del catalizador la señal de la desorción del amoníaco se puede solapar con la descomposición del catalizador o de carbonatos presentes en su superficie [51], y también que a temperaturas mayores de 500 °C es probable que se produzca la descomposición del amoníaco adsorbido en el catalizador [52,53]. Los dos/tres picos a temperaturas intermedias se atribuyen a sitios con acidez mediana.

Los tres tipos de soporte muestran tres patrones de densidad de sitios ácidos diferentes: los catalizadores de ceria tienen abundantes sitios ácidos débiles y medios, y pocos o nulos sitios ácidos fuertes. Los catalizadores soportados sobre lantana por lo contrario muestran muy pocos sitios ácidos débiles y medios, y la mayoría de sus sitios ácidos son fuertes. La alúmina muestra un comportamiento intermedio, con un alto número de sitios ácidos débiles y fuertes, y pocos sitios ácidos medios. Generalmente, la incorporación de CeO<sub>2</sub> en soportes de alúmina provoca un aumento considerable en el número de sitios ácidos débiles y una disminución de los sitios ácidos medio-fuertes [1]. La adición de metales al soporte da como resultado un aumento de los sitios ácidos débiles-medios y la desaparición parcial de los sitios ácidos fuertes: el aumento de sitios ácidos débiles debido

a la incorporación de una metal ha sido encontrado en varios estudios a lo largo de la literatura [47,54].

Tabla 5.2 Valores de acidez total ( $\text{mmol NH}_3 \text{g}^{-1}$ ) calculados a través de la titulación de amoníaco por pulsos. La distribución de los sitios ácidos débiles, medios y fuertes se han obtenido como porcentajes relativos tras la deconvolución de los picos usando la curva de desorción de amoníaco obtenida en los ensayos  $\text{NH}_3$ -TPD.

Muestra	NH <sub>3</sub> total adsorbido mmol g <sup>-1</sup>	Distribución de sitios ácidos (%)		
		Débiles 50-250 °C	Medios 250-450 °C	Fuertes > 450 °C
Al-H-500	0.363	12	24	64
Ce-np	0.112	12	35	53
10Ni-Al-D-450	0.665	19	31	50
10Ni-Al-D-500	0.380	29	15	56
10Ni-Al-H-500	0.373	25	15	60
10Ni-Al-H-600	0.707	55	7	38
10Ni-Ce-A	0.186	3	46	51
10Ni-Ce-A-Cl	0.194	1	56	41
10Ni-Ce-H	0.216	24	43	33
10Ni-Ce-nc	0.161	9	36	55
10Ni-Ce-np	0.185	23	49	28
10Ni-Ce-nr	0.175	17	27	56
10Ni-La	0.262	0	29	71
2Ru-Al-D-500	0.486	31	10	59
2Ru-Al-H-500	0.629	27	24	49
2Ru-Al-H-600	0.644	38	17	45
2Ru-Ce-A	0.279	44	35	21
2Ru-Ce-A-Cl	0.343	41	40	19
2Ru-Ce-H	0.246	58	35	7
2Ru-Ce-nc	0.137	20	32	47
2Ru-Ce-np	0.287	12	51	38
2Ru-Ce-nr	0.118	30	43	27
2Ru-La	0.201	7	0	93



### 5.1 Efecto del soporte

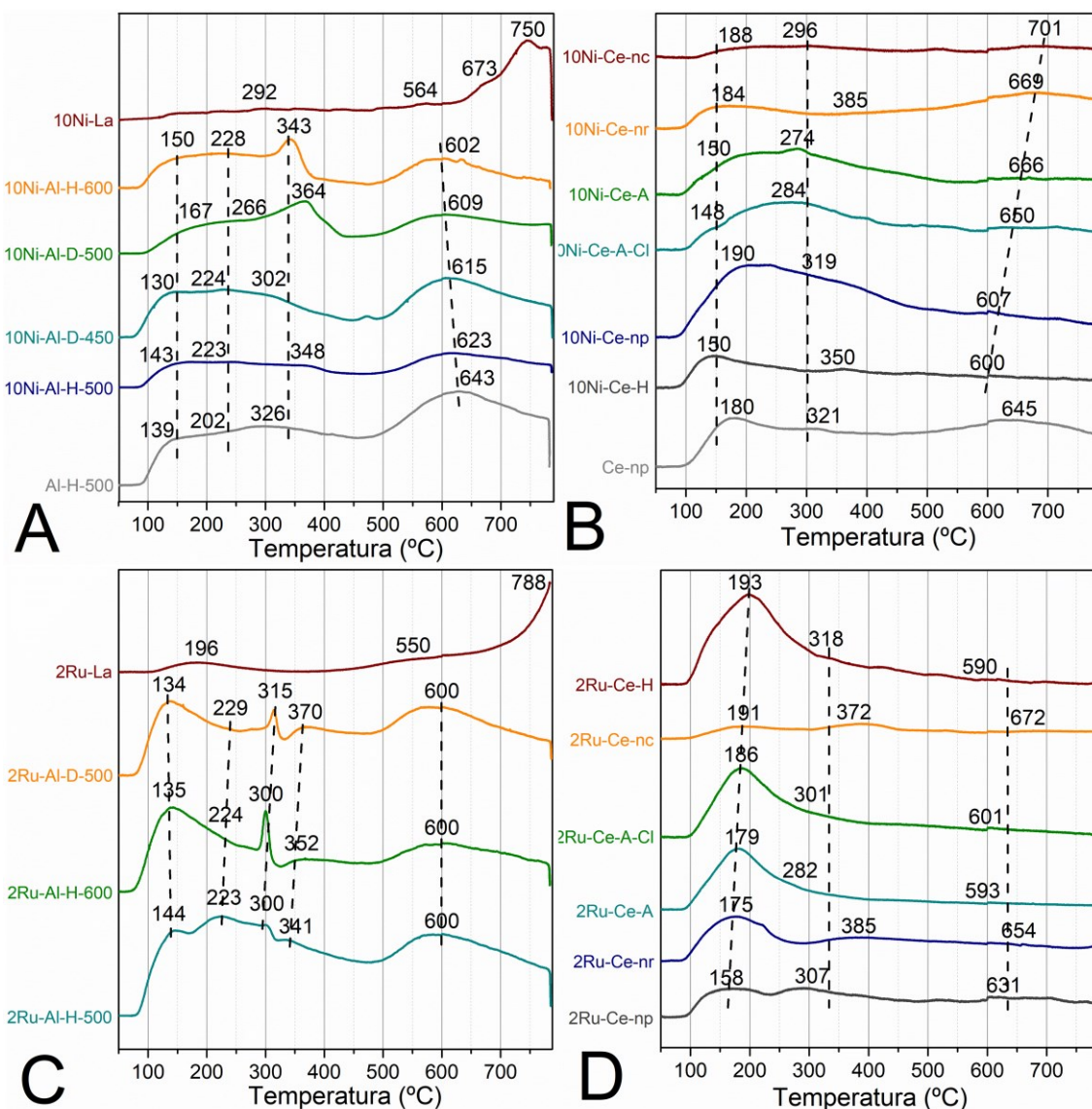


Figura 5.13 NH<sub>3</sub>-TPD obtenido con los catalizadores de Ni (A y B) y Ru (C y D). Se señalan los picos determinados y su temperatura máxima.

#### 5.1.3 COMPARACIÓN DE LOS SOPORTES

A partir de las pruebas catalíticas se ha determinado que los metales Ni y Ru exhiben una mayor actividad catalítica cuando están soportados sobre óxido de cerio que con los óxidos de lantano y de aluminio, o sobre una mezcla de ceria y alúmina o lantana. Las mezclas de los óxidos no permiten un aumento de la conversión respecto al catalizador soportado sólo sobre ceria (Figura 5.1). A partir de la caracterización con XRD se ha determinado que las mezclas de ceria y lantana se encuentran formando una solución sólida, mientras que en el caso de los soportes de alúmina-ceria esto no ocurre y los dos óxidos coexisten en el material (Figura 5.7). El catalizador de rutenio soportado sobre óxido de lantano ha mostrado, en las condiciones ensayadas, una baja conversión de amoníaco a temperaturas inferiores a 450 °C (Figura 5.2A). En cuanto a los catalizadores de Ni, la actividad del catalizador de lantano es superior a la del catalizador de alúmina (Figura 5.2B). A partir del perfil TPR del catalizador 2Ru-La (Figura 5.11), se puede observar que a temperaturas inferiores a 420 °C el rutenio no está reducido

completamente debido a la fuerte interacción entre el metal y el soporte, mientras que los catalizadores de rutenio soportados sobre alúmina se reducen a temperaturas inferiores. En el caso del catalizador 10Ni-La, la interacción entre el Ni y el soporte es más débil respecto a los catalizadores soportados sobre alúmina, por lo que se activa a temperaturas más bajas y por esto es más activo en todas las temperaturas ensayadas.

Los tipos de alúmina ensayadas como soporte del catalizador,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la temperatura de calcinación juegan un papel fundamental en la actividad catalítica de ambos metales. Al aumentar la temperatura de calcinación del soporte  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la conversión aumenta, hasta un máximo de 500 °C, en los que, aumentando aún más la temperatura hasta 600 °C, la actividad se mantiene estable o disminuye ligeramente (Figura 5.2). Este fenómeno se atribuye a la disminución de la superficie específica de las partículas de  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [55]. De hecho, el catalizador 10Ru-Al-H-500 exhibe una disminución en la conversión cuando se excede la temperatura de reacción de 500 °C (Figura 5.2), seguramente debido a una transformación de la fase de alúmina a  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 5.9), que no pasa con el catalizador soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [55]. En cuanto a los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la calcinación de  $\gamma$ -AlO(OH) en el rango entre 450 y 600 °C lleva a una porosidad y superficie específica muy parecida (196 vs. 209 y 198 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 450, 500 y 600 °C [56], respectivamente). La baja actividad del catalizador de Ni sobre el soporte calcinado a 450 °C se atribuye a que el catalizador todavía no se encuentra completamente reducido a las temperaturas de reacción ensayadas, como se ha visto en el perfil TPR (Figura 5.11). Comparando los dos tipos de soporte, el  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha permitido una dispersión mayor de los metales, y que estos tengan partículas más pequeñas respecto a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre todo en el caso de Ni, lo que se traduce en una conversión ligeramente superior.

A partir de los ensayos realizados con los catalizadores soportados sobre ceria se ha podido ver que los soportes preparados con atomizador y reactor hidrotermal presentan las conversiones de amoníaco más altas usando ambos metales, respecto a los tipos de ceria preparados por precipitación directa, aunque en general el orden de actividad catalítica del soporte ha variado según el tipo de metal. La mayor actividad catalítica se ha obtenido en el caso del rutenio soportado sobre nanocubos de ceria, seguida por Ce-H y Ce-np, que han mostrado una actividad ligeramente superior al catalizador soportado sobre Ce-nr, y finalmente los que han tenido menos actividad han sido Ce-A y Ce-A-Cl. Cuando se ha usado Ni como fase activa, el orden de actividad según el soporte ha sido: Ce-np > Ce-nr > Ce-nc > Ce-A-Cl > Ce-H ~ Ce-A. Este orden está muy relacionado con el tamaño de la partícula del soporte, tal y como se ha determinado por SEM en las Figura 5.5 y Figura 5.6. Una mayor superficie específica permite una dispersión mayor del metal en la superficie del soporte. Esto se ha verificado calcinando a temperatura inferior (500 °C) la ceria preparada por precipitación directa con NH<sub>3</sub> del precursor nitrato de cerio, que lleva a un tamaño de partícula inferior, y ha demostrado tener una actividad catalítica superior a la misma ceria calcinada a temperatura más alta (600 °C).

El alto rendimiento catalítico de los catalizadores a base de ceria en la descomposición del amoníaco puede estar relacionado con las características redox bien conocidas de la ceria y/o con una interacción metal-soporte específica entre la ceria y los metales. Los catalizadores que tienen especies que interactúan débilmente generalmente tienen tamaños de partículas del metal más grandes y es fácil que se agreguen durante la reducción. Por esto normalmente se prefieren catalizadores que tienen una fuerte

interacción metal-soporte, ya que tienen un tamaño de partícula menor después de la reducción [28]. En la Figura 5.14 se reporta un esquema de cómo pueden estar distribuidas las partículas de metal en el soporte, según la interacción entre ellos. Las partículas de metal se pueden organizar en grandes partículas superficiales, o cuando la interacción es fuerte pueden resultar partículas de dimensiones reducidas fuertemente enlazadas con el soporte. La segregación de partículas de metal en la superficie y su aglomeración en partículas de grandes dimensiones no depende sólo de la interacción con el soporte, sino también del contenido de metal. Los grandes aglomerados de metal pueden cubrir las partículas más pequeñas fuertemente enlazada con el soporte, disminuyendo la capacidad de los reactivos de entrar en contacto con el catalizador. Una manera de cuantificar la dispersión de la fase metálica es mediante la quimisorción de gases, como por ejemplo el hidrógeno o CO.

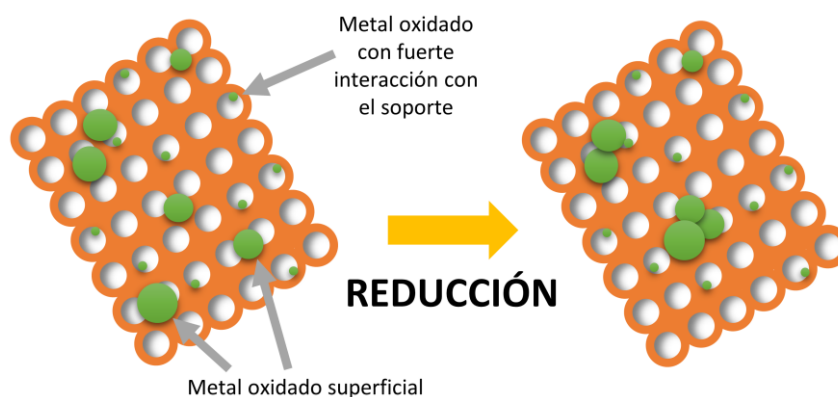


Figura 5.14 Esquema de la interacción entre metal y soporte antes y después de la reducción.

Entre los soportes ensayados, la alúmina es el que ha demostrado crear la interacción más fuerte con ambos metales, en particular con Ni. La reducción de NiO fue más difícil en los sistemas Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que en Ni/CeO<sub>2</sub>, lo que significa que la interacción entre Ni y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mucho más fuerte. Esto ya ha sido descrito en la literatura [34]. Además, en el caso de los catalizadores de Ni soportado sobre alúmina, se ha descrito la formación de una solución sólida en la cual una parte de Ni migra dentro de la estructura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de soluciones sólidas en general tiene un efecto negativo sobre la actividad catalítica, debido a la disminución de especies de metal activo a causa de la dificultad para reducir los iones del metal en la estructura de la solución sólida [34].

La interacción entre el soporte y el metal depende también de la temperatura de calcinación del catalizador final, y aumenta su fuerza a temperaturas altas creando partículas bien enlazadas y con tamaño reducido, hasta una temperatura máxima en que se obtiene el efecto contrario y el metal se segrega en la superficie en forma de grandes partículas [35]. La interacción fuerte también tiene el efecto que los electrones se puedan transferir fácilmente desde el soporte a la superficie de la partícula de metal [57]. Aunque la interacción entre los dos metales y el soporte de ceria sea menos fuerte respecto a los otros dos tipos de óxidos, sobre los catalizadores soportados sobre ceria el efecto SMSI (fuerte interacción metal-soporte) es un fenómeno observado repetidamente [58,59].

Los perfiles TPR (Figura 5.12) indican que en el caso de los catalizadores de Ni, el soporte Ce-nc es el que genera la interacción metal-soporte más fuerte, siendo que se produce la reducción a la temperatura más alta, mientras que Ce-nr y Ce-np provocan una interacción

más débil con el metal [46]. En el caso de los catalizadores de Ru este comportamiento es opuesto: la interacción sigue el orden  $Ce-nr > Ce-np > Ce-nc$ . El catalizador 2Ru-Ce-H ha mostrado una fuerza de interacción metal-soporte parecida al catalizador soportado sobre nanocubos de ceria, y unos resultados catalíticos similares.

Además de una interacción metal-soporte menos fuerte, también la distribución de los sitios ácidos ha mostrado jugar un papel importante sobre la actividad catalítica. En particular, se ha visto un aumento de la actividad catalítica al disminuir los sitios ácidos fuertes para todos los catalizadores (Figura 5.15). El hecho de que un elevado número de sitios ácidos fuertes corresponda a una baja conversión del amoníaco puede ser debido a que éste queda fuertemente enganchado en la superficie del catalizador, inhibiéndose así su descomposición. Esto se ha confirmado observando que los catalizadores soportados sobre óxido de cerio presentan una acidez menor respecto a los soportados sobre alúmina. A raíz de los resultados obtenidos se sigue el estudio utilizando como soporte nanopartículas de ceria, la ceria preparada por precipitación directa con amoníaco usando como precursor el nitrato de cerio calcinada a 500 °C, y, por comparación, la alúmina Al-H-500 ( $\chi-Al_2O_3$ ).

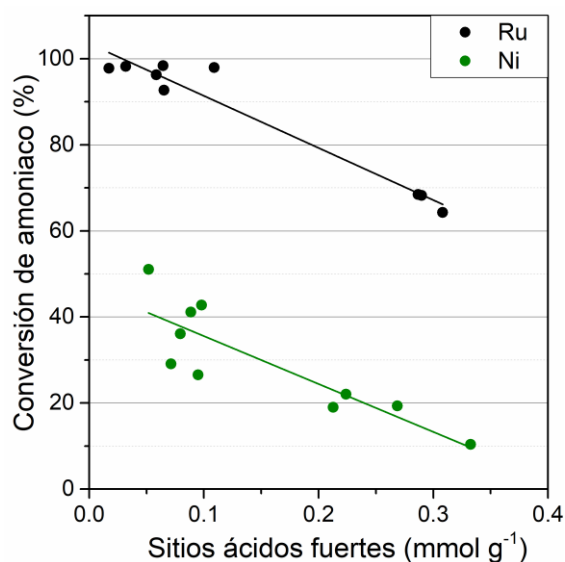


Figura 5.15 Relación entre sitios ácidos fuertes [ $mmol NH_3 g^{-1}$ ] y conversión de amoníaco a 450 °C de los catalizadores de Ru y Ni soportados sobre ceria y alúmina.

## 5.2 EFECTO DE LA FASE ACTIVA

Inicialmente, para determinar el efecto de la fase activa sobre la capacidad del catalizador para descomponer amoníaco se ha analizado la dinámica de los catalizadores compuestos por Ru y Ni soportados sobre ceria nanopolicristalina (Ce-np), comparando los resultados con los obtenidos con los catalizadores de Ru y Ni soportados sobre alúmina (Al-H-500). A continuación, se ha estudiado la variación de la composición de la fase activa, su cantidad en el catalizador y el método de preparación de los catalizadores bimetálicos ensayando cinco composiciones bimetálicas que contienen níquel y un metal de transición (Cr, Mn, Fe, Co y Cu), y un catalizador bimetálico de níquel y rutenio. También se ha probado en la reacción un catalizador multimetálico compuesto por metales de transición (Mn y Cu) y rutenio soportados sobre alúmina.

### 5.2.1 SITIOS ACTIVOS

#### 5.2 Efecto de la fase activa

La Figura 5.16A muestra la variación de la conversión de amoníaco con la temperatura de los catalizadores de Ru y de Ni preparados, así como de los soportes de ceria nanopolicristalina y Al-H-500, y el ensayo en blanco del reactor empleado. La actividad de los soportes de ceria y alúmina ha sido insignificante teniendo en cuenta los niveles de conversión de amoníaco obtenidos en el ensayo en blanco. Para cada soporte, los catalizadores basados en Ru han sido más activos que sus homólogos basados en Ni. En particular, 2Ru-Ce-np ha mostrado una alta conversión de amoníaco a bajas temperaturas respecto a 10Ni-Ce-np, 98 vs. 54 % a 450 °C.

Con el fin de comparar los rendimientos obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura, se han calculado los valores de actividad específica TOF. Yin *et al.* [60] han reportado un  $\text{TOF}_{\text{H}_2}$  de  $1.1 \text{ s}^{-1}$  ( $150\,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) para Ru soportado sobre CNT a 400 °C, mientras que Wang *et al.* [61] y Yin *et al.* [62] han reportado valores de  $\text{TOF}_{\text{H}_2}$  de  $4.8 \text{ s}^{-1}$  ( $60\,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y  $3 \text{ s}^{-1}$  ( $30\,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) a la misma temperatura después de promover Ru/CNT con K. El  $\text{TOF}_{\text{H}_2}$  obtenido en este estudio para 2Ru-Ce-np a 400 °C ( $15\,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) es  $1.8 \text{ s}^{-1}$ , que se encuentra en el rango de los valores de TOF reportados para los catalizadores Ru/CNTs más activos. El  $\text{TOF}_{\text{H}_2}$  de 2Ru-Al-H-500 bajo las mismas condiciones es  $0.8 \text{ s}^{-1}$ , también en el rango de los valores reportados en la literatura para catalizadores de Ru soportados sobre alúmina [62,63]. Considerando los catalizadores de Ni, 10Ni-Al-H-500 presenta un valor  $\text{TOF}_{\text{H}_2}$  de  $0.01 \text{ s}^{-1}$  y 10Ni-Ce-np de  $0.03 \text{ s}^{-1}$  a 400 °C; estos valores son inferiores a los reportados por Choudhary *et al.* utilizando Ni/SiO<sub>2</sub>,  $0.4 \text{ s}^{-1}$  a 400 °C ( $30\,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) [63]. En la Figura 5.16B se han comparado los valores de TOF de los catalizadores de rutenio obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura a 400 °C en relación con la WHSV utilizada. La ubicación de los catalizadores 2Ru-Ce-np y 2Ru-Al-H-500 se indican con flechas.

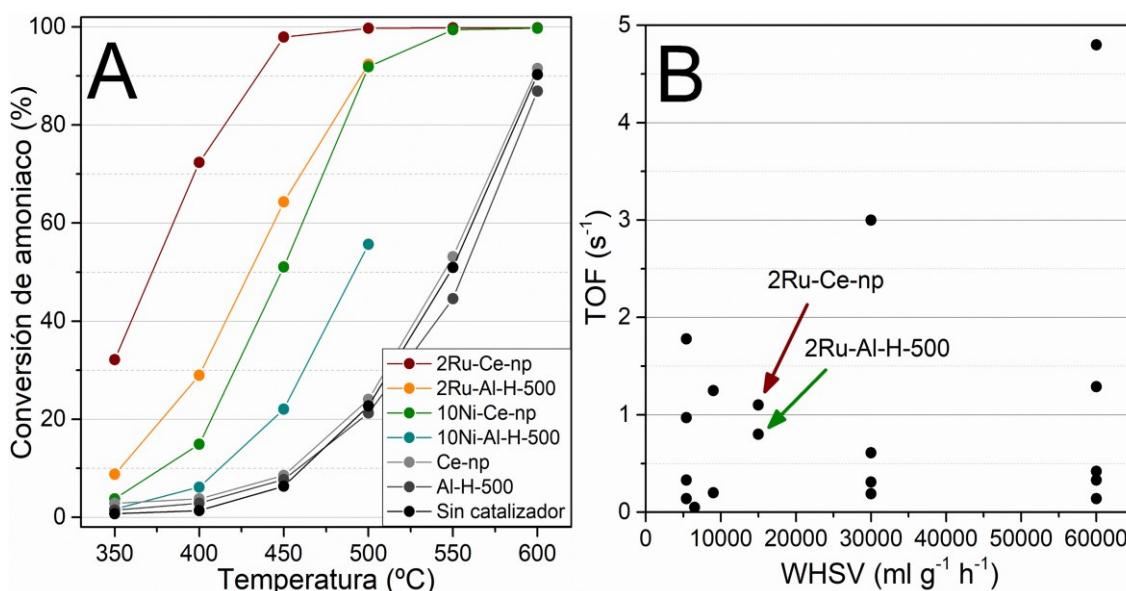


Figura 5.16 (A) Conversión de amoníaco variando la temperatura de reacción de los catalizadores de Ru y Ni soportados sobre ceria nanopolicristalina y alúmina.  $\text{GHSV}=3660 \text{ h}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ g}$  de catalizador,  $F/W=15 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ,  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$ ,  $1 \text{ atm}$ . (B) Comparación del valor de TOF con la literatura a 400 °C.

Un punto interesante para discutir es la diferente dinámica mostrada por los catalizadores 2Ru-Ce-np y 10Ni-Ce-np durante las pruebas de reacción. La Figura 5.17 muestra las



concentraciones de los gases medidas con el espectrómetro de masas a lo largo del tiempo a cada temperatura de los catalizadores de Ni y Ru soportados sobre ceria nanopolicristalina. La muestra de 10Ni-Ce-*np* es poco activa a bajas temperaturas (hasta 400 °C), pero es importante notar que a estas temperaturas bajas se desactiva significativamente. Sin embargo, a 450 °C hay una activación progresiva del catalizador a lo largo del tiempo y la conversión de amoníaco aumenta bruscamente. A temperaturas de 500 °C y superiores, la conversión de amoníaco aumenta progresivamente y el catalizador muestra una conversión de amoníaco estable. Por el contrario, el catalizador 2Ru-Ce-*np* muestra un comportamiento distinto. La muestra solo presenta una leve desactivación a la temperatura más baja probada, 350 °C, y a temperaturas de 400 °C y superiores el catalizador muestra una conversión de amoníaco estable. Esto está relacionado con la formación de sitios activos en los catalizadores y será estudiado en detalle por XPS *in situ*.

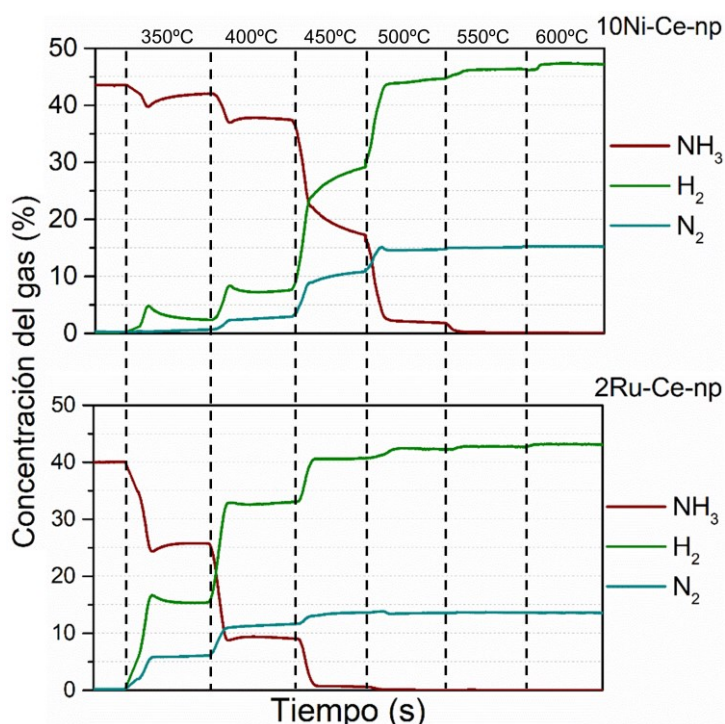


Figura 5.17 Concentración de los gases en función del tiempo medida usando 10Ni-Ce-*np* y 2Ru-Ce-*np*.  
GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub> = 1.2:1, 1 atm.

### 5.2.1.1 CARACTERIZACIÓN

La Figura 5.18 muestra los patrones XRD de los catalizadores preparados antes y después de la reducción con H<sub>2</sub> a 300 °C (la temperatura de activación). Los perfiles XRD de las muestras soportadas sobre nanopartículas de ceria presentan los picos característicos de la fase CeO<sub>2</sub>, con un tamaño medio de cristalito de aproximadamente 10 nm como se deduce de la ecuación de Scherrer. Se observan picos adicionales de RuO<sub>2</sub> en el catalizador de 2Ru-Ce-*np* preparado; su baja intensidad indica una muy alta dispersión. Después de la reducción, los picos de RuO<sub>2</sub> en 2Ru-Ce-*np* desaparecen y no se observan picos de Ru metálico, lo que nuevamente apunta a una excelente dispersión del metal. El perfil XRD de la muestra de 10Ni-Ce-*np* tal como se ha preparado muestra picos correspondientes a NiO. Estos picos desaparecen después del tratamiento de reducción y aparecen nuevos picos correspondientes a Ni metálico, de acuerdo con el perfil de TPR discutido anteriormente (Sección 5.1.2).



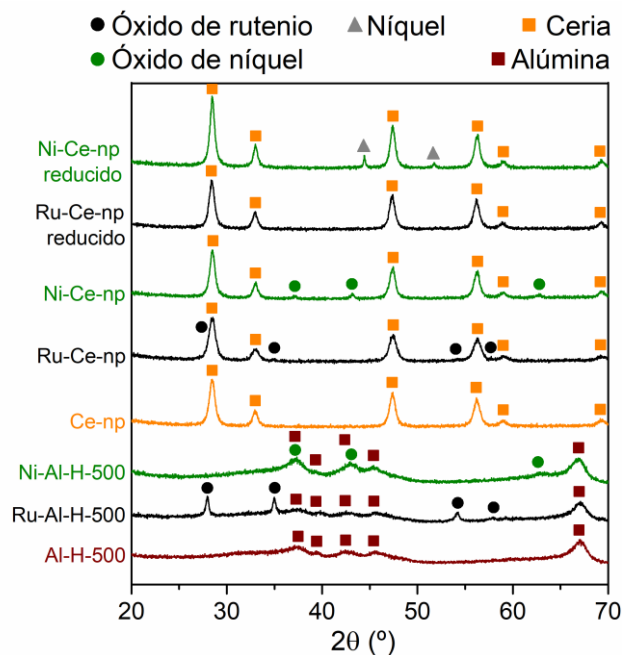


Figura 5.18 Perfiles XRD de las muestras de Ru y Ni soportados sobre ceria nanopolicristalina, antes y después de la activación estándar (reducción con  $H_2$  a  $300\text{ °C}$  durante 1 h).

Para identificar con precisión las especies de metales activos presentes en los catalizadores 10Ni-Ce-np y 2Ru-Ce-np se ha realizado un estudio *in situ* mediante XPS. Los espectros se han registrado sobre cada muestra después de la calcinación, después de la reducción a  $300\text{ °C}$  (tratamiento de activación), después de la reacción de descomposición del amoníaco a  $350$ ,  $450$  y  $550\text{ °C}$ , y después de una reducción a  $550\text{ °C}$ . La Figura 5.19 muestra las señales Ce 3d y Ni 2p registradas después de cada experimento sobre 10Ni-Ce-np, la Figura 5.22 corresponde a las señales Ce 3d y Ru 3d registradas sobre 2Ru-Ce-np después de exactamente los mismos tratamientos y la Tabla 5.3 compila los valores de energía de enlace y las proporciones atómicas superficiales registradas para cada muestra en las diferentes condiciones.

El catalizador de 10Ni-Ce-np presenta bandas de Ni  $2p_{3/2}$  a  $854\text{--}856\text{ eV}$  y una señal de satélite intensa a  $862\text{ eV}$ . Las bandas  $2p_{1/2}$  se superponen parcialmente con las de Ce 3d (Figura 5.19). Estos valores de energía de enlace y la presencia del satélite fuerte indican la presencia de especies de Ni oxidadas, lo que está de acuerdo con los resultados de XRD (Figura 5.18). Después de la activación, la intensidad de las señales de satélite disminuye y aparecen nuevas señales a  $853$  y  $870\text{ eV}$  en los espectros de Ni  $2p_{3/2}$  y Ni  $2p_{1/2}$ , respectivamente, lo que es característico del Ni metálico. Esto está de acuerdo con el perfil TPR registrado para esta muestra (Figura 5.12, Sección 5.1.2) y XRD (Figura 5.18). Al mismo tiempo, la relación atómica Ni/Ce disminuye desde 1.1 (muestra sin tratamiento) a 0.63 (Tabla 5.3), lo que indica que tras la reducción se produce la sinterización de Ni. La sinterización de Ni también se observa claramente en los perfiles XRD que se muestran en la Figura 5.18 a partir de los valores FWHM de NiO (catalizador tal como se ha preparado) y Ni metálico (después de la reducción), siendo que los picos relativos al níquel metálico en la muestra reducida son visiblemente más estrechos e intensos respecto los picos relativos a NiO. Sin embargo, después de que la muestra se ha expuesto al amoníaco a  $350\text{ °C}$ , estas bandas desaparecen, lo que indica la oxidación del Ni metálico y, simultáneamente, la relación atómica Ni/Ce aumenta de aproximadamente 0.63 a 1.0

(Tabla 5.3), lo que apunta a una redispersión del Ni. Este hecho explica la baja actividad del catalizador a esta temperatura de reacción (Figura 5.20) y la desactivación observada en la Figura 5.17. Cuando la descomposición del amoníaco se lleva a cabo a 450 °C, la actividad del catalizador aumenta bruscamente (Figura 5.16) y se activa progresivamente (Figura 5.17).

El espectro XP registrado después de la descomposición del amoníaco a esta temperatura muestra nuevamente las bandas en 853 y 870 eV características de Ni metálico, la señal del satélite se vuelve menos intensa y el valor atómico Ni/Ce disminuye nuevamente a ca. 0.5. Este estudio permite concluir que la especie activa para la descomposición del amoníaco es el Ni metálico. A la temperatura de reacción de 550 °C, donde el catalizador es completamente activo y estable (Figura 5.17), la cantidad de Ni metálico aumenta con respecto a las especies oxidadas de aproximadamente 31 a 44 % (Tabla 5.3) y el TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> alcanza su valor máximo (Figura 5.20). La persistencia de Ni oxidado en la superficie del catalizador se atribuye a la donación de oxígeno del soporte de ceria [64]. En cuanto a los espectros de Ce 3d, la cantidad de Ce(III) se mantiene aproximadamente constante al 30 % (Tabla 5.3), independientemente de las condiciones de reacción. Sin embargo, es interesante notar que a 550 °C la cantidad de Ce(III) es significativamente mayor bajo la corriente de H<sub>2</sub> puro, en comparación con las condiciones de descomposición del amoníaco (61 vs. 42 %); sin embargo, la cantidad de metal Ni es similar en las condiciones de descomposición del amoníaco y bajo H<sub>2</sub> puro (48 vs. 44 %). Esto constituye una evidencia adicional de que es probable que se produzca hidrógeno durante la descomposición del amoníaco en las partículas de Ni o en la interfaz entre las nanopartículas de Ni metálico y el soporte CeO<sub>2</sub>, donde tiene un efecto de reducción más fuerte.

Finalmente, se ha determinado la existencia de una correlación entre el grado de descomposición del amoníaco y las bandas de hidroxilo en la superficie del catalizador. La Figura 5.21 muestra la región de O 1s de la muestra activada y después de la reacción de descomposición del amoníaco a 350, 450 y 550 °C. En los espectros, la señal más intensa a 528.9 eV corresponde al oxígeno de la ceria, y la de aproximadamente 531.5 eV corresponde a los grupos hidroxilo de la superficie. La intensidad de la banda de hidroxilo es baja en la muestra después de la activación y después de la reacción a 350 °C, cuando el catalizador es poco activo en la descomposición del amoníaco. Por el contrario, a 450 y 550 °C la banda de hidroxilo aumenta progresivamente al igual que la actividad catalítica (Figura 5.17). Este resultado está de acuerdo con los cálculos de DFT reportados para la descomposición de amoníaco en Ir(100), que muestra que el oxígeno de la superficie y las especies de hidroxilo promueven las etapas de deshidrogenación del NH<sub>3</sub> [65].

Tabla 5.3 Relaciones atómicas de superficie y energías de enlace de 10Ni-Ce-np y 2Ru-Ce-np a partir del análisis in situ.

10Ni-Ce-np	Ni/Ce	Ce(III)/Ce (%)	Ni <sup>0</sup> /Ni (%)	Ni 2p <sub>3/2</sub> Energía de enlace (eV)	
				Ni <sup>ox</sup>	Ni <sup>0</sup>
Sin tratamiento	1.1	30	0	854.1, 855.8, 856.0	-
Activado a 300 °C	0.63	29	33	854.6, 856.0	852.9
Reacción a 350 °C	1.0	17	0	853.9, 855.3, 856.2	-
Reacción a 450 °C	0.54	24	31	854.7, 856.0	853.0
Reacción a 550 °C	0.53	42	44	854.2, 856.0	852.7
Reducido a 550 °C	0.46	61	48	853.9, 856.0	852.8

5.2 Efecto de la fase activa

Ru 3d <sub>5/2</sub> Energía de enlace (eV)					
2Ru-Ce-np	Ru/Ce	Ce(III)/Ce (%)	Ru <sup>0</sup> /Ru (%)	Ru <sup>ox</sup>	Ru <sup>0</sup>
Sin tratamiento	0.38	23	0	281.5, 283.7	-
Activado a 300 °C	0.48	46	18	280.8, 283.2	280.3
Reacción a 350 °C	0.17	32	16	280.7	279.9
Reacción a 450 °C	0.18	31	27	280.8	280.0
Reacción a 550 °C	0.18	44	38	280.7	280.1
Reducido a 550 °C	0.20	45	60	281.0	280.4

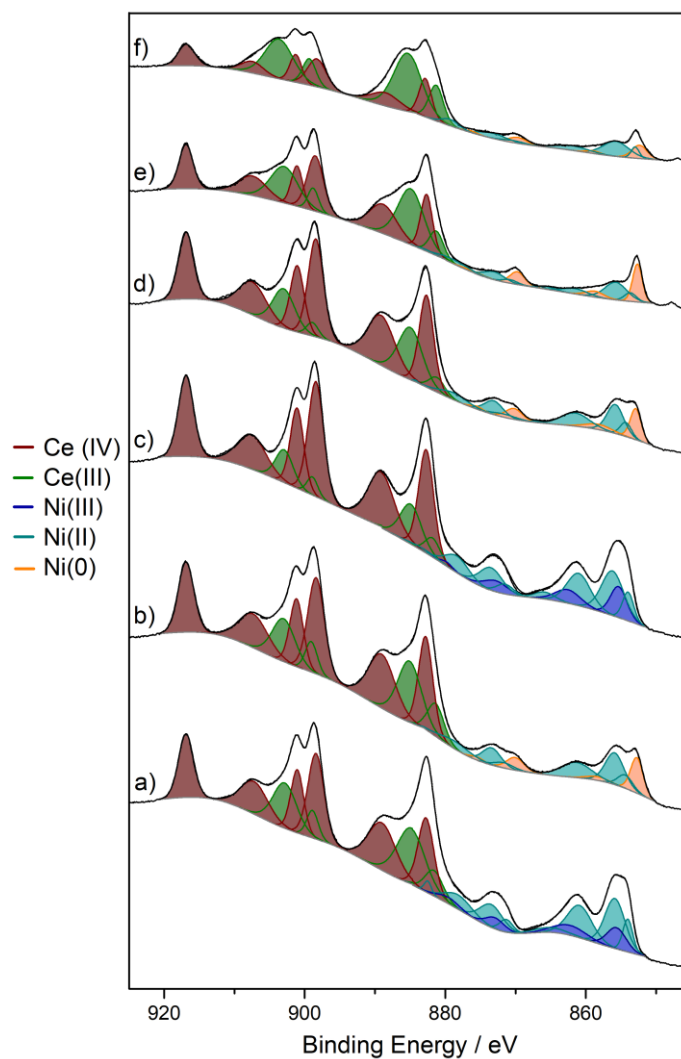


Figura 5.19 Espectros de Ce 3d y Ni 2p de los experimentos XPS in situ llevados a cabo con 10Ni-Ce-np a) sin tratamiento, b) después de la activación con H<sub>2</sub> a 300 °C, c) después de la descomposición de amoníaco a 350 °C, d) 450 °C, e) 550 °C y f) después de la reducción a 550 °C.

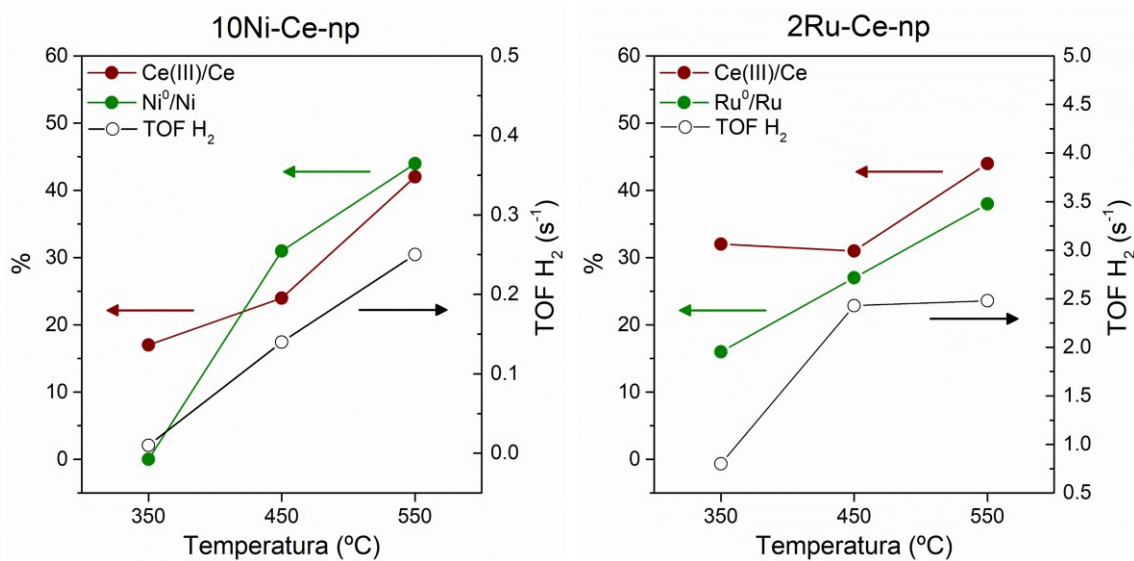


Figura 5.20 Relaciones atómicas del análisis XPS in situ y TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> de 10Ni-Ce-np y 2Ru-Ce-np.

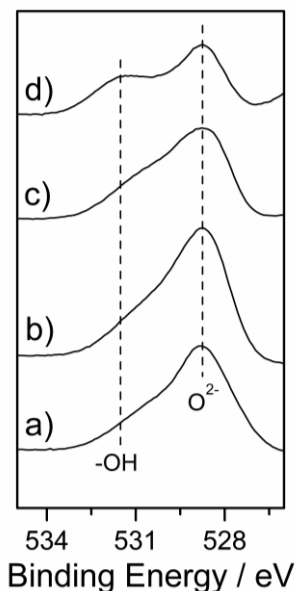


Figura 5.21 Espectros XPS in situ de O 1s obtenidos con el catalizador 10Ni-Ce-np a) después de la activación con H<sub>2</sub> a 300 °C, b) después de la descomposición del amoníaco a 350 °C, c) 450 °C y d) 550 °C.

El análisis del experimento XPS *in situ* registrado sobre el catalizador 2Ru-Ce-np revela algunas diferencias interesantes (Figura 5.22). Inicialmente, la muestra sin tratar solo exhibe bandas de Ru 3d<sub>5/2</sub> a aproximadamente 281.5-283.7 eV (Tabla 5.3) que se superponen parcialmente con la señal de C 1s. Este valor corresponde a la especie de óxido de Ru, de acuerdo con los resultados de XRD (Figura 5.18). Cuando se activa la muestra (reducción a 300 °C) aparece una nueva banda a 280.3 eV (Tabla 5.3), que es característica del Ru metálico. Después de la descomposición del amoníaco a 350 °C, ca. 16 % de Ru persiste en estado metálico (Tabla 5.3); a esta temperatura, el catalizador ya ha mostrado una conversión de amoníaco estable del 36 % (Figura 5.16 y Figura 5.17). A temperaturas de reacción más altas (450 y 550 °C), el catalizador ha alcanzado su máxima actividad (Figura 5.20) y los espectros registrados muestran la presencia de Ru metálico (Figura 5.22). Esto nuevamente apunta al hecho que se requiere la presencia de la forma metálica, y que el Ru metálico es el sitio activo para la descomposición del amoníaco.

Por otro lado, la cantidad de Ce(III) durante la reacción es mayor en 2Ru-Ce-np en comparación con 10Ni-Ce-np (Figura 5.20). En 2Ru-Ce-np la cantidad de Ce(III) es 32-44 % (comparado con 17-42 % en 10Ni-Ce-np) (Tabla 5.3). Esto es una consecuencia directa de la presencia de metal Ru, que facilita el efecto *spillover* de hidrógeno y la reducción de Ce(IV) en Ce(III). Finalmente, se ha observado que la relación atómica Ru/Ce disminuye notablemente durante los experimentos, desde ca. 0.5 en la muestra reducida a 0.2 al final del estudio. En las mismas condiciones con 10Ni-Ce-np, la relación atómica Ni/Ce disminuye sólo de 0.6 a 0.5 (Tabla 5.3). Esto sugiere que los problemas de estabilidad pueden ser importantes durante la descomposición del amoníaco, particularmente sobre los catalizadores de Ru.

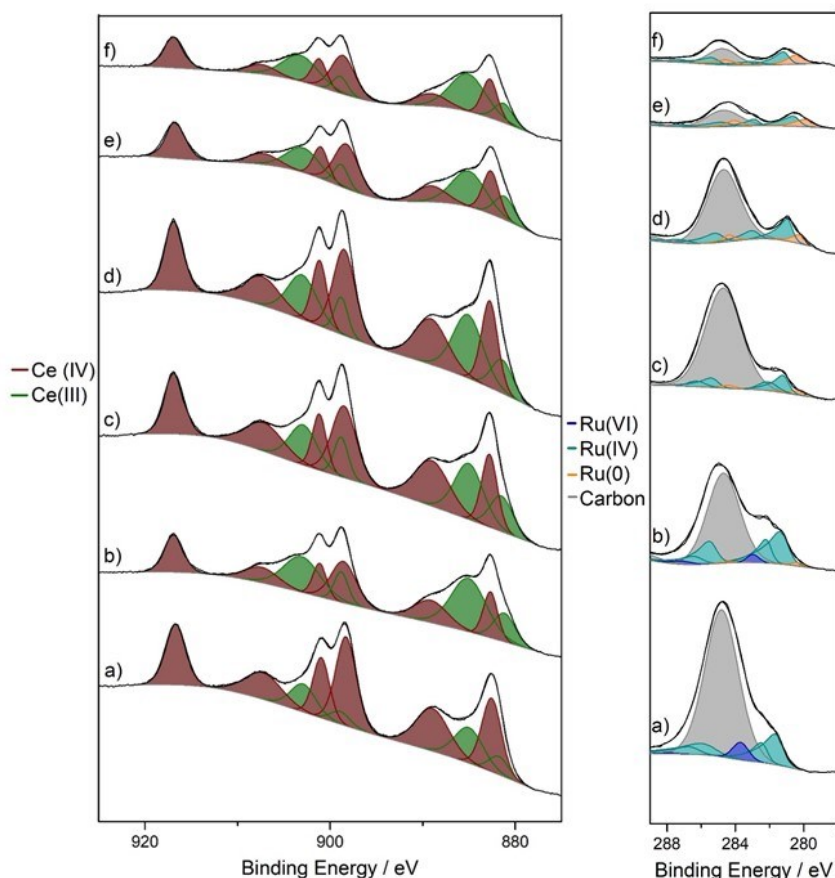


Figura 5.22 Espectros Ce 3d y Ru 3d de experimentos XPS in situ realizados sobre 2Ru-Ce-np a) sin tratamiento, b) después de la activación con  $H_2$  a 300 °C, c) después de la descomposición del amoníaco a 350 °C, d) 450 °C, e) 550 °C y f) después de la reducción a 550 °C.

### 5.2.2 CATALIZADORES BIMETÁLICOS Y MULTIMETÁLICOS

Los catalizadores bimetálicos y el catalizador multimetálico han sido ensayados en las mismas condiciones de reacción utilizadas para las pruebas anteriores (GHSV de 3660  $h^{-1}$ , 0.1 g de catalizador, F/W de 15  $L h^{-1} g^{-1}$  y una relación Ar/ $NH_3$  de 1.2:1). Los resultados indican que con ninguno de los catalizadores con fase activa bimetálica compuestos por Ni (10 wt. %) y un metal de transición entre Cr, Mn, Fe, Co y Cu (2 wt. %) soportados sobre ceria nanopolicristalina mejora la conversión de amoníaco con respecto a la obtenida con el catalizador monometálico 10Ni-Ce-np (Figura 5.23A). El catalizador multimetálico compuesto por Ru, Mn y Cu soportado sobre alúmina (RuMnCu-Al-H-500) muestra una



conversión muy baja, ligeramente superior a los valores obtenidos sin catalizador: 1, 4 y 13 %, a 350, 400 y 450 °C, respectivamente (no incluidos en la Figura 5.23).

Con relación a los catalizadores compuestos por Ni (10 wt. %) y Ru (2 wt. %) soportados sobre ceria nanopolicristalina preparados con tres métodos diferentes (impregnación de Ni sobre el catalizador ya impregnado con Ru, 10Ni-2Ru, impregnación de Ru sobre el catalizador ya impregnado con Ni, 2Ru-10Ni, e coimpregnación de Ni y Ru, 10Ni2Ru), su actividad ha sido casi la misma a cada temperatura ( $\pm 4$  % de diferencia) e intermedia entre las exhibidas por 2Ru-Ce-np y 10Ni-Ce-np, independientemente del orden en que se añaden los metales (Figura 5.23B). Los resultados indican que el catalizador bimetalico con Ni-Ru como fase activa es prometedor, aunque el sistema bimetalico no permite mejorar los resultados ya obtenidos con 2Ru-Ce-np.

Se ha analizado también la actividad de un catalizador con la mitad de contenido nominal en peso de los metales Ni y Ru, 5Ni1Ru-Ce-np, y se ha obtenido una conversión de amoníaco de 44 y 82 % a 400 y 450 °C, respectivamente, es decir los mismos niveles de conversión del catalizador 10Ni2Ru-Ce-np. Esto indica que el catalizador 10Ni2Ru-Ce-np probablemente tenga un contenido de metal demasiado elevado, lo que conlleva la generación de partículas de metal de dimensiones elevadas en la superficie del catalizador y consecuentemente una baja dispersión de los centros activos del catalizador. Se ha preparado un catalizador con el mismo contenido de metales (5 wt. % y 1 wt. %) soportado sobre ceria preparada por precipitación directa con  $\text{NH}_3$  y nitrato de cerio calcinado a 500 °C (5Ni1Ru-Ce-A-500), siendo que este soporte había mostrado una actividad similar a los catalizadores monometálicos soportados sobre nanopartículas de ceria. Se ha obtenido una conversión muy parecida a la obtenida con 5Ni1Ru-Ce-np, ligeramente inferior a 400 °C (36 %), pero superior a 450 °C (86 %). A temperaturas superiores a 450 °C se ha obtenido una conversión casi completa de amoníaco (> 99 %) con todos los catalizadores descritos. Finalmente, se ha probado un pretratamiento de activación a temperatura superior (450 °C en lugar de 300 °C) bajo las mismas condiciones (10 vol. % de  $\text{H}_2$  en Ar, 80 mL  $\text{min}^{-1}$ ) utilizando el catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500, obteniendo una conversión ligeramente superior (48 y 91 % a 400 y 450 °C, respectivamente).

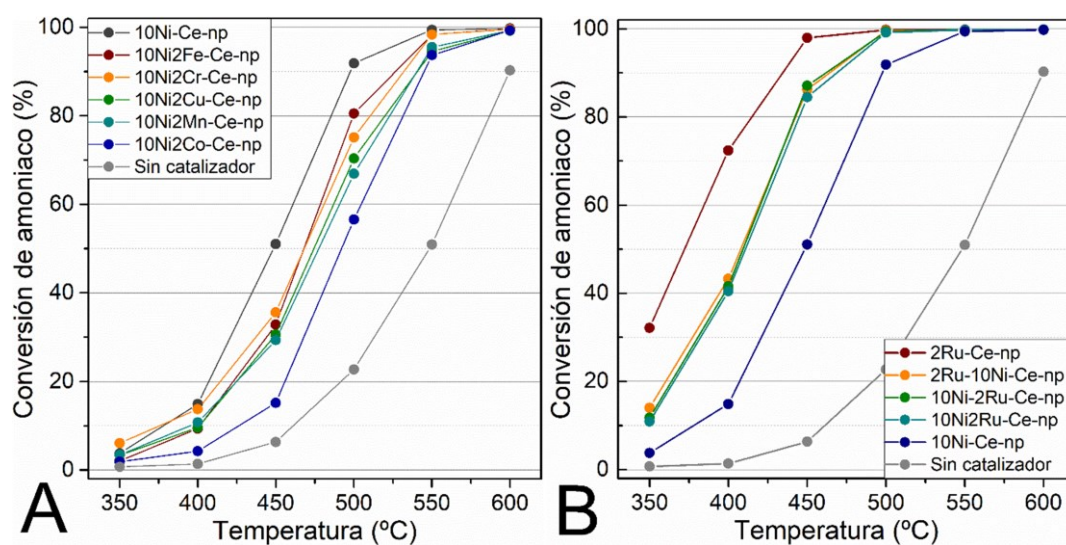


Figura 5.23 Conversión de amoníaco variando la temperatura de los catalizadores bimetalicos soportados sobre ceria nanopolicristalina.  $GHSV=3660 \text{ h}^{-1}$ , 0,1 g de catalizador,  $F/W=15 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ,  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$ , 1 atm.



La Tabla 5.4 recopila los valores de conversión de amoníaco a 400, 450 y 500 °C alcanzados por los catalizadores Ni-Ru soportados sobre Ce-A-500 variando la cantidad de los dos metales. En la tabla se incluyen las cargas de metal obtenidas por ICP-MS y la dispersión de metal obtenida por quimisorción de H<sub>2</sub>, que se utilizan para calcular los valores de TOF a 400 °C. La actividad a la temperatura de 400 °C sigue la tendencia: 2.5Ni0.5Ru > 1.5Ni0.5Ru > 5Ni1Ru ~ 10Ni2Ru > 2.0Ni0.4Ru > 2.5Ni0.3Ru. Con todos los catalizadores preparados se ha obtenido una conversión casi completa de amoníaco a 500 °C bajo las condiciones de reacción seleccionadas. La composición que muestra una mayor actividad catalítica es 2.5Ni0.5Ru, mientras que una mayor cantidad de Ni y Ru (5Ni1Ru y 10Ni2Ru) presenta una menor capacidad de conversión de amoníaco, probablemente a causa de una pérdida de área metálica.

Al comparar los valores de TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> obtenidos a 400 °C con los presentados en la literatura bajo condiciones de reacción similares, se concluye que los valores de los catalizadores bimetalicos Ni-Ru preparados en este estudio se encuentran entre los mejores valores de TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> para la descomposición de amoníaco reportados hasta la fecha. Los valores de TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> obtenidos a 400 °C en catalizadores basados en Ni son generalmente inferiores a 1 s<sup>-1</sup> [66,67], y los reportados para Ru puro soportado en diferentes tipos de óxidos y nanotubos de carbono rara vez son superiores a 1 s<sup>-1</sup> [62,68], aunque en algunos casos se encuentran entre 1 y 5 s<sup>-1</sup> [60,61,69]. El valor de TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> obtenido con el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 (2.0 s<sup>-1</sup>) supera el obtenido con 2Ru-Ce-np a 400 °C, 1.8 s<sup>-1</sup>, y todos los valores obtenidos con los catalizadores bimetalicos Ni-Ru son notablemente superiores al valor obtenido con 10Ni-Ce-np, 0.03 s<sup>-1</sup>, en las mismas condiciones.

Tabla 5.4 Propiedades y actividad de los catalizadores de Ni-Ru soportados sobre Ce-A-500. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

Fase activa	10Ni2Ru	5Ni1Ru	2.5Ni0.5Ru	2.0Ni0.4Ru	1.5Ni0.5Ru	2.5Ni0.3Ru
Ni wt. % <sup>a</sup>	12.73	4.98	2.39	1.40	0.85	1.77
Ru wt. % <sup>a</sup>	1.22	0.64	0.35	0.25	0.29	0.17
Dispersión [%] <sup>b</sup>	2.0	4.6	6.6	10.2	11.5	7.7
Conversión a 400 °C [%]	35.1	36.5	49.7	36.2	41.9	23.2
Conversión a 450 °C [%]	84.5	86.1	88.7	81.2	86.3	73.4
Conversión a 500 °C [%]	99.2	99.6	99.2	98.4	97.8	98.1
TOF <sub>H<sub>2</sub></sub> [s <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>	0.88	1.01	2.00	1.57	2.44	1.11

<sup>a</sup> Carga de metal determinada por ICP-MS.  
<sup>b</sup> Dispersión del metal determinada por quimisorción de H<sub>2</sub>.  
<sup>c</sup> TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> calculado a 400 °C.

### 5.2.2.1 CARACTERIZACIÓN

La Figura 5.24A muestra los espectros Raman registrados para los catalizadores bimetalicos, así como los de 5Ni-Ce-A-500 y 2Ru-Ce-A-500 monometalicos. Las muestras de referencia Ce-A-500, NiO y RuO<sub>2</sub> se incluyen también para comparar. El espectro de Ce-A-500 muestra un pico principal a 462 cm<sup>-1</sup> relacionado con el modo de vibración simétrico (*symmetrical stretching mode*) de la ceria (F<sub>2g</sub>) y tres bandas más débiles a 258, 600 y 1167 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las señales 2TA, D y 2LO, respectivamente [70]. Las bandas características de RuO<sub>2</sub> se han identificado a 500, 615 y 684 cm<sup>-1</sup> y se atribuyen a los modos E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> y B<sub>2g</sub>, respectivamente [71,72]. El espectro de NiO presenta una banda

ancha a  $506\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro a  $425\text{ cm}^{-1}$  y una banda débil a  $1050\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se adscriben a los modos TO y LO-*one phonon* y LO-*two phonon*, respectivamente [73].

A excepción de las muestras de referencia NiO y RuO<sub>2</sub>, la intensidad de los espectros se ha normalizado a la de la banda F<sub>2g</sub> de la ceria. Las bandas F<sub>2g</sub> de todos los catalizadores aparecen desplazadas al rojo y más anchas con respecto a las de Ce-A-500 (Figura 5.24C), lo que se atribuye a una distorsión de la red de la ceria debido a la formación de enlaces Ni-Ce-O y Ru-Ce-O, como consecuencia de un cambio en el tamaño de la celda de la ceria después de generarse el enlace con Ni<sup>2+</sup> y Ru<sup>4+</sup> [74-78], lo que a su vez es un indicio de la existencia de una fuerte interacción entre la ceria y los dos metales. Se puede descartar la posibilidad de una solución sólida entre la ceria y los metales porque no hay cambios significativos en el parámetro de red de la ceria determinados por XRD (Figura 5.25). La presencia de varias bandas en el rango de  $520\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman de los catalizadores (también en el rango de  $250\text{-}360\text{ cm}^{-1}$  para 2Ru-Ce-A-500) es un fuerte indicio de la presencia de defectos (Figura 5.24B). Esto es una indicación que existe un contacto íntimo entre el soporte de ceria y los metales [79].

Se han identificado diferentes bandas relacionadas con las vacantes de oxígeno extrínseco y las vacantes intrínsecas de tipo Frenkel en la ceria cuando se agrega un dopante [80,81]. Es posible observar en la Figura 5.24B que el espectro 5Ni-Ce-A-500 (G) es el que presenta las bandas más intensas relacionadas con defectos de oxígeno, mientras que la banda más pequeña detectada ha sido en el espectro de 2Ru-Ce-A-500 (H). Considerando que los espectros se han normalizado con respecto al pico F<sub>2g</sub> de la ceria, se puede concluir que la relación entre las bandas relacionadas con las vacantes de oxígeno y la banda relativa al modo F<sub>2g</sub> de la ceria es mayor en el caso de 5Ni-Ce-A-500, lo que indica una mayor presencia de defectos de oxígeno en su estructura en comparación con el resto de muestras analizadas [81], posiblemente relacionada con una interacción más fuerte entre Ni y la ceria respecto a Ru. En cuanto a las otras bandas detectadas en los espectros de 2Ru-Ce-A-500 y en las muestras bimetalicas alrededor de  $700$  y  $980\text{ cm}^{-1}$ , éstas se asignan al enlace Ru-Ce-O [46,82,83].

Una característica particular que aparece en los espectros Raman de los catalizadores bimetalicos es la existencia de una banda a ca.  $230\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda no puede atribuirse a ninguna especie de óxido de níquel o rutenio [46,82,83] y puede atribuirse a las vibraciones de Ce en un entorno de red de oxígenos distorsionado [84-86].

Confirmando los resultados obtenidos con espectroscopia Raman, no se han medido diferencias en el parámetro de red de CeO<sub>2</sub> tras la incorporación de níquel y rutenio en los perfiles XRD registrados sobre 10Ni2Ru-Ce-A-500 y 5Ni1Ru-Ce-A-500 (Figura 5.25). Además de los picos de ceria a ca.  $29$ ,  $33$ ,  $48$ ,  $56$ ,  $60$  y  $70^\circ$  [4], se han identificado picos de NiO a ca.  $37$ ,  $43$  y  $63^\circ$  [18], y en la muestra con el mayor contenido de metal, 10Ni2Ru-Ce-A-500, un pequeño pico a ca.  $35^\circ$  correspondiente a RuO<sub>2</sub> [87]. La ausencia de los picos relativos al óxido de rutenio indica una alta dispersión del metal y partículas de dimensiones reducidas, como se ha determinado por HRTEM (Figura 5.26). Utilizando la fórmula de Debye-Scherrer se ha estimado un tamaño medio de cristalito de CeO<sub>2</sub> similar en las tres muestras,  $12\text{-}13\text{ nm}$ .

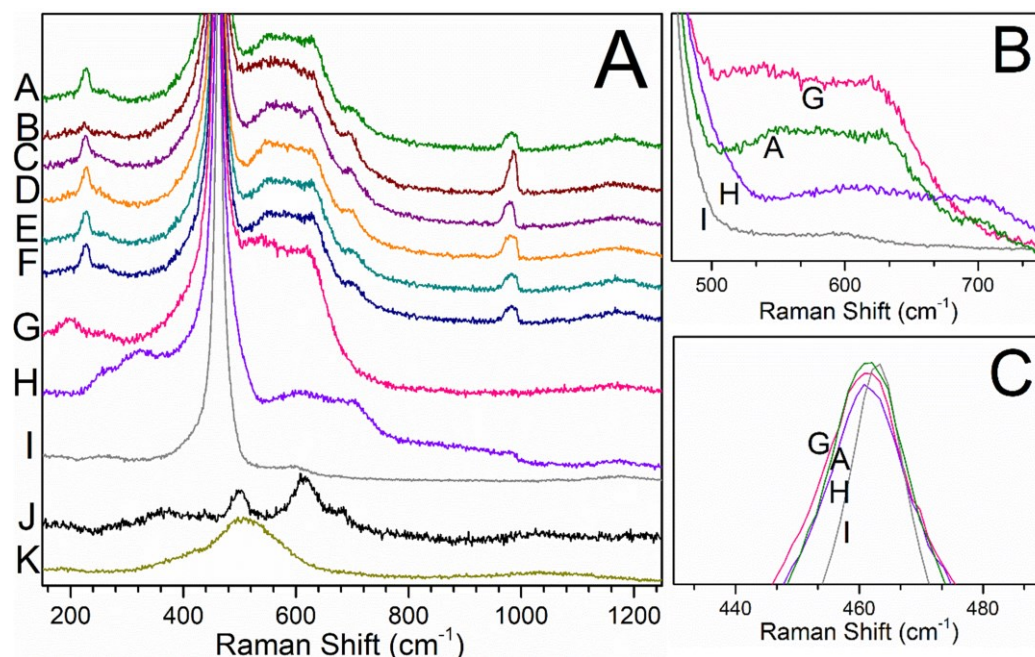


Figura 5.24 (A) Espectros Raman de A) 10Ni2Ru-Ce-A-500, B) 5Ni1Ru-Ce-A-500, C) 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, D) 1.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, E) 2.0Ni0.4Ru-Ce-A-500, F) 2.5Ni0.3Ru-Ce-A-500, G) 5Ni-Ce-A-500, H) 2Ru-Ce-A-500, I) Ce-A-500, J) RuO<sub>2</sub>, K) NiO y detalles de los espectros A - G - H - I solapados (imágenes B y C).

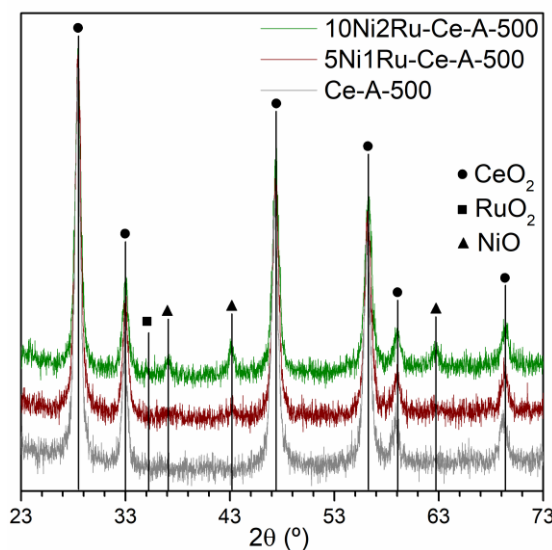


Figura 5.25 Perfiles XRD de las muestras de 10Ni2Ru-Ce-A-500, 5Ni1Ru-Ce-A-500 y Ce-A-500.

El análisis HRTEM del catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 (Figura 5.26) ha permitido estudiar la microestructura de los catalizadores bimetalicos. Los cristalitas de CeO<sub>2</sub> son poliédricos y las caras cristalográficas expuestas a 3.12 y 2.71 Å corresponden a los planos (111) y (200), respectivamente. En la Figura 5.26B, el níquel y el rutenio se identifican por la presencia de señales a 2.09 y 2.21 Å en la imagen de la Transformada de Fourier (FT), que corresponden a los planos cristalográficos (200) de NiO y RuO<sub>2</sub>, respectivamente. El tamaño medio de partícula del NiO es de aproximadamente 5-6 nm y la del RuO<sub>2</sub> de 3-4 nm. Es importante señalar que los espectros EDX (Figura 5.26C) registrados en diferentes partes de la muestra indican, en todos los casos, la presencia simultánea de Ni y Ru, lo cual es una indicación adicional de la existencia de un contacto estrecho entre los dos metales en los catalizadores bimetalicos.

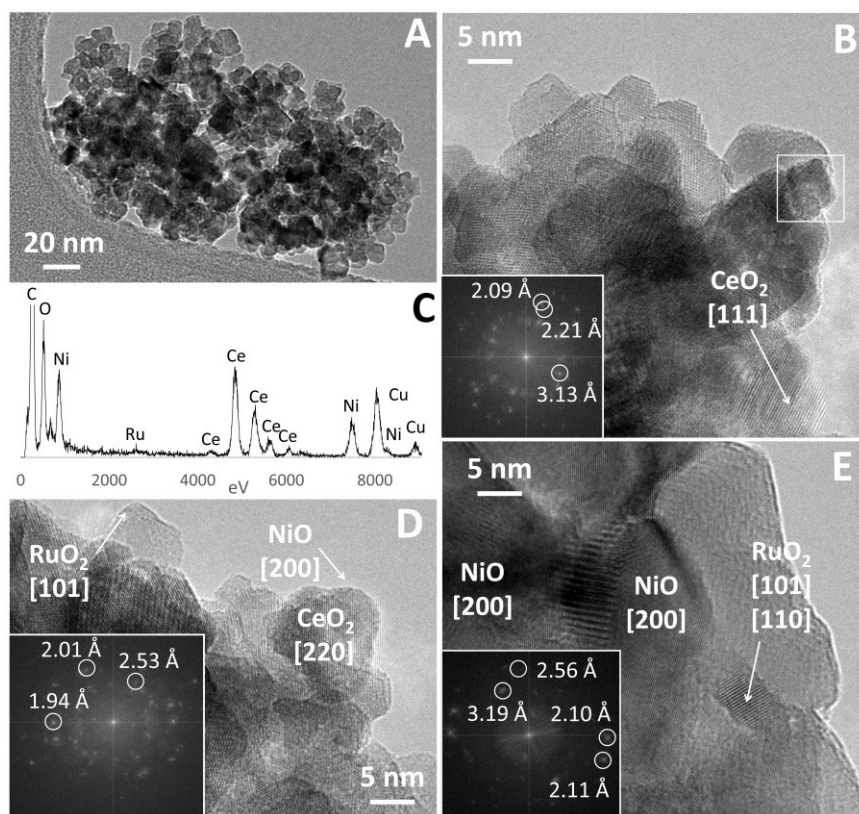


Figura 5.26 Imágenes HRTEM y EDX de 5Ni1Ru-Ce-A-500.

La interacción íntima entre el soporte de ceria y los metales también fue corroborada por mediciones de TPR (Figura 5.27). El perfil del soporte Ce-A-500 (espectro I) presenta dos picos: el de alrededor de 750 °C corresponde a la reducción de la ceria *bulk* y el pico a 500 °C se atribuye a la reducción de la ceria superficial [39,40]. Estos dos picos están presentes en todas las muestras analizadas; el pico relacionado con la reducción de ceria *bulk* se presenta a la misma temperatura, mientras que el pico relativo a la reducción de la ceria superficial se desplaza a temperaturas más bajas (entre 300 y 400 °C) debido al efecto de *spillover* de hidrógeno por la presencia de los metales Ni y Ru [41,42]. La muestra de 5Ni-Ce-A-500 (espectro G) presenta una señal intensa a 280 °C con un hombro a 217 °C, que se sobrepone al pico correspondiente a la reducción de la ceria superficial. Estos dos picos se asignan a la reducción de las especies de NiO presentes en la superficie. Un pico menos intenso a alrededor de 587 °C se atribuye a la reducción del enlace Ni-O-Ce [34,45]. En cuanto al espectro 2Ru-Ce-A-500 (H), aparece una sola señal a 83 °C y se atribuye a la reducción de RuO<sub>2</sub> [46].

Además de las señales relacionadas con la ceria, el catalizador 10Ni2Ru-Ce-A-500 (espectro A) presenta varias señales a temperaturas bajas, que se atribuyen a la reducción de RuO<sub>2</sub> (señal a 84 y 100 °C) y NiO (señales entre 200 y 340 °C) con diferentes interacciones con el soporte. El pico a 143 °C se atribuye a la co-reducción de NiO y RuO<sub>2</sub> presentes en la superficie del soporte [88]. El catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 (espectro B) presenta un perfil TPR similar al perfil A, con un pico a baja temperatura atribuido a la reducción de RuO<sub>2</sub> (señal a 96 °C) y picos relativos a la reducción de NiO (señales entre 180 y 350 °C). Los otros catalizadores bimetalicos (espectros C-F) presentan un pico simple o ligeramente dividido entre 80 y 95 °C, que se ha asignado a la co-reducción de los



óxidos de Ni y Ru. El hecho de que sólo esté presente una señal a temperatura baja relacionado con la reducción de NiO y RuO<sub>2</sub> indica una fuerte interacción entre ambos metales en las muestras bimetálicas preparadas [33,38,88-91], lo que se relaciona con el óptimo rendimiento catalítico de los catalizadores bimetálicos. Los espectros D y E presentan también bandas de reducción a 250 y 630 °C, atribuidas a la reducción de Ru-Ce-O [46] y Ni-Ce-O en la capa superficial; la segunda es visible también en el perfil del catalizador monometálico 5Ni-Ce-A-500. Las muestras bimetálicas exhiben picos de reducción del níquel a temperaturas más bajas que la muestra monometálica, lo que está de acuerdo con que el rutenio puede facilitar la reducción de NiO debido al efecto de *spillover* de hidrógeno [33].

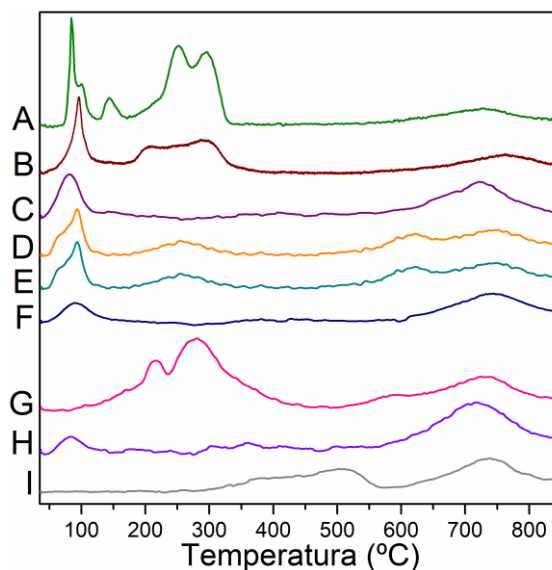


Figura 5.27 Perfiles TPR de A) 10Ni2Ru-Ce-A-500, B) 5Ni1Ru-Ce-A-500, C) 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, D) 1.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, E) 2.0Ni0.4Ru-Ce-A-500, F) 2.5Ni0.3Ru-Ce-A-500, G) 5Ni-Ce-A-500, H) 2Ru-Ce-A-500, I) Ce-A-500.

Se ha estudiado la composición superficial del catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 por XPS (Figura 5.28), obteniéndose unas las relaciones atómicas superficiales Ni/Ce y Ru/Ce de 0.7 y 0.1, respectivamente, lo que corresponde a una relación atómica superficial Ni/Ru de 7, un valor que es claramente inferior a la relación nominal Ni/Ru determinada por ICP-MS (Ni/Ru = 7.2 en base de peso o Ni/Ru = 12.4 en base atómica, Tabla 5.4). Esto está de acuerdo con los resultados de HRTEM, donde las partículas de RuO<sub>2</sub> tienen un tamaño más pequeño que las de NiO y, por lo tanto, contribuyen más a la señal XPS. La deconvolución de la señal Ce 3d indica que aproximadamente el 18 % de la ceria corresponde a Ce<sup>3+</sup>. La señal de Ni 2p<sub>3/2</sub> (Figura 5.28A) muestra bandas a 854.3 y 855.9 eV, correspondientes a las especies Ni<sup>2+</sup> (96.6 %) y Ni<sup>3+</sup> (3.4 %), respectivamente, así como sus líneas satélite a energías de enlace más altas. La deconvolución de la señal Ru 3p<sub>3/2</sub> (Figura 5.28B) muestra bandas a 460.9 y 462.8 eV, que se atribuyen a Ru metálico (25.4 %) y Ru<sup>4+</sup> (74.6 %), respectivamente, así como a una línea satélite con mayor energía de enlace. La presencia de rutenio metálico en el catalizador bimetálico puede explicarse por la descomposición de RuO<sub>2</sub> a Ru<sup>0</sup> tras la calcinación a 450 °C, como se reporta en la literatura [92].

Al comparar estos resultados con los obtenidos en el análisis XPS de los catalizadores monometálicos (Figura 5.19 y Figura 5.22) se nota que, en el catalizador bimetálico, el Ni y el Ru están presentes en un estado mucho más reducido (la cantidad de Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup> en el catalizador monometálico es de 75.8 y 24.2%, respectivamente). De nuevo, esto puede

interpretarse como resultado de una fuerte interacción entre el Ni y el Ru en el catalizador bimetalico.

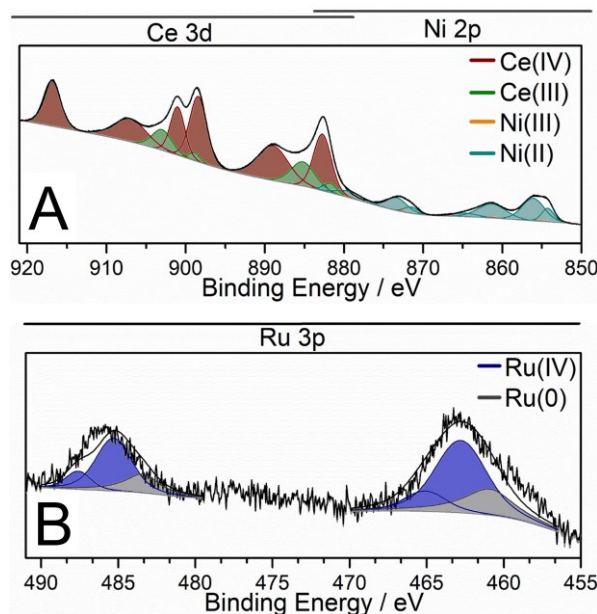


Figura 5.28 Espectros XPS de (A) Ce 3d, Ni 2p y (B) Ru 3p de 5Ni1Ru-Ce-A-500.

### 5.2.3 COMPARACIÓN DE LAS FASES ACTIVAS

Comparando los resultados de actividad catalítica obtenidos utilizando Ru y Ni se ha podido determinar que el rutenio es mucho más activo que el níquel (Figura 5.16A). El rendimiento superior de los catalizadores basados en Ru respecto a los basados en Ni en la descomposición del amoníaco para producir hidrógeno ha sido largamente descrito en la literatura [93]. Considerando los valores de actividad específica TOF, el rendimiento catalítico obtenido con el catalizador de Ru soportado sobre ceria (Ce-np) con relación a la WHSV utilizada es de los más altos reportados a 400 °C hasta el momento (Figura 5.16B).

A partir de la dinámica de la reacción (Figura 5.17) se ha podido observar que el catalizador de Ni soportado sobre ceria nanopolicristalina se activa progresivamente a la temperatura de 450 °C, mientras que el catalizador de Ru soportado sobre el mismo óxido presenta una conversión constante en todas las temperaturas ensayadas. Esto se ha demostrado que está relacionado con los sitios activos de los dos metales, analizados con XPS *in situ*. Los espectros registrados sobre las muestras de Ni (Figura 5.19) y Ru (Figura 5.22) soportados sobre ceria nanopolicristalina durante la reacción de descomposición a 350, 450 y 550 °C indican que las especies activas para ambos metales son la forma reducida, en particular la forma metálica Ni<sup>0</sup> y Ru<sup>0</sup>; a medida que esta se va formando aumenta la conversión de amoníaco (Tabla 5.3). En el caso del catalizador de Ni, este se encuentra en su estado completamente oxidado después de su síntesis y calcinación, y parcialmente reducido cuando sometido a una corriente de H<sub>2</sub> y 300 °C. Cuando la reacción de descomposición se lleva a cabo a la temperatura de 350 °C, el catalizador vuelve a oxidarse completamente, y se atribuye a esto la baja actividad presentada a esta temperatura (Figura 5.20). Cuando la reacción se lleva a cabo a 450 °C el catalizador vuelve a reducirse, y la cantidad de Ni metálico aumenta a medida que aumenta la temperatura. En el caso del catalizador de Ru se ha observado un comportamiento diferente: el metal se encuentra en su forma reducida en todos los ensayos, y la cantidad



de fase reducida respecto a la oxidada aumenta a medida que aumenta la temperatura. Este resultado está de acuerdo con el perfil obtenido con TPR (Figura 5.12), donde el catalizador de Ni no se reduce hasta una temperatura de 450 °C, mientras que el catalizador de Ru se reduce a temperaturas inferiores a 200 °C. Observando la relación Ni/Ce se ha podido ver también que las partículas de Ni sinterizan tras la reducción; este comportamiento se puede observar también en los espectros XRD (Figura 5.18), donde el pico de Ni metálico es más estrecho e intenso respecto al pico del Ni oxidado. En cuando a los perfiles obtenidos con Ru-Ce-np, no se han detectado picos relativos a Ru metálico después de la reducción del catalizador, lo que indica una buena dispersión del metal, confirmada por HAADF-STEM (Figura 5.39, Sección 5.4).

En cuanto a la fase activa bimetálica, solo el catalizador compuesto por 10 wt. % Ni y 2 wt. % Ru ha presentado buenos niveles de conversión respecto a los correspondientes catalizadores monometálicos, aunque inferiores a los obtenidos con 2Ru-Ce-np, independientemente del orden de impregnación de los metales (Figura 5.23B). Utilizando un catalizador con la mitad de contenido de metal (5 wt. % Ni y 1 wt. % Ru) se ha obtenido una conversión muy similar al catalizador 10Ni2Ru-Ce-np, indicando que una carga excesiva de metales genera una baja dispersión de los metales en la superficie.

La conversión de amoníaco ha demostrado variar notablemente con la carga de metales Ni y Ru (Tabla 5.4). El aumento de conversión de amoníaco no ha mostrado ser progresivo con el aumento de contenido de metales, y la conversión más alta se ha obtenido con el catalizador con un contenido de 2.5 wt. % de Ni y 0.5 wt. % de Ru. Por un lado, existe una tendencia positiva entre la dispersión total del metal (Ni + Ru) y los valores de TOF; por otro lado, la dispersión del metal disminuye notablemente con la carga total del metal (Figura 5.29A). Estas dos observaciones revelan que la dispersión del metal se ve fuertemente afectada por la carga de metal, lo que, a su vez, tiene una influencia directa sobre la actividad catalítica. Es probable que esto sea una consecuencia directa del tamaño de las partículas metálicas, es decir, el número de átomos metálicos expuestos en la superficie [76,94]. Otra tendencia interesante es la que presentan la relación entre los metales y la actividad catalítica. La Figura 5.29B muestra la relación entre Ru/(Ru + Ni) calculado como % en peso y los valores de TOF. Se observa que cuanto mayor es el contenido de Ru/(Ru + Ni), mayor es la actividad catalítica. Sin embargo, los valores de TOF no siguen una tendencia directamente relacionada con el contenido de Ru del catalizador, ya que un aumento del contenido de metal conduce a una peor dispersión. Se puede concluir que el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 presenta el mejor compromiso entre la carga de Ru, la relación de metal Ni/Ru y la dispersión.

Los buenos resultados catalíticos obtenidos con el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 se atribuyen a un contacto íntimo entre el soporte de ceria y los dos metales, y entre los metales mismos, determinado por la caracterización llevada a cabo. En particular, a través de espectroscopia Raman se han podido detectar diferentes bandas atribuibles a la generación de defectos en la estructura de la ceria consecuente a la introducción de Ni y Ru, y un desplazamiento hacia el rojo de la banda  $F_{2g}$  de ceria debido al enlace generado con  $Ni^{2+}$  y  $Ru^{4+}$  (Figura 5.24). Los perfiles XRD (Figura 5.25) han confirmado la buena dispersión de los metales sobre la ceria. Los resultados de HRTEM (Figura 5.26) revelan la presencia simultánea de Ni y Ru, lo cual es una indicación adicional de un estrecho contacto entre los dos metales en los catalizadores bimetálicos, también confirmada por

los resultados obtenidos con TPR (Figura 5.27) y con XPS (Figura 5.28), donde se ha determinado que los metales en el catalizador bimetálico están en una forma más reducida respecto a los catalizadores monometálicos compuestos sólo por Ru y Ni.

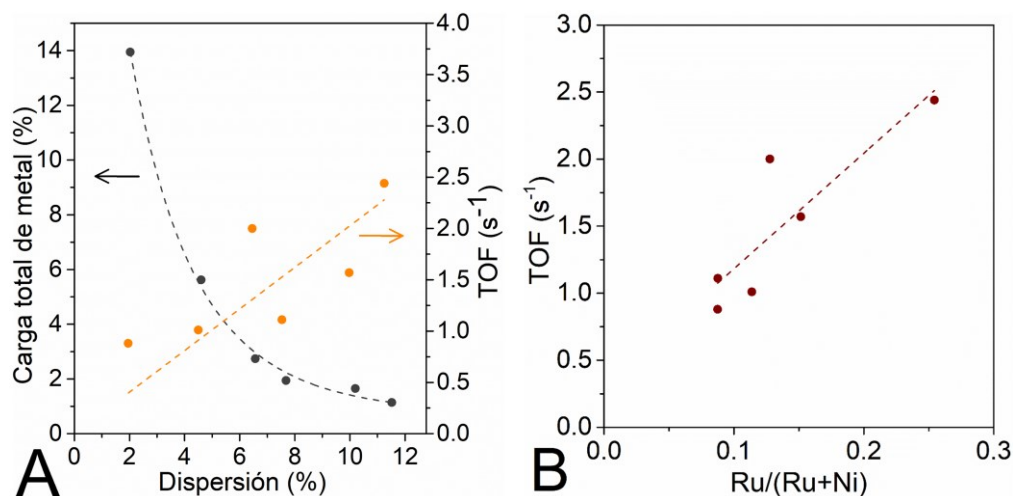


Figura 5.29 (A) Correlación entre el contenido total de metales, los valores de  $TOF_{H_2}$  y la dispersión del metal. (B) Correlación entre los valores de  $TOF_{H_2}$  y  $Ru/(Ru + Ni)$  (% en peso). GHSV de  $3660\text{ h}^{-1}$ ,  $0.1\text{ g}$  de catalizador,  $F/W$  de  $15\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ,  $Ar:NH_3=1.2:1$ ,  $1\text{ atm}$ .

### 5.3 EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

Para evaluar el efecto del método de preparación y el efecto del precursor metálico sobre la actividad del catalizador se ha elegido estudiar el catalizador Ni/CeO<sub>2</sub> y prepararlo por impregnación húmeda a sequedad incipiente (*incipient wetness impregnation*, IWI) con distintos precursores de Ni y mediante un proceso mecanoquímico con una frecuencia de oscilación de 30 Hz durante 10 minutos (*ball milling*, BM). Antes de estudiar la influencia del método de preparación sobre la actividad catalítica se ha determinado el efecto del contenido de Ni, utilizando como soporte nanopartículas de ceria (Ce-*np*). Se observa que aumentando el contenido de Ni desde 1 hasta 5 wt. % la conversión de amoníaco aumenta (Figura 5.30, resultados obtenidos a 400 y 450 °C), hasta llegar a una conversión máxima alrededor de 12 y de 40 % a 400 y 450 °C, respectivamente, que se mantiene constante al aumentar el contenido de Ni del catalizador hasta llegar a 15 wt. %.

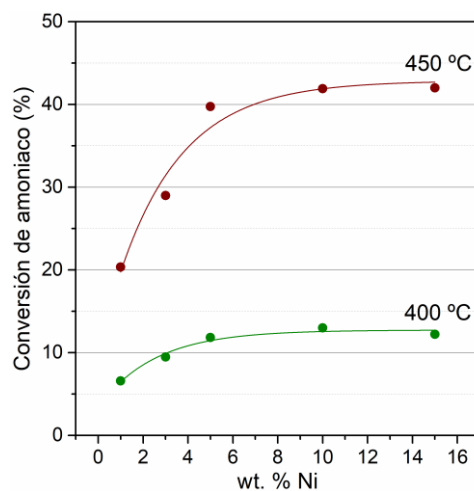


Figura 5.30 Variación de la conversión de amoníaco a 400 y 450 °C con el contenido de Ni (wt. %) utilizando como soporte Ce-*np*, GHSV= $3660\text{ h}^{-1}$ ,  $0.1\text{ g}$  de catalizador,  $F/W=15\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ,  $Ar:NH_3=1.2:1$ ,  $1\text{ atm}$ .

### 5.3.1 ENSAYOS CATALÍTICOS

En la Figura 5.31 se reportan los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores de Ni (5 wt. %) soportados sobre ceria policristalina calcinada a 500 °C (Ce-A-500) así como del soporte y del reactor vacío. El soporte no muestra actividad catalítica en la descomposición de amoníaco en tanto que la conversión de amoníaco es similar a la del blanco del reactor. Se han comparado dos diferentes precursores de Ni: acetato de níquel y nitrato de níquel (indicado como (N) en la nomenclatura de los catalizadores). Los resultados indican que no existe efecto del precursor de níquel, considerando el error experimental de  $\pm 5\%$  del método de detección de la composición del gas de salida. Por otro lado, variando el método de síntesis del catalizador se obtienen los mismos resultados, ya que la conversión es la misma en todas las temperaturas ensayadas al comparar los catalizadores preparados por IW y por BM. Se ha determinado también que la calcinación del catalizador después de la deposición del níquel en el soporte no conlleva una variación de los niveles de conversión obtenidos, aunque se puede ver que a temperaturas inferiores a 500 °C los catalizadores no calcinados (indicados con la terminación -SC) han demostrado una conversión ligeramente superior que los correspondientes catalizadores calcinados.

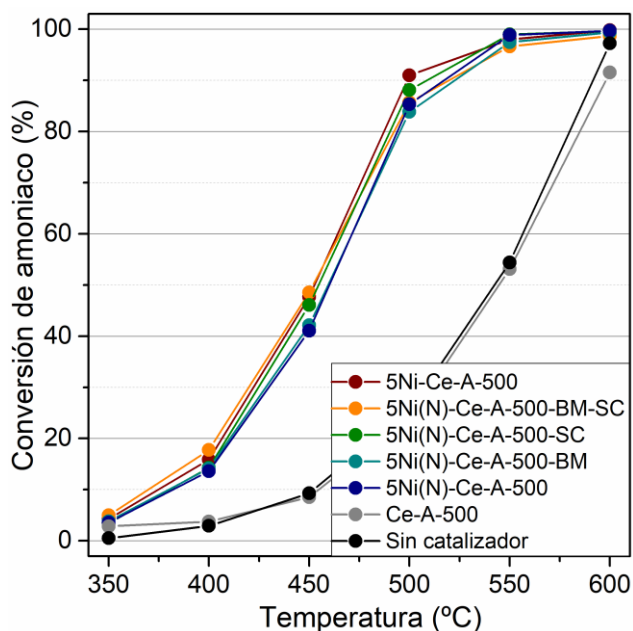


Figura 5.31 Conversión de amoníaco de catalizadores compuestos por Ni soportado sobre Ce-A-500 preparados variando el método de síntesis. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

### 5.3.2 CARACTERIZACIÓN

En la Figura 5.32 se muestran los espectros Raman de los catalizadores de Ni soportados sobre ceria preparados por IW y BM, sin calcinar y calcinados. Se reportan también los espectros de referencia obtenidos con el soporte (Ce-A-500) y con el óxido de níquel. Todos los espectros están dominados por la banda F<sub>2g</sub> del CeO<sub>2</sub> (~460 cm<sup>-1</sup>) [70]. Todos los espectros se han normalizado para tener la misma intensidad de la banda F<sub>2g</sub>. Como ya se ha discutido anteriormente (Sección 5.2.2), para ambos catalizadores calcinados (5Ni(N)-Ce-A-500-BM y 5Ni(N)-Ce-A-500) se ha observado la presencia de varias bandas en el rango de 500-650 cm<sup>-1</sup>, parcialmente solapadas a las bandas 1LO (~425 cm<sup>-1</sup>) y 1TO (~506

$\text{cm}^{-1}$ ) del NiO [73], asociadas tanto a la presencia de defectos intrínsecos del óxido de cerio ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) como defectos extrínsecos, lo que indica la existencia de un contacto íntimo entre el soporte de ceria y el níquel para ambas muestras. La cantidad de defectos inducidos por la presencia del metal son mayores en el caso del catalizador preparado por IWI respecto al catalizador preparado por BM, siendo que la relación entre la banda de defectos y la banda  $F_{2g}$  es mayor en la muestra preparada por IWI.

En todos los espectros se ha identificado también la banda débil relativa al modo 2LO de  $\text{CeO}_2$  a  $\sim 1167 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de los catalizadores no calcinados, se han identificado dos bandas adicionales alrededor de  $720 \text{ cm}^{-1}$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al grupo nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) [95]. La ausencia de estos picos en los espectros de ambas muestras calcinadas confirma la descomposición completa del precursor del nitrato de níquel en óxido de níquel, prevista también por el diagrama de la descomposición térmica del nitrato de níquel [96].

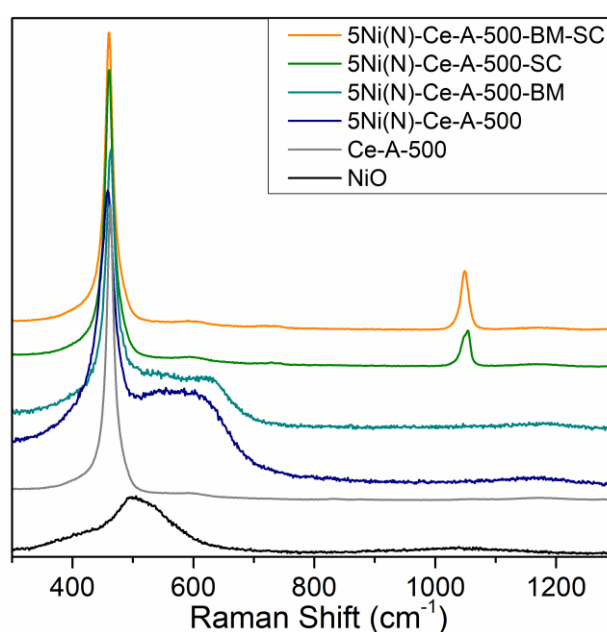


Figura 5.32 Espectros Raman de los catalizadores compuestos por Ni soportado sobre Ce-A-500 preparados variando el método de síntesis. Se incluyen también los espectros Raman de NiO y del soporte Ce-A-500.

En la Figura 5.33 se muestran los perfiles XRD. Los difractogramas muestran los picos característicos de la estructura cúbica de fluorita del  $\text{CeO}_2$  (aproximadamente a  $29, 33, 48, 56, 60$  y  $70^\circ$ ) [4]. En el catalizador preparado por BM y calcinado a  $450^\circ\text{C}$  ( $5\text{Ni(N)-Ce-A-500-BM}$ ) se han identificado los picos relativos al NiO a alrededor de  $37, 43$  y  $63^\circ$  [18], lo que sugiere que en este catalizador el níquel no está distribuido homogéneamente sobre la superficie del soporte.

El tamaño medio de cristalito de  $\text{CeO}_2$  se ha calculado a partir del plano de reflexión (111) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y en todos los casos es de 11-13 nm. El tamaño de los cristalitos del soporte no muestra ninguna variación después de la calcinación y no se ha observado ningún cambio significativo en el parámetro de red de la ceria respecto a la muestra sin metal, indicando que el Ni no se incorpora en la estructura de la ceria. En cuanto al óxido de níquel identificado en la muestra  $5\text{Ni(N)-Ce-A-500-BM}$ , el tamaño de cristalito es de 9 nm, medido utilizando el plano de reflexión (200) alrededor de  $43^\circ$ .

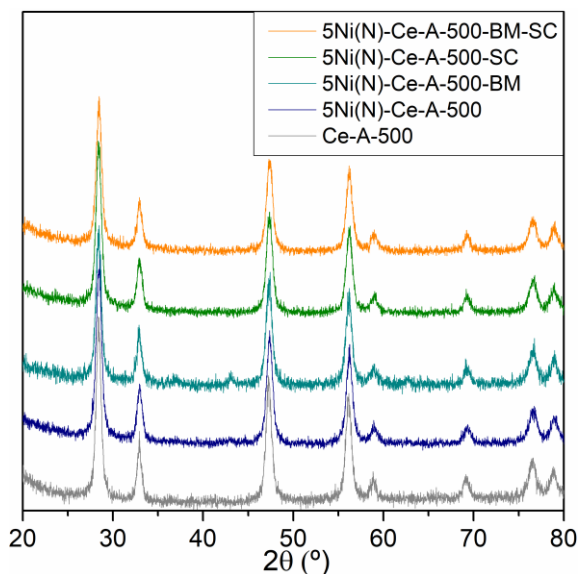


Figura 5.33 Perfiles XRD de las muestras de Ni soportado sobre Ce-A-500 preparados variando el método de síntesis. Se incluye por comparación el espectro del soporte Ce-A-500.

En la Figura 5.34 se muestran los perfiles TPR. Como se puede ver los perfiles de los catalizadores no calcinados, independientemente del método de preparación, presentan un pico muy intenso correspondiente a la reducción de nitrato de níquel a níquel metálico, alrededor de 259-268 °C [97,98]. Se ha detectado en ambas muestras a 740 °C el pico correspondiente a la reducción de la ceria *bulk*, presente también en el perfil obtenido con el soporte Ce-A-500. En cuanto a las muestras calcinadas (5Ni(N)-Ce-A-500-BM y 5Ni(N)-Ce-A-500), se ha podido detectar un primer pico a 230 °C atribuido a la reducción del níquel superficial y un segundo pico alrededor de 300 °C debido a la reducción del níquel *bulk* [99]. El pico relativo a la reducción de la ceria superficial probablemente está solapado con este segundo pico relativo a la reducción de NiO. En el espectro de 5Ni(N)-Ce-A-500 aparece otro pico relativo a la reducción del níquel fuertemente enlazado con la ceria a 550 °C, confirmando una interacción más fuerte entre metal y soporte en la muestra preparada por IWI respecto a la muestra preparada por BM.

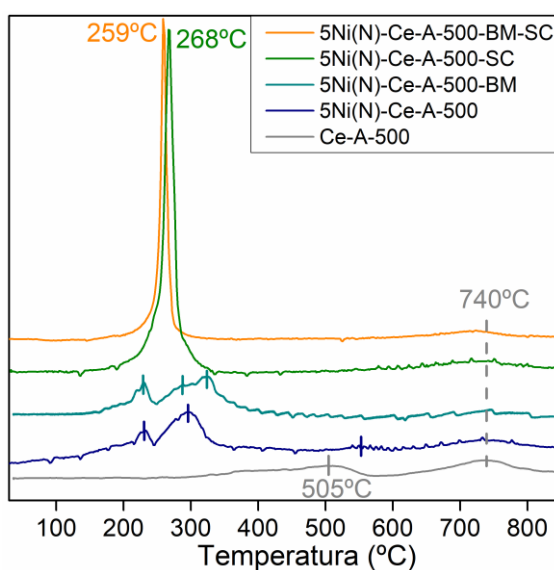


Figura 5.34 Perfiles TPR de las muestras de Ni soportado sobre Ce-A-500 preparadas variando el método de síntesis. Se incluye por comparación el perfil del soporte Ce-A-500.

Del análisis de los espectros XPS se observan diferencias interesantes entre las muestras preparadas con los dos métodos, IWI y BM. Los espectros se muestran en la Figura 5.35. Cuando el catalizador compuesto por 5 wt. % Ni soportado sobre ceria se prepara por IWI la relación superficial entre los elementos Ni y Ce es baja, tanto en el caso del catalizador sin calcinar (0.21) como calcinado (0.45). En cambio, en la muestra preparada por BM la relación Ni/Ce es notablemente superior (2.64 en la muestra no calcinada y 1.04 en la muestra calcinada). Esto demuestra que el níquel se encuentra extraordinariamente disperso en la superficie del catalizador en el caso de 5Ni(N)-Ce-A-500-BM-SC <sup>[100]</sup>.

Por otra parte, en las muestras no calcinadas se identifican picos relativos a Ni<sup>2+</sup> en entornos Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <sup>[101,102]</sup> y Ni(OH)<sub>2</sub> <sup>[103]</sup>. En las muestras calcinadas (450 °C) se identifica la presencia de óxido de Ni en sus dos formas NiO (Ni<sup>2+</sup>) y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ni<sup>3+</sup>), siendo el NiO la forma preponderante (88 % en 5Ni(N)-Ce-A-500 y 89 % en 5Ni(N)-Ce-A-500-BM). El soporte de óxido de cerio muestra un 67 y 76 % de Ce<sup>4+</sup> en las muestras preparada por IWI y BM, respectivamente. El hecho que la muestra preparada por IWI presente una mayor presencia de Ce<sup>3+</sup> está relacionada con la mayor cantidad de vacantes de oxígeno del soporte <sup>[104]</sup>, ya identificada por Raman (Figura 5.32). En las muestras no calcinadas la cantidad de Ce<sup>4+</sup> es mayor, 82 % en el caso de IWI y 86 % en el caso de la muestra preparada por BM. Esto sugiere que las vacantes de oxígeno se crean después que con la calcinación se generen enlaces Ni-Ce-O.

En los espectros de O 1s (Figura 5.36) la señal alrededor de 529 eV corresponde al oxígeno del enlace metal-oxígeno (O1) y la señal a 531.5 eV corresponde a defectos de oxígeno y especies de oxígeno adsorbidas en la superficie (O2) <sup>[100,104,105]</sup>. La cantidad de O2 respecto al total disminuye con la calcinación, y es mayor en el caso de las muestras preparadas por BM, lo que indica que con este método se genera una mayor presencia de especies que contienen oxígeno en la superficie del catalizador.



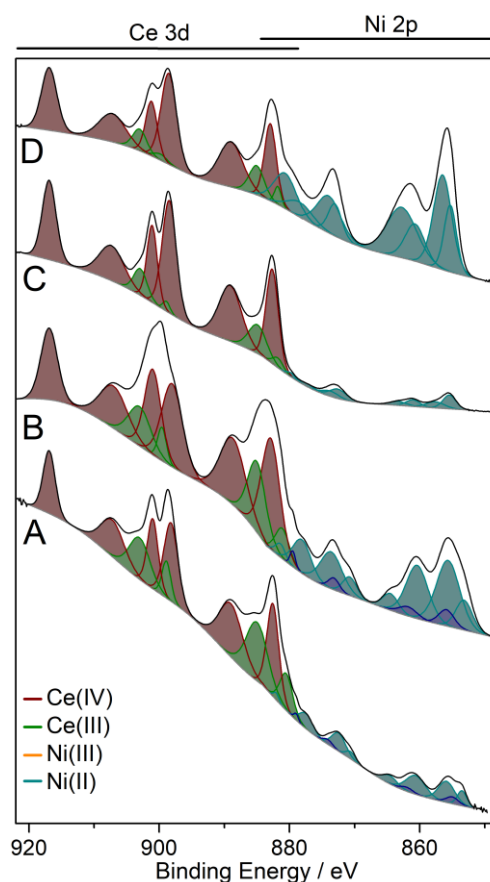


Figura 5.35 Espectros XPS de Ce 3d y Ni 2p de A) 5Ni(N)-Ce-A-500, B) 5Ni(N)-Ce-A-500-BM, C) 5Ni(N)-Ce-A-500-SC y D) 5Ni(N)-Ce-A-500-BM-SC.

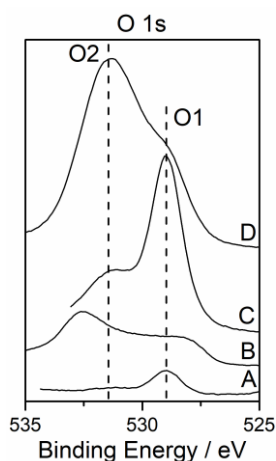


Figura 5.36 Espectros XPS de O 1s de A) 5Ni(N)-Ce-A-500, B) 5Ni(N)-Ce-A-500-BM, C) 5Ni(N)-Ce-A-500-SC y D) 5Ni(N)-Ce-A-500-BM-SC.

### 5.3.3 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los resultados catalíticos indican que los catalizadores preparados por IWI y por BM presentan una actividad catalítica similar en la descomposición del amoníaco, y que cuando los catalizadores se someten a una calcinación esta actividad es ligeramente inferior a cuando se utilizan directamente. La técnica de BM es interesante por su rapidez, simplicidad y ausencia de disolventes. Sin embargo, la caracterización realizada indica que la interacción metal-soporte es distinta en los dos métodos de preparación.

## 5.4 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

Para estudiar la robustez de los catalizadores se han realizado pruebas de estabilidad a largo plazo (100 h) con las muestras 2Ru-Ce-np, 10Ni-Ce-np, 2Ru-Al-H-500 y 10Ni-Al-H-500 a 450 °C (Figura 5.37). Es notable la alta estabilidad de todos los catalizadores de Ni en términos de conversión de amoníaco después de 100 h; de hecho, el catalizador 10Ni-Al-H-500 se activa progresivamente con el tiempo y el catalizador 10Ni-Ce-np permanece casi inalterado (-1 % de desactivación en 100 h). Por el contrario, en las mismas condiciones de reacción, las muestras de Ru se desactivan. En particular, la muestra 2Ru-Al-H-500 se desactiva de manera drástica (-13 % de conversión de amoníaco después de 85 h) y su rendimiento se ve superado por la muestra 10Ni-Ce-np. Es interesante notar que el uso de la ceria como soporte resulta en un aumento importante de la estabilidad del Ru en comparación con la muestra análoga soportada sobre alúmina (2Ru-Al-H-500). El catalizador 2Ru-Ce-np también se desactiva, pero en menor medida (-5 % de conversión de amoníaco).

El estudio XPS *in situ* discutido en la Sección 5.2.1 con el catalizador 2Ru-Ce-np ha revelado claramente que la relación Ru/Ce disminuye con el tiempo (de Ru/Ce 0.5 a 0.2, Tabla 5.3), lo que significa que la desactivación probablemente está causada por la pérdida progresiva de superficie accesible de Ru. Al final de las pruebas de estabilidad las muestras se han analizado de nuevo por XPS. Los espectros de Ce 3d, Ni 2p y Ru 3d se muestran en la Figura 5.38. Después de la prueba de estabilidad, la relación Ru/Ce en 2Ru-Ce-np es de 0.05, mientras que en la muestra recién preparada este valor es 0.38 (Tabla 5.3, Sección 5.2.1), lo que confirma una pérdida severa de Ru expuesto. En cuanto al catalizador 2Ru-Al-H-500, los espectros XPS muestran una reducción menor de la relación Ru/Al después de la reacción, probablemente debido a una sinterización de las partículas de alúmina. Los catalizadores de níquel también han mostrado una reducción en la relación Ni/Ce y Ni/Al de casi el 50 % del valor inicial, siendo los catalizadores muy estables en la reacción de descomposición del amoníaco.

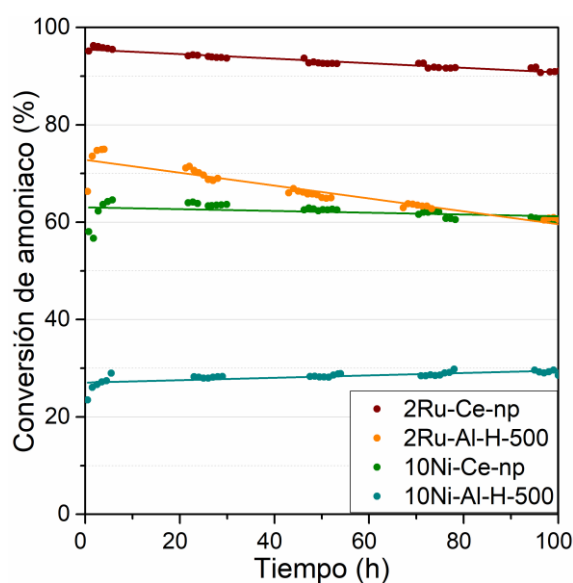


Figura 5.37 Ensayo de estabilidad de catalizadores de Ru y Ni soportados sobre ceria nanopolicristalina y alúmina. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

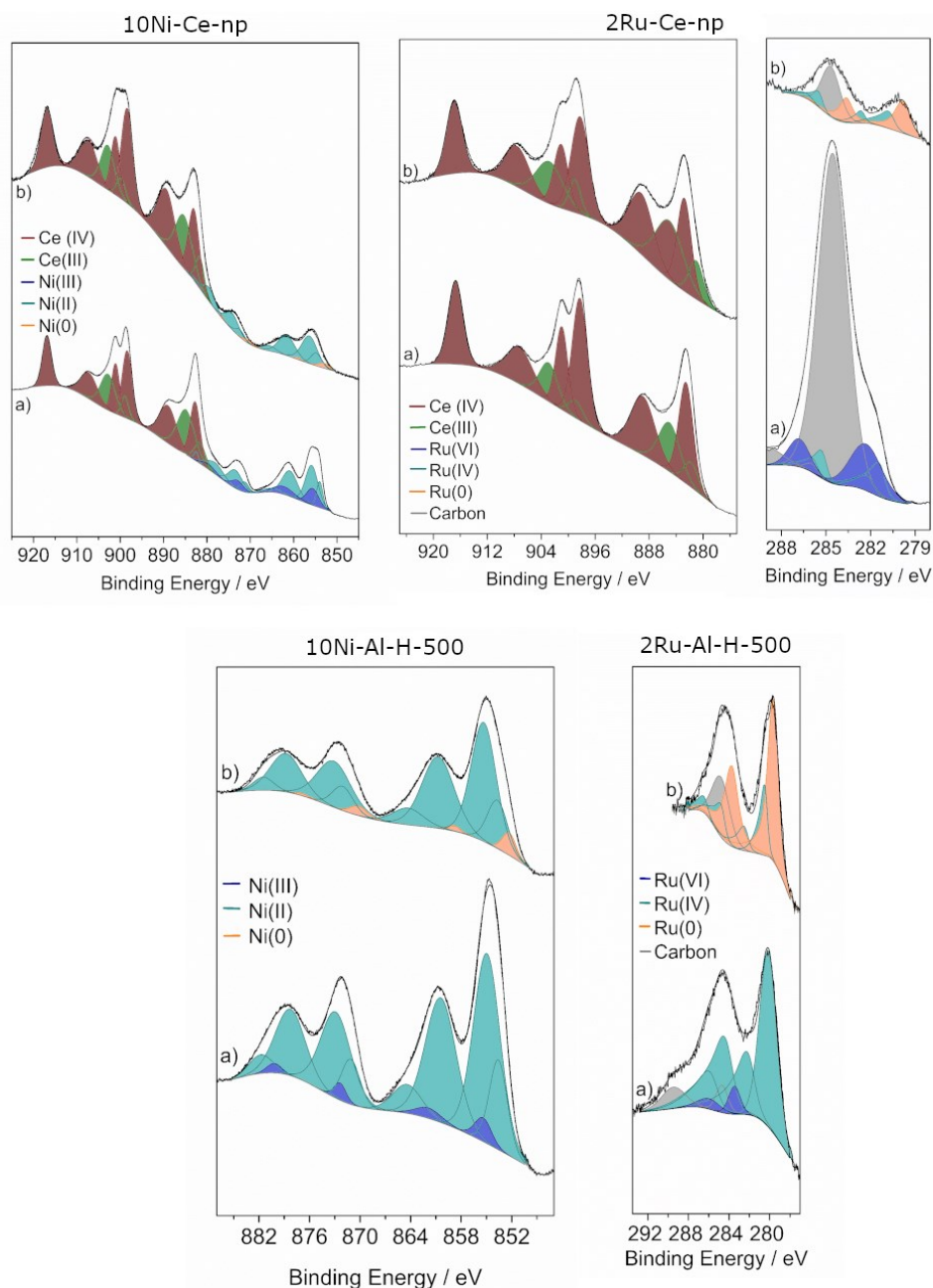


Figura 5.38 Espectros XPS de Ce 3d, Ni 2p y Ru 3d registrados a) antes y b) después de las pruebas de estabilidad.

Para confirmar la pérdida de Ru expuesto, los catalizadores han sido estudiados por HAADF-STEM antes y después de la prueba de estabilidad (Figura 5.39 y Figura 5.40). El tamaño medio de las partículas de Ni y Ru en los diferentes catalizadores, calculado a partir de las imágenes de HAADF-STEM, se recogen en la Figura 5.39 junto con los histogramas de tamaño de partícula. El soporte de alúmina está constituido por plaquetas de 50-400 nm a lo largo de su plano basal (de acuerdo con los resultados de SEM, Sección 5.1.2), y con un grosor de aproximadamente 20 nm (ver flecha en la Figura 5.39). A gran aumento también se observa la alta porosidad del soporte de alúmina a nivel nanométrico, lo que explica la alta superficie BET medida ( $231 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Las partículas de rutenio de aproximadamente 8 nm de diámetro están muy bien distribuidas sobre el soporte de alúmina en 2Ru-Al-H-500 (Figura 5.39, 2Ru-Al-H-500, círculos rojos). Las partículas de níquel de aproximadamente 3.3 nm de diámetro también están muy dispersas sobre el

soporte de alúmina en 10Ni-Al-H-500 (Figura 5.39, 10Ni-Al-H-500, círculos verdes). El catalizador de Ru soportado sobre la ceria nanopolicristalina contiene nanopartículas de ceria con una morfología redonda de aproximadamente 4-10 nm de tamaño, de acuerdo con las observaciones SEM (Sección 5.1.2) y partículas de Ru de aproximadamente 7 nm (Figura 5.39, 2Ru-Ce-np, círculos rojos). En la muestra 10Ni-Ce-np, las partículas de Ni muestran un diámetro de aproximadamente 5 nm (Figura 4, 10Ni-Ce-np, círculos verdes). En ambos casos, los análisis EDX revelan que los metales están muy bien dispersos sobre el soporte de ceria.

El tamaño de partícula de Ru en el catalizador de 2Ru-Al-H-500 después de la prueba de estabilidad es de aproximadamente 40 nm, mucho mayor que el tamaño de partícula de Ru en la muestra fresca (aproximadamente 8 nm, Figura 5.39). Por tanto, la sinterización de Ru explica la desactivación progresiva de 2Ru-Al-H-500. En contraste, el tamaño de partícula de Ru en el catalizador de 2Ru-Ce-np después de la prueba de estabilidad es de aproximadamente 6 nm, que es muy similar al tamaño de partícula de Ru en la muestra fresca (7 nm, Figura 5.39). Por lo tanto, teniendo en cuenta la disminución del tamaño de partícula determinada por STEM y la disminución de la relación atómica superficial Ru/Ce determinada por XPS, la desactivación de 2Ru-Ce-np se atribuye a una volatilización progresiva de Ru. El tamaño de partícula de Ni en la muestra 10Ni-Al-H-500 después de la prueba de estabilidad es de aproximadamente 7 nm (Figura 5.40), que es mayor que el de la muestra recién preparada (3.3 nm, Figura 5.39), mientras que el tamaño de partícula de Ni en el catalizador 10Ni-Ce-np se conservó aproximadamente a 5 nm después de la prueba de estabilidad.

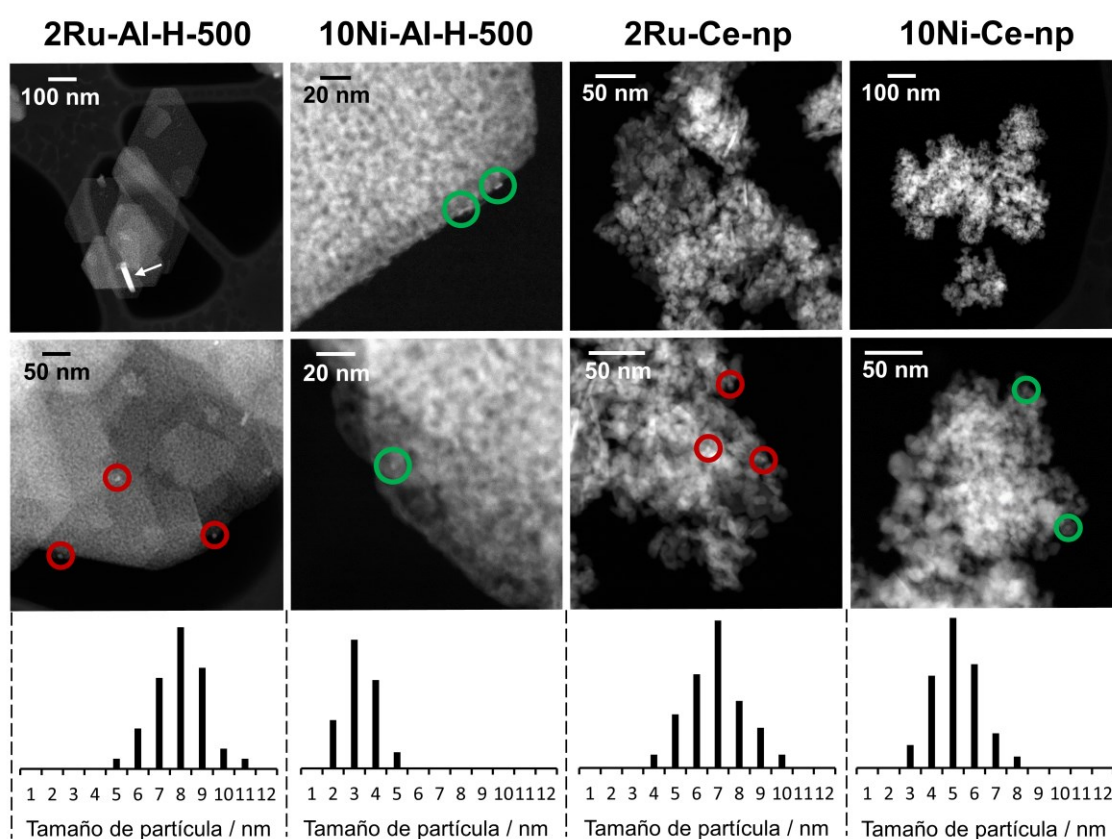


Figura 5.39 Imágenes HAADF-STEM e histogramas de tamaño de partícula de Ru y Ni antes de la prueba de estabilidad.

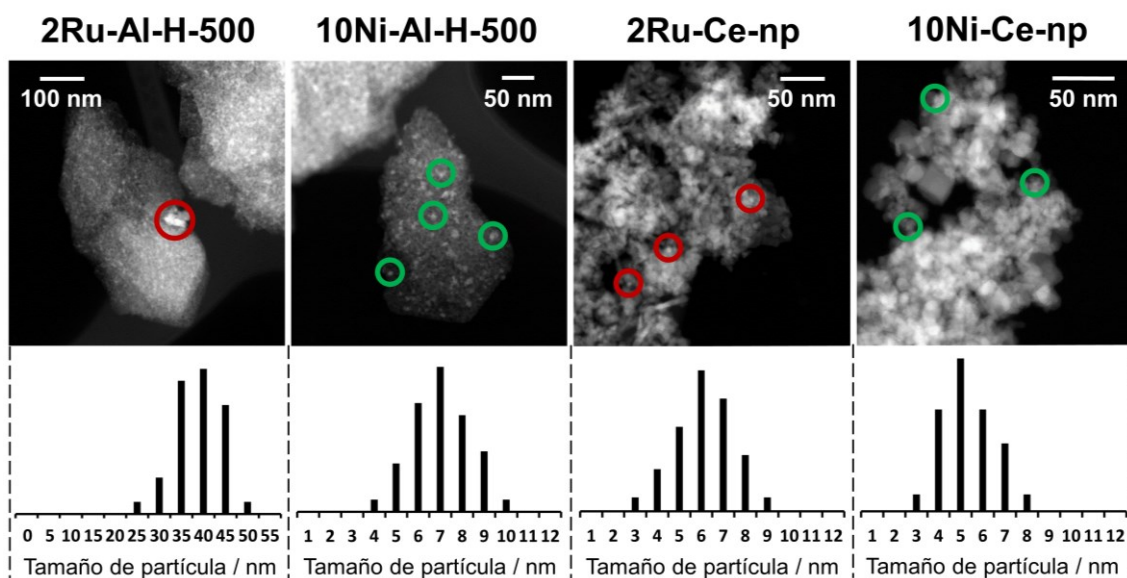


Figura 5.40 Imágenes HAADF-STEM e histogramas de tamaño de partícula de Ru y Ni después de la prueba de estabilidad.

Se han realizado pruebas de estabilidad durante 100 h a 450 °C también con los catalizadores 10Ni2Ru-Ce-A-500, 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 (Figura 5.41A). Los resultados obtenidos con 10Ni-Ce-np y 2Ru-Ce-np en las mismas condiciones de reacción se han incluido en la Figura 5.41A con fines comparativos (líneas discontinuas). A diferencia de los catalizadores monometálicos, merece destacar la buena estabilidad que presentan las muestras bimetálicas tras 100 h de funcionamiento. En particular, el catalizador 5Ni1Ru-A-500 es el más estable, presentando una conversión de amoníaco constante, mientras que el catalizador 10Ni2Ru-A-500 muestra una desactivación progresiva pero insignificante (-1 % de conversión de amoníaco). El catalizador 2.5Ni0.5Ru-A-500 presenta una conversión inicial más alta, pero se desactiva más rápido que las otras dos muestras (2 % de disminución de conversión de amoníaco en 100 h).

Para una evaluación adicional de la robustez de las muestras bimetálicas en condiciones de operación realistas, los catalizadores 2.5Ni0.5Ru-A-500 y 5Ni1Ru-A-500 se han probado en 10 ciclos de temperatura consecutivos de 350 a 550 °C (cada ciclo con una duración de 2.5 h) bajo un flujo continuo de 50 mL min<sup>-1</sup> de amoníaco puro (Figura 5.41B). Durante los primeros ciclos, hay una ligera mejora de la actividad catalítica a bajas temperaturas (350-400 °C) debido a la reducción de la fase metálica durante la reacción a altas temperaturas. A partir del tercer ciclo los catalizadores muestran una actividad catalítica perfectamente constante, lo que es una clara indicación de la robustez de los catalizadores bimetálicos Ni-Ru/CeO<sub>2</sub>, teniendo en cuenta que el caudal del reactivo está compuesto por amoníaco puro. El catalizador 2.5Ni0.5Ru-A-500, a pesar de tener una mayor conversión inicial, presenta los mismos valores de conversión de amoníaco que el catalizador 5Ni1Ru-A-500 a partir del segundo ciclo.



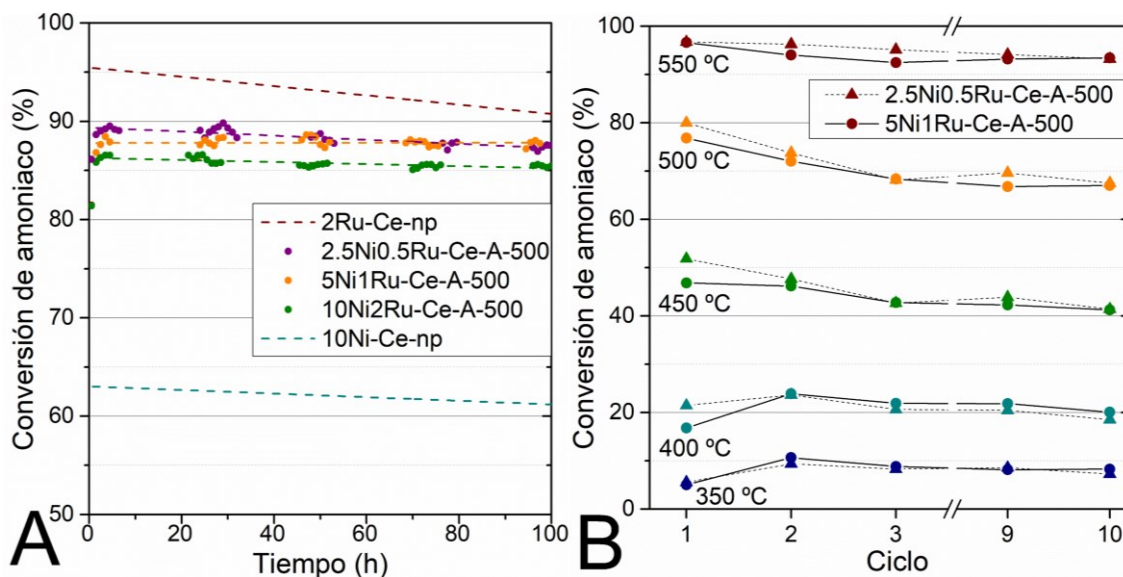


Figura 5.41 (A) Ensayo de estabilidad a 450 °C de los catalizadores de Ru-Ni soportados sobre ceria. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm. (B) Ensayos multiciclo de 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 usando NH<sub>3</sub> puro. GHSV=7320 h<sup>-1</sup> y F/W=30.0 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

En cuanto al método de preparación de los catalizadores, al comparar la estabilidad del catalizador de níquel soportado sobre ceria preparado por IWI con la misma composición preparada por BM (Figura 5.42) se puede observar que ambos catalizadores sin calcinar presentan una fuerte desactivación progresiva (8 % de desactivación en 100 h). En cambio, cuando se calcinan los catalizadores, ambos muestran una alta estabilidad (-2 % de conversión de amoniaco).

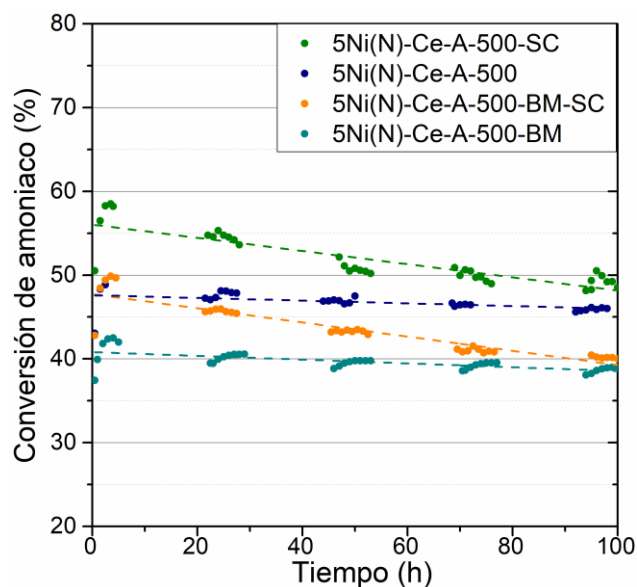


Figura 5.42 Ensayo de estabilidad de Ni soportado sobre ceria variando el método de preparación del catalizador. GHSV=3660 h<sup>-1</sup>, 0.1 g de catalizador, F/W=15 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

## 5.5 CONCLUSIONES

A través de los ensayos catalíticos se ha demostrado que CeO<sub>2</sub> es un mejor soporte que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o mezclas de ceria y alúmina o lantana, para la descomposición del amoniaco utilizando Ni y Ru como fase activa. Esto es debido a la interacción particular



entre los metales y la ceria determinada a través de las técnicas de caracterización utilizadas. Se ha determinado que la ceria preparada con atomizador y reactor hidrotermal es mejor soporte que las cerias preparadas por precipitación directa, y que la actividad catalítica se relaciona con la forma y el tamaño de la partícula del soporte; las partículas más pequeñas del soporte conllevan a una elevada superficie específica y una mayor dispersión del metal en la superficie del soporte.

Además de una interacción metal-soporte específica, también la distribución de los sitios ácidos ha mostrado jugar un papel importante sobre la actividad catalítica. En particular, se ha visto un aumento de la actividad catalítica al disminuir los sitios ácidos fuertes para todos los catalizadores.

Para determinar las fases activas para la descomposición del amoníaco se ha llevado a cabo un estudio de XPS *in situ* con los catalizadores de Ni y Ru soportados sobre nanopartículas de ceria, obteniendo que la forma activa es la fase metálica para ambos metales. En los catalizadores de Ni, a bajas temperaturas de reacción (inferiores a 450 °C) las nanopartículas de metal Ni se reoxidan y desactivan, mientras que a temperaturas superiores a 450 °C se mantienen en su estado reducido y los catalizadores se vuelven muy activos y estables. Al contrario, las partículas de Ru después del pretratamiento reductivo a 300 °C presentan una conversión estable en todas las temperaturas ensayadas.

De las diferentes fases activas bimetálicas soportadas sobre ceria, la que ha presentado la mejor actividad catalítica es Ni-Ru. Para determinar la carga metálica total y la relación relativa de Ni y Ru óptima que maximice la conversión de amoníaco se han ensayado varios catalizadores bimetálicos de Ni-Ru soportados sobre ceria con distintas cantidades de Ni y Ru. El mejor rendimiento catalítico se ha obtenido con catalizadores que contienen entre 3 y 6 % en peso de carga de metal con una relación Ni/Ru de aprox. 7 en peso. Se han obtenido valores de  $\text{TOF}_{\text{H}_2}$  superiores a  $2 \text{ s}^{-1}$  a 400 °C, que se encuentran entre los más altos reportados en la bibliografía para la descomposición de amoníaco en condiciones de reacción similares. Una caracterización detallada mediante espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, reducción térmica programada y quimisorción de  $\text{H}_2$  ha mostrado la existencia de un contacto íntimo entre Ni y Ru y entre los metales y el soporte de ceria. Esta interacción se considera la razón de la excelente actividad catalítica y estabilidad observadas.

Se ha analizado también el efecto del método de preparación sobre la conversión de amoníaco. Para ello se han comparado catalizadores de níquel soportado sobre ceria preparados por métodos convencionales mediante impregnación a sequedad incipiente y por métodos mecanoquímicos. Los resultados catalíticos han mostrado que apenas existe un efecto debido al método de preparación o de los precursores metálicos utilizados. Asimismo, la calcinación de los catalizadores es necesaria para conseguir una mejor estabilidad, aún a coste de una pérdida de actividad catalítica con respecto a los catalizadores sin calcinar.

En general, los catalizadores basados en Ru son más activos que los basados en Ni. Aunque los catalizadores basados en Ru exhiben una alta actividad inicial para la descomposición del amoníaco, se desactivan por sinterización del metal ( $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o por volatilización de Ru ( $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ ), mientras que los catalizadores de Ni soportados sobre los mismos óxidos

han mostrado una elevada estabilidad. Esto se ha determinado analizando el tamaño de las partículas de los metales mediante microscopía electrónica de transmisión y la relación superficial entre metal y soporte mediante XPS después de un estudio de estabilidad de 100 h. Los catalizadores bimetalicos compuestos por Ni y Ru soportados sobre ceria han demostrado una excelente estabilidad en ensayos a largo plazo y ensayos multiciclo, superando a los de los homólogos monometálicos Ni/CeO<sub>2</sub> y Ru/CeO<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se considera que la ceria es el soporte con el cual seguir el estudio para preparar los reactores catalíticos estructurados para la descomposición del amoníaco. En el caso del Ni, la mejor composición es 5 wt. % de Ni, y en el caso de los catalizadores bimetalicos las composiciones 5 wt. % de Ni y 1 wt. % de Ru, y 2.5 wt. % de Ni y 0.5 wt. % de Ru.

---

## REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] N. Miletić, U. Izquierdo, I. Obregón, K. Bizkarra, I. Agirrezabal-Telleria, L. V. Barrio, P. L. Arias. Oxidative steam reforming of methane over nickel catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ . *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 1704–1715.
- [2] S. Sugunan, J. M. Jalaja. Electron donating and acid-base properties of cerium oxide and its mixed oxides with alumina. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1994**, *59*, 2604–2610.
- [3] H.-J. Sedjame, C. Fontaine, G. Lafaye, J. Barbier Jr. On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *144*, 233–242.
- [4] L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarri. Synthesis and characterization of nanosized  $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$  solid solutions for catalytic applications. *J. Taibah Univ. Sci.*, **2010**, *4*, 1–8.
- [5] B. Li, S. Li, Y. Wang, N. Li, W. Zhang, B. Lin. Intergrowth effects in  $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed oxides. *Chinese J. Catal.*, **2010**, *31*, 528–534.
- [6] H. Pérez-Pastenes, A. Ochoa-Tapia, T. Viveros, A. Montoya. Influence of the synthesis method on the properties of ceria-doped alumina. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, *37*, 49–56.
- [7] D. Devaiah, T. Tsuzuki, C. U. Aniz, B. M. Reddy. Enhanced CO and Soot Oxidation Activity over Y-Doped Ceria-Zirconia and Ceria-Lanthana Solid Solutions. *Catal. Letters*, **2015**, *145*, 1206–1216.
- [8] M. F. Wilkes, P. Hayden, A. K. Bhattacharya. Catalytic studies on ceria lanthana solid solutions III. Surface segregation and solid state studies. *J. Catal.*, **2003**, *219*, 305–309.
- [9] L. Katta, G. Thrimurthulu, B. M. Reddy, M. Muhler, W. Grünert. Structural characteristics and catalytic performance of alumina-supported nanosized ceria-lanthana solid solutions. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, *1*, 1645–1652.
- [10] L. Wang, Y. Ma, Y. Wang, S. Liu, Y. Deng. Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst. *Catal. Commun.*, **2011**, *12*, 1458–1462.
- [11] P. P. Fedorov, M. V. Nazarkin, R. M. Zakalyukin. On polymorphism and morphotropism of rare earth sesquioxides. *Crystallogr. Reports*, **2002**, *47*, 281–286.
- [12] X. Li, X. Mao, M. Feng, S. Qi, B. Jiang, L. Zhang. Fabrication of transparent La-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics using different  $\text{La}_2\text{O}_3$  precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2016**, *36*, 2549–2553.
- [13] C. Huang, Y. Yu, J. Yang, Y. Yan, D. Wang, F. Hu, X. Wang, R. Zhang, G. Feng. Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$  catalyst for ammonia decomposition to hydrogen. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *476*, 928–936.
- [14] P. S. Santos, H. S. Santos, S. P. Toledo. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Mater. Res.*, **2000**, *3*, 104–114.
- [15] K. Wefers, C. Misra. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, **1987**.
- [16] Y. Chen, D. Zhang, X. Wu, H. Wang, C. Zhang, W. Yang, Y. Chen. Epoxy/ $\alpha$ -alumina nanocomposite with high electrical insulation performance. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **2017**, *27*, 574–581.

- [17] T. A. Le, T. W. Kim, S. H. Lee, E. D. Park. CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases. *Korean J. Chem. Eng.*, **2017**, *34*, 3085–3091.
- [18] H. Yan, D. Zhang, J. Xu, Y. Lu, Y. Liu, K. Qiu, Y. Zhang, Yongsong Luo. Solution growth of NiO nanosheets supported on Ni foam as high-performance electrodes for supercapacitors. *Nanoscale Res. Lett.*, **2014**, *9*, 1–7.
- [19] X. Shen, L.-J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R. P. Zerger, M. Aindow, E. J. Neth, S. L. Suib. 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. *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**, *335*, 187–195.
- [20] K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori. Effect of crystallite size on the thermal phase change and porous properties of boehmite. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *248*, 111–115.
- [21] S. Cava, S. M. Tebcherani, I. A. Souza, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. A. Varela. Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, *103*, 394–399.
- [22] Y. Rozita, R. Brydson, A. J. Scott. An investigation of commercial gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2010**, *241*, 012096.
- [23] Y. E. Roginskaya, O. V. Morozova. The role of hydrated oxides in formation and structure of DSA-type oxide electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 817–822.
- [24] R. Sivakami, S. Dhanuskodi, R. Karvembu. Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO<sub>2</sub> by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2016**, *152*, 43–50.
- [25] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, A. M. Huntz, R. Tétot. Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -,  $\kappa$ - and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite. *J. Solid State Chem.*, **2010**, *183*, 901–908.
- [26] F. S. Al-Sultan, S. N. Basahel, K. Narasimharao. Yttrium Oxide Supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials for Catalytic Oxidative Cracking of n-Propane to Olefins. *Catal. Letters*, **2020**, *150*, 185–195.
- [27] B. Faroldi, C. Carrara, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia. Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, *319*, 38–46.
- [28] U. Oemar, M. L. Ang, K. Hidajat, S. Kawi. Enhancing performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by Sr-modification for steam reforming of toluene as model compound of biomass tar. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 17834–17842.
- [29] R. Pereñiguez, V. M. Gonzalez-delaCruz, A. Caballero, J. P. Holgado. LaNiO<sub>3</sub> as a precursor of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Effect of the presence of an amorphous NiO phase. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *123–124*, 324–332.
- [30] O. U. Valdés-Martínez, V. A. Suárez-Toriello, J. A. de los Reyes, B. Pawelec, J. L. G. Fierro. Support effect and metals interactions for NiRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol. *Catal. Today*, **2017**, *296*, 219–227.
- [31] G. L. Dimas-Rivera, J. R. de la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, J. A. de los Reyes Heredia, V. G. González, T. Hernández. Desorption of furfural from bimetallic pt-fe oxides/alumina catalysts. *Materials*, **2014**, *7*, 527–541.
- [32] P. Kim, J.-B. Joo, H. Kim, W. Kim, Y. Kim, I. K. Song, J. Yi. Preparation of mesoporous Ni-alumina catalyst by one-step sol-gel method: Control of textural properties and

- catalytic application to the hydrodechlorination of o-dichlorobenzene. *Catal. Letters*, **2005**, *104*, 181–189.
- [33] M. Wang, C.-T. Au, S.-Y. Lai. H<sub>2</sub> production from catalytic steam reforming of *n*-propanol over ruthenium and ruthenium-nickel bimetallic catalysts supported on ceria-alumina oxides with different ceria loadings. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 13926–13935.
- [34] W. Zheng, J. Zhang, Q. Ge, H. Xu, W. Li. 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. *Appl. Catal. B Environ.*, **2008**, *80*, 98–105.
- [35] Z. Yaakob, A. Bshish, A. Ebshish, S. M. Tasirin, F. H. Alhasan. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel catalysts supported on sol gel made alumina: Influence of calcination temperature on supports. *Materials (Basel)*, **2013**, *6*, 2229–2239.
- [36] S. M. Pudi, P. Biswas, S. Kumar, B. Sarkar. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over bimetallic Cu-Ni catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2015**, *26*, 1551–1564.
- [37] V. V. Thyssen, T. A. Maia, E. M. Assaf. Cu and Ni catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> assessed in glycerol steam reforming reaction. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2015**, *26*, 22–31.
- [38] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik. Characterization of alumina supported nickel-ruthenium systems. *Appl. Catal. A, Gen.*, **1995**, *126*, 257–271.
- [39] H. C. Yao, Y. F. Yu Yao. Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage. *J. Catal.*, **1984**, *86*, 254–265.
- [40] G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, B. H. Davis. Low temperature water-gas shift: role of pretreatment on formation of surface carbonates and formates. *Catal. Letters*, **2004**, *96*, 97–105.
- [41] G. Jacobs, U. M. Graham, E. Chenu, P. M. Patterson, A. Dozier, B. H. Davis. Low-temperature water-gas shift: Impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. *J. Catal.*, **2005**, *229*, 499–512.
- [42] M. K. Gnanamani, M. C. Ribeiro, W. Ma, W. D. Shafer, G. Jacobs, U. M. Graham, B. H. Davis. Fischer-Tropsch synthesis: Metal-support interfacial contact governs oxygenates selectivity over CeO<sub>2</sub> supported Pt-Co catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2011**, *393*, 17–23.
- [43] S. Aouad, E. Saab, E. Abi-Aad, A. Aboukais. Reactivity of Ru-based catalysts in the oxidation of propene and carbon black. *Catal. Today*, **2007**, *119*, 273–277.
- [44] V. Sharma, P. A. Crozier, R. Sharma, J. B. Adams. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catal. Today*, **2012**, *180*, 2–8.
- [45] J. Wang, M. Shen, J. Wang, M. Yang, W. Wang, J. Ma, L. Jia. Effects of Ni-doping of ceria-based materials on their micro-structures and dynamic oxygen storage and release behaviors. *Catal. Letters*, **2010**, *140*, 38–48.
- [46] H. Huang, Q. Dai, X. Wang. Morphology effect of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene. *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *158–159*, 96–105.
- [47] W. Nabgan, T. A. Tuan Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, S. Triwahyono, A. Ripin. Hydrogen production from catalytic steam reforming of phenol with bimetallic nickel-cobalt catalyst on various supports. *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**, *527*, 161–170.
- [48] J. Kong, Z. Xiang, G. Li, T. An. Introduce oxygen vacancies into CeO<sub>2</sub> catalyst for

- enhanced coke resistance during photothermocatalytic oxidation of typical VOCs. *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, *269*, 118755.
- [49] I. K. M. Yu, A. Hanif, D. C. W. Tsang, A. C. K. Yip, K.-Y. A. Lin, B. Gao, Y. S. Ok, C. S. Poon, J. Shang. Tailoring acidity and porosity of alumina catalysts via transition metal doping for glucose conversion in biorefinery. *Sci. Total Environ.*, **2020**, *704*, 135414.
- [50] S. Zhou, C. Zhang, Y. Li, Y. Luo, X. Shu. Effect of Particle Size of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Binders on Acidity and Isobutane-Butene Alkylation Performance of Zeolite Y-Based Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, *59*, 5576–5582.
- [51] N. D. Charisiou, A. Iordanidis, K. Polychronopoulou, I. V. Yentekakis, M. A. Goula. Studying the stability of Ni supported on modified with CeO<sub>2</sub> alumina catalysts for the biogas dry reforming reaction. *Mater. Today Proc.*, **2018**, *5*, 27607–27616.
- [52] V. R. Choudhary, A. J. Karkamkar. Temperature-programmed desorption of water and ammonia on sulphated zirconia catalysts for measuring their strong acidity and acidity distribution. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **2003**, *115*, 281–286.
- [53] M. Nagai, K. Koizumi, S. Omi. NH<sub>3</sub>-TPD and XPS studies of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and HDS activity. *Catal. Today*, **1997**, *35*, 393–405.
- [54] Y. Wang, M. Craven, X. Yu, J. Ding, P. Bryant, J. Huang, X. Tu. Plasma-Enhanced Catalytic Synthesis of Ammonia over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst at Near-Room Temperature: Insights into the Importance of the Catalyst Surface on the Reaction Mechanism. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 10780–10793.
- [55] M. Benítez Guerrero, L. Pérez Maqueda, P. Pena Castro, J. Pascual Cosp. Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, **2013**, *52*, 251–267.
- [56] L. Peng, X. Xu, Z. Lv, J. Song, M. He, Q. Wang, L. Yan, Y. Li, Z. Li. Thermal and morphological study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers derived from boehmite precursor. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2012**, *110*, 749–754.
- [57] Z. Wang, J. Lin, R. Wang, K. Wei. Ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on perovskite type BaTiO<sub>3</sub>. *Catal. Commun.*, **2013**, *32*, 11–14.
- [58] L. P. Matte, A. S. Kilian, L. Luza, M. C. M. Alves, J. Morais, D. L. Baptista, J. Dupont, F. Bernardi. Influence of the CeO<sub>2</sub> Support on the Reduction Properties of Cu/CeO<sub>2</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 26459–26470.
- [59] Z.-Y. Huang, C.-H. Xu, C.-Q. Liu, H.-W. Xiao, J. Chen, Y.-X. Zhang, Y.-C. Lei. Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified by metal oxides. *Korean J. Chem. Eng.*, **2013**, *30*, 587–592.
- [60] S.-F. Yin, Q.-H. Zhang, B.-Q. Xu, W.-X. Zhu, C.-F. Ng, C.-T. Au. Investigation on the catalysis of CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation from ammonia. *J. Catal.*, **2004**, *224*, 384–396.
- [61] S. J. Wang, S. F. Yin, L. Li, B. Q. Xu, C. F. Ng, C. T. Au. Investigation on modification of Ru/CNTs catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Appl. Catal. B Environ.*, **2004**, *52*, 287–299.
- [62] S. F. Yin, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng, X. P. Zhou, C. T. Au. Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Catal. Today*, **2004**, *93–95*, 27–38.
- [63] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, D. W. Goodman. Catalytic ammonia decomposition: CO<sub>x</sub>-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catal. Letters*, **2001**, *72*, 197–201.



- [64] A. Trovarelli, J. Llorca. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catal.*, **2017**, 7, 4716–4735.
- [65] C. He, H. Wang, L. Huai, J. Liu. Mechanism of ammonia decomposition and oxidation on Ir(100): A first-principles study. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 24035–24045.
- [66] I. Nakamura, T. Fujitani. Role of metal oxide supports in NH<sub>3</sub> decomposition over Ni catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**, 524, 45–49.
- [67] S. B. Simonsen, D. Chakraborty, I. Chorkendorff, S. Dahl. Alloyed Ni-Fe nanoparticles as catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2012**, 447–448, 22–31.
- [68] W. Raróg-Pilecka, D. Szmigiel, Z. Kowalczyk, S. Jodzis, J. Zieliński. Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium. *J. Catal.*, **2003**, 218, 465–469.
- [69] X.-K. Li, W.-J. Ji, J. Zhao, S.-J. Wang, C.-T. Au. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15. *J. Catal.*, **2005**, 236, 181–189.
- [70] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer III, S. H. Overbury. Probing defect sites on CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O<sub>2</sub> adsorption. *Langmuir*, **2010**, 26, 16595–16606.
- [71] S. Bhaskar, P. S. Dobal, S. B. Majumder, R. S. Katiyar. X-ray photoelectron spectroscopy and micro-Raman analysis of conductive RuO<sub>2</sub> thin films. *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 2987–2992.
- [72] Y. M. Chen, A. Korotcov, H. P. Hsu, Y. S. Huang, D. S. Tsai. Raman scattering characterization of well-aligned RuO<sub>2</sub> nanocrystals grown on sapphire substrates. *New J. Phys.*, **2007**, 9, 1–12.
- [73] B. Budiana, S. Suasmoro, X. Wang, J. Song. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2007**, 93, 1–5.
- [74] Z. Ma, S. Zhao, X. Pei, X. Xiong, B. Hu. New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 191–199.
- [75] L. He, Y. Ren, Y. Fu, B. Yue, S. C. Edman Tsang, H. He. Morphology-dependent catalytic activity of Ru/CeO<sub>2</sub> in dry reforming of methane. *Molecules*, **2019**, 24, 1–12.
- [76] K. Tang, W. Liu, J. Li, J. Guo, J. Zhang, S. Wang, S. Niu, Y. Yang. The Effect of Exposed Facets of Ceria to the Nickel Species in Nickel-Ceria Catalysts and Their Performance in a NO + CO Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 26839–26849.
- [77] B. Lin, Y. Liu, L. Heng, X. Wang, J. Ni, J. Lin, L. Jiang. Morphology Effect of Ceria on the Catalytic Performances of Ru/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Ammonia Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57, 9127–9135.
- [78] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J. M. López Nieto. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts. *Catal. Today*, **2012**, 180, 51–58.
- [79] A. M. Álvarez, M. Á. Centeno, J. A. Odriozola. Ru–Ni Catalyst in the Combined Dry-Steam Reforming of Methane: The Importance in the Metal Order Addition. *Top. Catal.*, **2016**, 59, 303–313.
- [80] E. Sartoretti, C. Novara, F. Giorgis, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino. In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based

- catalysts. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 1–14.
- [81] S. A. Acharya, V. M. Gaikwad, V. Sathe, S. K. Kulkarni. Influence of gadolinium doping on the structure and defects of ceria under fuel cell operating temperature. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 1–5.
- [82] A. Satsuma, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu. Oxidation of CO over Ru/Ceria prepared by self-dispersion of Ru metal powder into nano-sized particle. *Catal. Today*, **2013**, *201*, 62–67.
- [83] R. Wang, Y. Wang, M. Ren, G. Sun, D. Gao, Y. R. C. Chong, X. Li, G. Chen. Effect of ceria morphology on the catalytic activity of Ru/ceria for the dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 6757–6764.
- [84] E. A. Derevyannikova, T. Y. Kardash, L. S. Kibis, E. M. Slavinskaya, V. A. Svetlichnyi, O. A. Stonkus, A. S. Ivanova, A. I. Boronin. The structure and catalytic properties of Rh-doped CeO<sub>2</sub> catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 31883–31897.
- [85] M. Kurnatowska, L. Kepinski, W. Mista. Structure evolution of nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> mixed oxide in oxidizing and reducing atmosphere: Reduction-induced activity in low-temperature CO oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *117–118*, 135–147.
- [86] R. V. Gulyaev, S. E. Malykhin, O. A. Stonkus, A. S. Ivanova, A. I. Boronin. The local structure of Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x-δ</sub> solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 13523–13539.
- [87] Y. Zhang, T. Ren. Silica supported ruthenium oxide nanoparticulates as efficient catalysts for water oxidation. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11005–11007.
- [88] J. Zhang, A. Dasgupta, Z. Chen, D. Xu, P. E. Savage, Y. Guo. Supercritical water gasification of phenol over Ni-Ru bimetallic catalysts. *Water Res.*, **2019**, *152*, 12–20.
- [89] C. Crisafulli, S. Scirè, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno. CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. *Catal. Letters*, **1999**, *59*, 21–26.
- [90] S. Tada, R. Kikuchi, K. Wada, K. Osada, K. Akiyama, S. Satokawa, Y. Kawashima. Long-term durability of Ni/TiO<sub>2</sub> and Ru-Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective CO methanation. *J. Power Sources*, **2014**, *264*, 59–66.
- [91] M. Z. Hossain, M. B. I. Chowdhury, Q. Alsharari, A. K. Jhavar, P. A. Charpentier. Effect of mesoporosity of bimetallic Ni-Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production during supercritical water gasification of glucose. *Fuel Process. Technol.*, **2017**, *159*, 55–66.
- [92] Y.-J. Oh, S. H. Moon, C.-H. Chung. Thermodynamic Stability of RuO<sub>2</sub> Bottom Electrodes and Their Effect on the Ba-Sr-Ti Oxide Film Quality. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, F56–F62.
- [93] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, R. I. Masel. A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catal. Letters*, **2004**, *96*, 117–122.
- [94] S. Aouad, E. Abi-Aad, A. Aboukais. Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, *88*, 249–256.
- [95] S. Vivek, P. Arunkumar, K. S. Babu. In situ generated nickel on cerium oxide nanoparticle for efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 45947–45956.
- [96] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjika. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, in comparison to Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

- Thermochim. Acta*, **2007**, *456*, 64–68.
- [97] K. Al-Dalama, A. Stanislaus. Temperature programmed reduction of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA. *Thermochim. Acta*, **2011**, *520*, 67–74.
- [98] C. E. Santolalla-Vargas, V. A. Suárez Toriello, J. A. De los Reyes, D. K. Cromwell, B. Pawelec, J. L. G. Fierro. Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts. *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, *166*, 105–115.
- [99] C. Zhang, S. Li, G. Wu, J. Gong. Synthesis of stable Ni-CeO<sub>2</sub> catalysts via ball-milling for ethanol steam reforming. *Catal. Today*, **2014**, *233*, 53–60.
- [100] N. Wang, W. Qian, W. Chu, F. Wei. Crystal-plane effect of nanoscale CeO<sub>2</sub> on the catalytic performance of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 3594–3605.
- [101] C. A. Tolman, W. M. Riggs, W. J. Linn, C. M. King, R. C. Wendt. Electron spectroscopy for chemical analysis of nickel compounds. *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2770–2778.
- [102] L. J. Matienzo, L. I. Yin, S. O. Grim, W. E. Swartz Jr. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nickel Compounds. *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2762–2769.
- [103] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. S. C. Smart. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf. Interface Anal.*, **2009**, *41*, 324–332.
- [104] Y. Turap, I. Wang, T. Fu, Y. Wu, Y. Wang, W. Wang. Co–Ni alloy supported on CeO<sub>2</sub> as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 6538–6548.
- [105] M. Cheng, H. Fan, Y. Song, Y. Cui, R. Wang. Interconnected hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Dalt. Trans.*, **2017**, *46*, 9201–9209.



# ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN

En el sexto Capítulo se describe el desarrollo de un modelo cinético utilizando el enfoque de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para la descomposición de amoníaco en un reactor de lecho fijo. Se diseña un método para la determinación de la expresión de la velocidad de reacción de la descomposición del amoníaco en los catalizadores bimetálicos de Ni-Ru soportados sobre ceria considerando el mecanismo de la reacción, determinando cual podría ser el paso limitante de la velocidad y confirmando que la descomposición del amoníaco es inhibida por la presencia de hidrógeno. Los resultados cinéticos se han utilizado a posteriori para determinar posibles resistencias a la transferencia de materia y de energía. Finalmente, utilizando el modelo cinético creado y después de la validación con los resultados experimentales obtenidos en los ensayos catalíticos, se ha simulado el comportamiento del reactor catalítico.

# 6

Parte de este capítulo ha sido publicada en:

I. Lucentini, G. G. Colli, C. D. Luzi, I. Serrano, O. M. Martínez, J. Llorca. Catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru supported on CeO<sub>2</sub> for hydrogen production: Effect of metal loading and kinetic analysis. *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, 286, 1–10.

6.1 Estudio de la operación isoterma del lecho catalítico .....	211
6.1.1 Temperatura de entrada al lecho catalítico .....	211
6.1.2 Operación isoterma del sistema catalítico .....	214
6.2 Velocidad de reacción .....	217
6.3 Resistencias a la transferencia de materia y energía.....	223
6.4 Resultados catalíticos.....	224
6.5 Simulación.....	226
6.6 Conclusiones .....	227
REFERENCIAS.....	228

El estudio del sistema catalítico para su optimización empieza con la determinación de la cinética de la reacción de descomposición del amoníaco con el catalizador elegido (Ni-Ru/CeO<sub>2</sub>), para poder después simular la reacción en los diferentes reactores. En particular, se consideran las dos composiciones 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500. El estudio de la cinética se ha llevado a cabo a través de los resultados obtenidos ensayando el catalizador en polvo en las diferentes condiciones de temperaturas y de caudales de los gases. Para la determinación de la cinética de la reacción se necesita crear un modelo que describa el reactor elegido, considerando sus propiedades tanto químicas como físicas, tal como el tamaño de partícula, forma, densidad y porosidad, porque determinan la capacidad de difusión de los reactivos y productos, y a la vez de transferir el calor en el lecho catalítico.



## 6.1 ESTUDIO DE LA OPERACIÓN ISOTERMA DEL LECHO CATALÍTICO

En el reactor de lecho fijo las partículas están inmovilizadas y en íntimo contacto entre ellas; el fluido al circular por el espacio libre entre las partículas sigue un modelo de flujo muy cercano al flujo pistón, y el calor se transmite principalmente por conducción térmica. Como la conductividad térmica del lecho fijo suele ser reducida, suelen formarse perfiles axiales y/o radiales de temperatura, que pueden dificultar la estabilidad térmica del catalizador y a la vez complicar el diseño del modelo. Otro problema importante en los reactores de lecho fijo es la pérdida de presión por circulación del fluido; para esto se emplean partículas con un tamaño de 1-2 mm hasta varios cm. Al aumentar del tamaño de la partícula baja su eficacia, de forma que el tamaño de partícula se tiene que optimizar para obtener una pérdida de presión aceptable con una eficacia elevada [1].

En operación no adiabática se intercambia calor con el exterior para controlar la temperatura del lecho catalítico. Al plantear el modelo matemático del reactor de lecho fijo, debe tenerse en cuenta que pueden observarse gradientes de concentración y temperatura [2]: i) dentro de la partícula, ii) en la interfase partícula-fluido y iii) en el fluido. Los gradientes axiales están presentes debido a que el flujo se aproxima al flujo pistón, mientras que los radiales aparecen cuando la conducción de calor no es suficiente. En un modelo pseudohomogéneo se ignoran los gradientes intra e interpartícula, de forma que la concentración de las especies y la temperatura en cualquier lugar del reactor es igual al valor local en el seno del fluido [3]; así, el sistema compuesto por las dos fases, fluido y catalizador, se trata como si fuera homogéneo. En un modelo heterogéneo se tienen en cuenta todos los gradientes presentes, y resulta ser mucho más complejo. Si el reactor se puede aproximar a isotermo, se puede considerar que el factor de efectividad no varía a lo largo de reactor y se puede usar un solo valor para describir los gradientes de concentración y temperatura. Otra simplificación del modelo es considerar el sistema aproximable a un modelo unidimensional, en el cual los gradientes de concentración y temperatura en el lecho se consideran sólo en la dirección de flujo axial. En un modelo bidimensional los gradientes en el lecho se consideran tanto en dirección axial como radial.

Las aproximaciones descritas se pueden aplicar tras validar la operación isoterma del reactor y comprobar que las resistencias a la transferencia de energía y materia dentro de la partícula del catalizador son insignificantes, para utilizar el modelo más sencillo, es decir, unidimensional pseudo-homogéneo sin dispersión axial, donde se desprecian los gradientes interfaciales. Para la determinación de la operación isotérmica del reactor se tienen que estimar las temperaturas de entrada y de salida del lecho catalítico, siendo que tienen que coincidir para que el sistema se considere isotermo.

### 6.1.1 TEMPERATURA DE ENTRADA AL LECHO CATALÍTICO

Para la estimación de la temperatura a la entrada del lecho catalítico se ha aplicado un criterio conservador calculando la temperatura de entrada en los dos casos más demandantes: 1) en el caso de la temperatura más alta (600 °C, 25 ml min<sup>-1</sup>); 2) en el caso del caudal de gas máximo (75 ml min<sup>-1</sup>, 550 °C). Para esto se han tenido que calcular las propiedades del flujo: viscosidad, densidad, calor específico, conductividad y los números de Reynolds, Prandtl, Péclet y Nusselt. Los valores de los parámetros fijos utilizados se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Parámetros fijos para el cálculo de la temperatura de entrada al lecho catalítico.

Parámetro	Valor	Unidades
Diámetro externo del reactor ( $d_{ex}$ )	0.00635	m
Espesor de pared ( $t_p$ )	0.000889	m
Área transversal al flujo de gas de entrada ( $A_S$ )	$1.64 \times 10^{-5}$	m <sup>2</sup>
Peso molecular de la mezcla ( $M_m$ )	29.49	g mol <sup>-1</sup>
Altura del reactor vacío antes del lecho catalítico ( $L_R$ )	0.23	m
Temperatura de entrada del gas en el reactor vacío ( $T_e$ )	298.15	K
Área de transferencia del reactor vacío ( $A_t$ )	0.0033	m <sup>2</sup>

La viscosidad  $\mu_i$  de los componentes puros [Pa s] se ha calculado a través de la Ec. (6.1):

$$\mu_i = \frac{K_{1,i} T^{K_{2,i}}}{1 + \frac{K_{3,i}}{T} + \frac{K_{4,i}}{T^2}} \quad (6.1)$$

Donde  $K_{1,i}$ ,  $K_{2,i}$ ,  $K_{3,i}$  y  $K_{4,i}$  corresponden a las constantes reportadas en Tabla 6.2 [4]:

Tabla 6.2 Constantes para el cálculo de la viscosidad de los gases puros de la corriente de gas.

Gas puro	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
NH <sub>3</sub>	$4.19 \times 10^{-8}$	0.9806	30.8	0
Ar	$9.21 \times 10^{-7}$	0.60529	83.24	0

La viscosidad de la corriente-mezcla de gas de Ar y NH<sub>3</sub>  $\mu_m$  [Pa s] ha sido determinada a través de la regla de mezclado de Wilke [5] (Ec. (6.2)-(6.4)):

$$\mu_m = \frac{y_i \mu_i}{y_i + y_j \chi_{ij}} + \frac{y_j \mu_j}{y_j + y_i \chi_{ji}} \quad (6.2)$$

$$\chi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (6.3)$$

$$\chi_{ji} = \frac{\mu_j M_i}{\mu_i M_j} \chi_{ij} \quad (6.4)$$

Donde los subíndices  $i$  y  $j$  corresponden a los componentes de la corriente de gas,  $y_{ij}$  es la fracción molar del gas en la corriente y  $\mu_{ij}$  y  $M_{ij}$  son la viscosidad [Pa s] y el peso molecular [g mol<sup>-1</sup>] del componente puro, respectivamente. La densidad de la corriente-mezcla  $\rho_m$  [kg m<sup>-3</sup>] se calcula a través de la Ley de los Gases Ideales (Ec.(6.5)):

$$\rho_m = \frac{p M_m}{RT} \quad (6.5)$$

Donde  $p$  es la presión (en todos los casos examinados corresponde a 1 atm),  $M_m$  es el peso molecular de la mezcla [g mol<sup>-1</sup>] y  $R$  es la constante de los gases ideales (0.08206 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). El calor específico molar a presión constante  $c_{p,mol}$  [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] de los gases puros se ha calculado a través de la Ec. (6.6):

$$c_{p,mol,i} = K_{1,i} + K_{2,i} \left[ \frac{K_{3,i}/T}{\sinh(K_{3,i}/T)} \right]^2 + K_{4,i} \left[ \frac{K_{5,i}/T}{\cosh(K_{5,i}/T)} \right]^2 \quad (6.6)$$

Donde  $K_{1,i}$ ,  $K_{2,i}$ ,  $K_{3,i}$ ,  $K_{4,i}$  y  $K_{5,i}$  corresponden a las constantes reportadas en Tabla 6.3 [4]:

Tabla 6.3 Constantes para el cálculo de los calores específicos de los gases puros de la corriente de gas.

Gas puro	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>5</sub>
NH <sub>3</sub>	20.786	0	0	0	0
Ar	33427	4.90x10 <sup>4</sup>	2036	22560	882

El  $c_{p,m}$  másico de la mezcla [J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] se ha calculado usando la Ec. (6.7):

$$c_{p,m} = \frac{y_i c_{p,mol,i} + y_j c_{p,mol,j}}{M_m} \quad (6.7)$$

La conductividad de los gases puros  $\lambda$  [W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] se ha calculado usando la Ec. (6.8):

$$\lambda_i = \frac{K_{1,i} T^{K_{2,i}}}{1 + \frac{K_{3,i}}{T} + \frac{K_{4,i}}{T^2}} \quad (6.8)$$

Donde  $K_{1,i}$ ,  $K_{2,i}$ ,  $K_{3,i}$  y  $K_{4,i}$  corresponden a las constantes reportadas en Tabla 6.4 [4]:

Tabla 6.4 Constantes para el cálculo de las conductividades de los gases puros de la corriente de gas.

Gas puro	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>
NH <sub>3</sub>	9.6608x10 <sup>-6</sup>	1.3799	0	0
Ar	6.33x10 <sup>-4</sup>	0.6221	70	0

Y finalmente la conductividad de la mezcla  $\lambda_m$  (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) se ha calculado a través de Ec. (6.9):

$$\lambda_m = \frac{y_i \lambda_i}{y_i + y_j \chi_{ij}} + \frac{y_j \lambda_j}{y_j + y_i \chi_{ji}} \quad (6.9)$$

La velocidad del flujo  $v$  [m s<sup>-1</sup>] se ha determinado usando la Ec. (6.10):

$$v = \frac{q}{A_s} \quad (6.10)$$

Donde  $q$  es el caudal volumétrico de la corriente de gas [m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>] y  $A_s$  es el área transversal del reactor [m<sup>2</sup>]. El número de Reynolds  $Re$  para un fluido que circula por el interior de una tubería circular recta se calcula mediante la Ec. (6.11), para la determinación del tipo de flujo:

$$Re = \frac{\rho_{av} v d_{in}}{\mu_{av}} \quad (6.11)$$

Donde  $d_{in}$  es el diámetro interno del reactor [m], y  $\rho_{av}$  y  $\mu_{av}$  están calculadas como el promedio entre los valores obtenidos a 25 °C (temperatura inicial) y 600 °C (temperatura máxima). El número de Reynolds en todos los casos estudiados presenta valores inferiores a 10, lo que indica que el flujo es laminar ( $Re < 2100$ ).

El número de Prandtl  $Pr$  se ha calculado mediante la Ec. (6.12):

$$Pr = \frac{c_{p,av} \mu_{av}}{\lambda_{av}} \quad (6.12)$$

Donde  $c_{p,av}$  y  $\lambda_{av}$  están calculados como el promedio entre los valores obtenidos a 25 °C y 600 °C. El número de Péclet  $Pe$  se calcula como el producto entre el número de Reynolds y de Prandtl. Este número es necesario para determinar si la velocidad laminar está

completamente desarrollada. Para esto se tiene que calcular el valor:  $Pe \cdot d_{in} \cdot L_R^{-1}$ , siendo  $L_R$  la altura del reactor vacío antes del lecho catalítico [m]. En el caso en estudio este valor es notablemente inferior a 100. En este caso, si la condición de borde de temperatura es constante, el número de Nusselt  $Nu$  es asintótico y su valor es 3.66. Con los valores calculados se puede determinar el coeficiente de transferencia de energía  $h$  [ $W m^{-2} K^{-1}$ ] a través de la Ec. (6.13):

$$h = \frac{Nu \lambda_{av}}{d_{in}} \quad (6.13)$$

Usando el valor estimado del coeficiente de transferencia de energía podemos calcular finalmente la temperatura a la entrada del lecho catalítico  $T_e$  [K] con la Ec. (6.14):

$$T_e = T - (T - T_e) e^{\frac{-A_t h}{w c_{p,av}}} \quad (6.14)$$

Siendo  $A_t$  el área de transferencia del reactor vacío antes del lecho catalítico [ $m^2$ ],  $T_e$  la temperatura de entrada al reactor de la corriente de mezcla de gases y  $w$  su caudal másico [ $kg s^{-1}$ ] calculado como el producto entre el caudal volumétrico  $q$  y la densidad media  $\rho_{av}$ . A través de los cálculos presentados (Ec. (6.1)-(6.14)) se obtiene que la temperatura a la entrada del lecho catalítico corresponde a la temperatura deseada en ambos casos estudiados, demostrando que en los dos casos más demandantes la temperatura a la entrada del lecho catalíticos es la misma y determinada por el horno catalítico.

### 6.1.2 OPERACIÓN ISOTERMA DEL SISTEMA CATALÍTICO

Para el estudio de la operación isoterma del sistema catalítico se debería calcular la temperatura de salida del gas del lecho catalítico. En el caso a examen el sistema se presenta complejo por las diferentes propiedades y estructuras de los dos materiales que componen el lecho: el carburo de silicio y el catalizador Ni-Ru/CeO<sub>2</sub>. Las partículas que componen los dos materiales tienen tamaños diferentes y conductividades diferentes. Para evitar tener que aproximar muchas características de los materiales a falta de datos específicos, se ha decidido proceder considerando que el lecho catalítico está compuesto sólo por las partículas de SiC, que tienen un tamaño mayor respecto a las partículas de catalizador. A través de esta suposición se ha calculado el coeficiente de transferencia de energía del lecho en todas las condiciones de reacción utilizadas, y se han comparado los resultados con el coeficiente necesario para que la temperatura en el lecho no sea inferior a la requerida, como consecuencia de la pérdida de calor debida a la endotermicidad de la reacción de descomposición de amoníaco. La resistencia a la transferencia de calor de las paredes del reactor se ha despreciado teniendo en cuenta la alta conductividad del material (acero inoxidable de grado 316).

Antes de calcular el coeficiente requerido y el disponible usando solo SiC, se ha estimado la temperatura de salida del reactor considerando el sistema como adiabático, es decir en el cual no se intercambia calor con el exterior del reactor y, como consecuencia, el fluido se calienta (reacción exotérmica), o se enfría (reacción endotérmica), con el progreso de la reacción. A continuación, se han estimado los calores específicos de la mezcla de gases de entrada y de la de salida. Para esto se han calculado los  $c_{p,mol}$  de NH<sub>3</sub>, Ar, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> promedio entre el valor a la temperatura más baja y la más alta alcanzada (25 y 600 °C, Ec. (6.6)), siendo que la variación de estos valores en el rango de temperatura analizado es depreciable [4]. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5 Valores de los calores específicos promedio en el rango de temperatura 25-600 °C [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ].

Gas puro	$C_{p,mol}$ [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
NH <sub>3</sub>	49.58
Ar	20.79
N <sub>2</sub>	31.00
H <sub>2</sub>	29.18

Según la composición del gas de entrada y de salida se han determinado los calores específicos de las diferentes condiciones de reacción. El  $c_{p,mol}$  del gas de entrada se ha utilizado por la determinación del calor de entrada  $Q_e$  [ $J s^{-1}$ ] a través de la Ec. (6.15).

$$Q_e = c_{p,mol,e} F_e (T - T_{ref}) \quad (6.15)$$

Donde  $c_{p,mol,e}$  es el calor molar específico de entrada [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ],  $F_e$  es el caudal molar del gas de entrada [ $mol s^{-1}$ ],  $T$  es la temperatura de la corriente del gas [K] y  $T_{ref}$  es una temperatura de referencia, en este estudio se considera 298.15 K. Para calcular la energía adsorbida por la reacción  $Q_r$ , se ha calculado la entalpía de reacción  $\Delta H_r^\circ$ , determinando que la descomposición de 1 mol de amoníaco necesita 46200 J. La energía  $Q_r$  [ $J s^{-1}$ ] se ha calculado a través de la (6.16):

$$Q_r = \frac{\Delta H_r F_{e,NH_3} x}{\alpha} \quad (6.16)$$

Donde  $\Delta H_r$  se expresa en  $J mol^{-1}$ ,  $x$  es la conversión obtenida,  $F_{e,NH_3}$  es el caudal del amoníaco de entrada [ $mol s^{-1}$ ] y  $\alpha$  es el coeficiente estequiométrico de amoníaco referido a la entalpía de reacción, que en el caso considerado es 1. A través del  $c_{p,mol,s}$  de salida del gas del reactor [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ] y su caudal molar  $F_s$  [ $mol s^{-1}$ ] se puede calcular la temperatura de salida del gas del lecho catalítico  $T_s$  [K] como Ec. (6.17):

$$T_s = \frac{Q_e - Q_r + c_{p,mol,s} F_s T_{ref}}{c_{p,mol,s} F_s} \quad (6.17)$$

Considerando la diferencia entre  $T_s$  y  $T_e$  y el reactor supuesto como adiabático, es decir que no intercambia temperatura con el exterior, la temperatura disminuye desde un mínimo de 22 °C en el caso con conversión más baja de amoníaco hasta un máximo de 848 °C en el caso de las conversiones más altas, para ambos catalizadores considerados en el análisis cinético: 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500.

El coeficiente de transferencia de energía necesario  $h_{nec}$  [ $W m^{-2} K^{-1}$ ] para que la temperatura de la salida del gas del lecho catalítico sea la misma de la entrada (se supone una diferencia de dos grado con la temperatura de pared del reactor,  $\Delta T = 2$  K, por necesidad que haya una diferencia entre la temperatura del gas y la de la pared para que se genere la transferencia de calor) se calcula considerando que el calor que hay que proporcionar al sistema es el calor adsorbido en la reacción por unidad de área de transferencia, y que la temperatura en el lecho es homogénea. Esto significa que el coeficiente  $h$  se calcula como Ec. (6.18):

$$h_{nec} = \frac{Q_r}{A_{t,L} \Delta T} \quad (6.18)$$

El área de transferencia  $A_{t,L}$  del lecho catalítico corresponde a 0.000358 m<sup>2</sup>. A través de los cálculos de las ecuaciones (6.15)-(6.18) se obtiene que el máximo  $h_{nec}$  requerido en los casos en examen corresponde a un valor de 2140  $W m^{-2} K^{-1}$ . El cálculo del coeficiente de transferencia de un lecho compuesto solo por carburo de silicio se calcula considerando que

las partículas son redondas y todas tienen el mismo tamaño, y que la distribución del flujo sobre la sección del reactor es uniforme. El modelo tiene en cuenta que la estructura física de un lecho fijo no es uniforme en la dirección radial, porque las partículas más cercanas a la pared del tubo están influenciadas por su presencia. Esto conlleva a que la conductividad efectiva en dirección radial no sea constante, y se supone que toda la variación se concentra en la cercanía de la pared incluyendo una resistencia adicional. En este modelo el coeficiente de transferencia  $h_T$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] se calcula usando la Ec. (6.19):

$$h_T = \frac{h_p}{1 + Bi/4} \quad (6.19)$$

Donde  $h_p$  es la suma del coeficiente en la pared para la fase fluida ( $h_{p(g)}$ ) y el coeficiente para la fase sólida conjuntamente al gas considerado como estanco en los poros del lecho ( $h_p^0$ ).  $Bi$  es el número de Biot y corresponde a (Ec. (6.20)):

$$Bi = \frac{h_p r_{in}}{\lambda_{ef}} \quad (6.20)$$

$r_{in}$  es el radio interno del reactor [m] y  $\lambda_{ef}$  es la conductividad efectiva [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ], que es la suma de la conductividad radial efectiva de la fase fluida ( $\lambda_{ef(g)}$ ) y la de la fase sólida con el gas estanco presente en los poros ( $\lambda_{ef}^0$ ). En la Tabla 6.6 se presentan los modelos utilizados para la determinación de  $h_{p(g)}$ ,  $h_p^0$ ,  $\lambda_{ef(g)}$  y  $\lambda_{ef}^0$ .

Tabla 6.6 Modelos usados para la determinación de las conductividades efectivas y de los coeficientes de transferencia de energía de un lecho catalítico.

Parámetro	Referencia
$h_{p(g)}$	Dixon y Labua (1985) [6]
$h_p^0$	Olbrich (1970) [7]
$\lambda_{ef(g)}$	Lemcoff <i>et al.</i> (1990) [8]
$\lambda_{ef}^0$	Bauer y Schlünder (1978b) [9]

Las propiedades de la fase fluida compuesta por la mezcla de amoníaco y argón con diferentes caudales se han calculado usando las Ec. (6.1)-(6.12). Los valores de las características de la fase sólida se han estimado de la siguiente manera:

- Diámetro de partícula  $d_p$  (0.00037 m), especificaciones del producto de *Alfa Aesar*;
- Conductividad de SiC ( $120 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), estimado a través de las especificaciones del producto y de informaciones adjuntas de otros productos similares en densidad y composición [10];
- Porosidad media del lecho  $\varepsilon_{av}$  (0.41), calculada usando el modelo propuesto por Mariani *et al.* [11] (Ec. (6.21)):

$$\varepsilon_{av} = 0.375 + 0.48 \frac{d_p}{d_{in}} \quad (6.21)$$

Después de haber determinado  $h_T$  para todos los casos en examen, se ha comparado con el  $h_{nec}$  obtenido anteriormente, y para todos los casos se ha obtenido que  $h_T$  es mayor que  $h_{nec}$  o tiene un valor muy cercano. En el caso más demandante, que es el caso de la temperatura más alta y el caudal mayor, se ha obtenido un  $h_T$  de  $2068 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ . La relación entre  $h_T$  y  $h_{nec}$  varía entre 1 en las condiciones más demandantes hasta 32 veces en los casos con menor conversión. Se puede concluir que en un lecho compuesto sólo por carburo de silicio la conductividad del lecho es lo bastante elevada como para asegurar que a la salida del reactor



la temperatura es la misma que la de la entrada, es decir, que el sistema es **isotérmico**. De acuerdo a un análisis de la literatura relacionada con el cálculo de la conductividad térmica efectiva de medios compuestos por partículas de tamaño diferente, la participación de partículas de tamaño inferior siempre conlleva a un aumento de la capacidad de transferencia del calor del lecho [12-16]. Eso implica que añadiendo al cálculo del coeficiente de transferencia de energía la contribución de las partículas del catalizador, que tienen un tamaño medio inferior al de las partículas de carburo de silicio, siendo que el 100 % de las partículas tiene un tamaño de grano inferior a 400  $\mu\text{m}$  y el 95.3 % inferior a 180  $\mu\text{m}$ , la conductividad sería mayor. Esto permite concluir que el cálculo efectuado anteriormente corresponde al coeficiente de transferencia mínimo que tiene el lecho catalítico, en el caso de ausencia de partículas de catalizador, y se ha demostrado que el coeficiente mínimo es bastante alto para compensar la pérdida de calor del lecho debida a la endotermicidad de la reacción química.

## 6.2 VELOCIDAD DE REACCIÓN

El estudio de la velocidad de reacción empieza con el cálculo de la constante de equilibrio y de la conversión en equilibrio. La constante de equilibrio  $K_{eq}$  se ha calculado a través de las Ecuaciones (6.22) y (6.23), considerando una  $T_{ref}$  de 298.15 K:

$$K_{eq(T_{ref})} = \exp\left(\frac{-\Delta^{\circ}g}{T_{ref}R}\right) \quad (6.22)$$

$$\ln(K_{eq}) = \ln(K_{eq(T_{ref})}) - \frac{\Delta H^{\circ}_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (6.23)$$

Donde  $\Delta^{\circ}g$  es la variación de la energía libre de reacción de Gibbs estándar (a 298.15 K y 1 atm, [J mol<sup>-1</sup>]) y se calcula como la sumatoria de las energías libres de Gibbs estándares de los compuestos [J mol<sup>-1</sup>] multiplicadas por su respectivo coeficiente estequiométrico,  $R$  es la constante de los gases ideales (0.08206 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $\Delta H^{\circ}_r$  es la variación de entalpía estándar de la reacción [J mol<sup>-1</sup>] y  $T$  la temperatura [K]. La conversión en equilibrio  $x_{eq}$  se ha calculado considerando que la constante de equilibrio es proporcional a la constante de equilibrio calculada usando las fracciones molares de los gases  $K_{eq,c}$  (Ec. (6.24)-(6.25)):

$$K_{eq} = K_{eq,c} p^{-\Delta\alpha} \quad (6.24)$$

$$K_{eq,c} = \frac{(y_{H_2})^{3/2} (y_{N_2})^{1/2}}{y_{NH_3}} \quad (6.25)$$

Donde  $p$  es la presión [atm],  $\Delta\alpha$  es la variación del número de moles de la reacción (en el caso de la reacción de descomposición del amoníaco la variación es  $1/2 + 3/2 - 1 = 1$ ), y  $y_i$  es la fracción molar del compuesto  $i$ . Las fracciones molares de los gases dependen de las fracciones molares de entrada ( $y_{e,H_2}$ ,  $y_{e,N_2}$ ,  $y_{e,NH_3}$ ) y de la conversión  $x$ , considerando la expansión del gas con la temperatura, según las ecuaciones (6.26)-(6.28):

$$y_{H_2} = \frac{y_{e,H_2} + \frac{3}{2} y_{e,NH_3} x}{1 + y_{e,NH_3} x} \quad (6.26)$$

$$y_{N_2} = \frac{y_{e,N_2} + \frac{1}{2}y_{e,NH_3}x}{1 + y_{e,NH_3}x} \quad (6.27)$$

$$y_{NH_3} = \frac{y_{e,NH_3}(1-x)}{1 + y_{e,NH_3}x} \quad (6.28)$$

Las constantes de equilibrio y las conversiones en equilibrio para las diferentes temperaturas considerando amoniaco puro como gas de entrada se reportan en la Tabla 6.7. De los resultados se puede considerar que la reacción es irreversible, siendo que la conversión en equilibrio es superior al 97 % en todos los casos examinados.

Tabla 6.7. Constante de equilibrio y conversiones en equilibrio para las diferentes temperaturas usando  $NH_3$  puro.

Temperatura [°C]	Constante de equilibrio $K_{eq}$	Conversión en equilibrio $x_{eq}$ [%]
350	24.6	97.5
400	47.8	98.7
450	84.6	99.2
500	139.0	99.6
550	215.1	99.7

Para determinar la ecuación cinética se ha llevado a cabo el balance de materia en estado estacionario (Ec (6.29)-(6.30)):

$$-v_r \rho_{ap} (1 - \varepsilon_L) f_v = \frac{dF_{NH_3}}{dV} \quad (6.29)$$

$$dF_{NH_3} = -F_{e,NH_3} dx \quad (6.30)$$

$$\rho_{ap} (1 - \varepsilon_L) f_v \int_0^{V_L} dV = \int_0^x \frac{F_{e,NH_3} dx}{v_r} \quad (6.31)$$

Siendo  $\rho_{ap}$  la densidad aparente del catalizador determinada con la técnica MIP ( $1651.8 \text{ kg m}^{-3}$ ),  $f_v$  la fracción volumétrica del catalizador calculada como el volumen de catalizador ( $0.0606 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ) dividido por el volumen total de la fase solida ( $3.095 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ),  $V_L$  el volumen total del lecho catalítico ( $4.095 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ),  $x$  es la conversión de amoniaco y  $v_r$  es la velocidad de reacción [ $\text{mol}_{NH_3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ].  $\varepsilon_L$  es la porosidad del lecho (0.2451) calculada con el modelo propuesto por Dias *et al.* [17] para lechos compuestos por mezclas de partículas esféricas de dos materiales con diferentes diámetros (Ec. (6.32)):

$$\varepsilon_L = \frac{\varepsilon_{av} f_v}{1 - \varepsilon_{av} (1 - f_v)} \exp \left( 1.2264 (1 - f_v)^{\frac{1}{\sqrt{\frac{d_{cat}}{d_p}}}} \right) \quad (6.32)$$

Donde  $\varepsilon_{av}$  (0.3855) es la porosidad promedio del lecho catalítico si estuviera compuesto únicamente por las partículas de catalizador con diámetro promedio  $d_{cat}$  (0.00010 m), calculada a través del modelo propuesto por Mariani *et al.* [11] (Ec. (6.21)), y  $d_p$  es el diámetro de las partículas de SiC (0.00037 m).

El modelo cinético se ha ajustado a los datos experimentales de conversión de amoniaco mediante un problema de estimación de parámetros utilizando el *software* MATLAB minimizando la función objetivo para la suma del cuadrado de los residuos, SSR (Ec. (6.34)):

$$SSR = \sum_{n=1}^N (x_n - x_{pred,n})^2 \quad (6.33)$$

Donde  $x_{pred,n}$  es la conversión estimada por el modelo,  $x_n$  corresponde al valor  $n$  de la conversión medida experimentalmente y  $N$  es el número total de experimentos. Con este fin, se realizó una regresión no lineal no ponderada utilizando la función MATLAB *nlinfit*. El análisis cinético se ha completado con una estimación de los intervalos de confianza de los parámetros de la velocidad de reacción, con la función complementaria *nlpredci*.

Tal y como ya se ha comentado, el análisis cinético se ha realizado con los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500. Inicialmente se ha llevado a cabo un análisis de los efectos del hidrógeno y el nitrógeno (los productos de la reacción) sobre la conversión de amoníaco con el catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 mediante la introducción de diferentes concentraciones de  $H_2$  y  $N_2$  en el flujo del gas de entrada (Figura 6.1). Según los resultados, la adición de hidrógeno al flujo de gas de entrada conduce a una importante disminución en la conversión de amoníaco (Figura 6.1A). Por el contrario, después de la adición de nitrógeno, la conversión de amoníaco se ha mantenido constante (Figura 6.1B). Esto demuestra no solo que el  $N_2$  es cinéticamente inerte, sino también que no existe limitación de equilibrio en las condiciones estudiadas y, en consecuencia, el comportamiento mostrado por el hidrógeno es un verdadero efecto de inhibición. El efecto de inhibición del  $H_2$  ha sido reportado en varios trabajos publicados en la literatura [18,19].

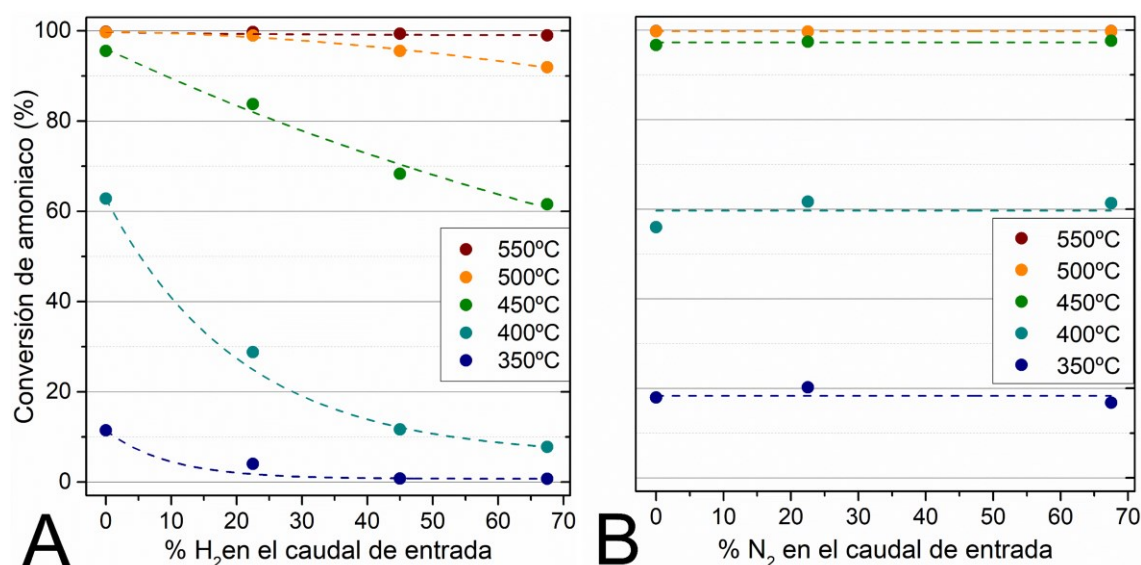


Figura 6.1 Ensayos catalíticos de descomposición de amoníaco realizados en 5Ni1Ru-Ce-A-500 a diferentes concentraciones de entrada de (A) hidrógeno y (B) nitrógeno. GHSV DE 7320 h<sup>-1</sup>, F/W=30.0 L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y 10 % de NH<sub>3</sub> en Ar.

La determinación de la velocidad de reacción se ha llevado a cabo probando diferentes expresiones cinéticas obtenidas aplicando el método Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), considerando los siguientes pasos elementales (Ec. (6.34)-(6.39)):





Donde  $s$  representa un sitio activo vacío de la superficie del catalizador,  $(g)$  indica estado de gas y  $(a)$  indica adsorbido. Después de una inicial adsorción de  $\text{NH}_3$  y una posible reacción inversa de desorción, se produce la dehidrogenación del amoníaco adsorbido en tres pasos intermedios ( $\text{NH}_{3(a)} \rightarrow \text{NH}_{2(a)} \rightarrow \text{NH}_{(a)} \rightarrow \text{N}_{(a)}$ , Ec. (6.35)-(6.37)). Los pasos de dehidrogenación se han considerado reversibles. Las pruebas experimentales (Figura 6.1) han mostrado que la velocidad de descomposición no depende de la presencia de  $\text{N}_2$ , mientras que está inhibida por la presencia de  $\text{H}_2$ . Por esta razón, la Ec. (6.38) (desorción y recombinación de  $\text{N}_2$ ) se considera irreversible, mientras que la Ec. (6.39) (desorción y recombinación de  $\text{H}_2$ ) es reversible (adsorción de  $\text{H}_2$  en fase gas) [19]. Las ecuaciones de la velocidad de reacción  $v_{rn}$  determinadas con el método LHHW se presentan en las Ec. (6.40)-(6.45):

$$\text{Paso 1: } v_{r_1} = \frac{k_1 C_{\text{NH}_3}}{1 + \sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6}} \quad (6.40)$$

$$\text{Paso 2: } v_{r_2} = \frac{k_2 K_1 C_{\text{NH}_3}}{(1 + K_1 C_{\text{NH}_3} + \sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})^2} \quad (6.41)$$

$$\text{Paso 3: } v_{r_3} = \frac{k_3 K_1 K_2 C_{\text{NH}_3}}{\sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6} (1 + K_1 C_{\text{NH}_3} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{NH}_3}}{\sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6}} + \sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})^2} \quad (6.42)$$

$$\text{Paso 4: } v_{r_4} = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{H}_2}/K_6 (1 + K_1 C_{\text{NH}_3} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{NH}_3}}{\sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6}} + \frac{K_1 K_2 K_3 C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{H}_2}/K_6} + \sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})^2} \quad (6.43)$$

$$\text{Paso 5: } v_{r_5} = k_5 \left( \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 C_{\text{NH}_3}}{(\sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})^3 (1 + K_1 C_{\text{NH}_3} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{NH}_3}}{\sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6}} + \frac{K_1 K_2 K_3 C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{H}_2}/K_6} + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 C_{\text{NH}_3}}{(\sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})^3} + \sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})} \right)^2 \quad (6.44)$$

$$\text{Paso 6: } v_{r_6} = k_6 \quad (6.45)$$

Estas ecuaciones se han obtenido considerando cada paso como limitante de la reacción ( $v_r = v_{rn}$ , donde  $n$  es el número del paso limitante) y que todos los otros pasos están en equilibrio ( $v_{ra}/k_a \rightarrow 0$ , donde  $a$  es el número del paso no limitante). Las expresiones utilizadas para los diferentes pasos se presentan en las ecuaciones (6.46)-(6.51):

$$\text{Paso 1: } v_{r_1} = k_1 C_{\text{NH}_3} \theta_v - \frac{k_1}{K_1} \theta_{\text{NH}_3} \quad (6.46)$$

$$\text{Paso 2: } v_{r_2} = k_2 \theta_{\text{NH}_3} \theta_v - \frac{k_2}{K_2} \theta_{\text{NH}_2} \theta_H \quad (6.47)$$

$$\text{Paso 3: } v_{r_3} = k_3 \theta_{\text{NH}_2} \theta_v - \frac{k_3}{K_3} \theta_{\text{NH}} \theta_H \quad (6.48)$$

$$\text{Paso 4: } v_{r_4} = k_4 \theta_{NH} \theta_v - \frac{k_4}{K_4} \theta_N \theta_H \quad (6.49)$$

$$\text{Paso 5: } v_{r_5} = k_5 \theta_N^2 \quad (6.50)$$

$$\text{Paso 6: } v_{r_6} = k_6 \theta_H^2 - \frac{k_6}{K_6} C_{H_2} \theta_v^2 \quad (6.51)$$

Donde  $\theta_i$  indica un sitio activo ocupado por la especie  $i$ ,  $\theta_v$  es un sitio vacío y  $k_n$  son las constantes de los pasos elementales de la reacción. Las constantes  $K_n$  representan las constantes de reacción  $k_n$  divididas por las relativas constantes de las reacciones inversas  $k_n$ . Para determinar la ecuación de la velocidad de reacción se ha elegido la expresión entre las Ec. (6.40)-(6.45) para la cual la suma del cuadrado de los residuos ( $SSR$ ) con respecto a los resultados experimentales es mínima, combinado con el criterio de selección del modelo ( $MSC$ , Ec. (6.52)-(6.53)) [20]:

$$MSC = \ln \left( \frac{SST}{SSR} \right) - \left( \frac{2par}{N} \right) \quad (6.52)$$

$$SST = \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2 \quad (6.53)$$

Donde  $par$  es el número de parámetros y  $N$  el número total de puntos experimentales. La varianza de  $SSR$  también se ha calculado para confirmar la selección del modelo, usando la expresión (6.54):

$$VAR = \sqrt{\frac{SSR}{N - par}} \quad (6.54)$$

La comparación de los parámetros estadísticos calculados se presenta en la Tabla 6.8. Se ha descartado la expresión cinética obtenida al considerar el último paso del mecanismo propuesto como paso determinante ((6.39), desorción de hidrógeno), ya que da como resultado una cinética de orden cero, que no sigue el comportamiento cualitativo observado a partir de los datos experimentales. La expresión obtenida considerando la **primera deshidrogenación de amoniaco** (Ec. (6.35)) como paso límite de la reacción ha sido la que mejor se ha ajustado a los datos experimentales obtenidos con los catalizadores, tanto para 5Ni1Ru-Ce-A-500 como para 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, ya que ha presentado los valores más altos de  $MSC$  y  $R^2$ , y una baja varianza y  $SSR$  (Tabla 6.8).

Tabla 6.8 Parámetros estadísticos de las expresiones de velocidad obtenidas según el paso considerado como paso limitante de la reacción.

5Ni1Ru-Ce-A-500	Paso limitante	SSR	Varianza de SSR	MSC	R <sup>2</sup> [%]
	1	0.194	0.028	3.509	97
	2	0.070	0.010	4.523	99
	3	0.069	0.010	4.503	99
	4	0.506	0.075	2.471	94
	5	0.080	0.012	4.278	99
2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500	Paso limitante	SSR	Varianza de SSR	MSC	R <sup>2</sup> [%]
	1	0.305	0.051	2.593	94
	2	0.109	0.018	3.622	98
	3	0.104	0.018	3.619	98
	4	0.481	0.083	2.037	93
	5	0.105	0.018	3.509	98

Por lo tanto, la ecuación de la velocidad de reacción  $v_r$  es (6.55):

$$v_r = \frac{k_2 K_1 C_{NH_3}}{(1 + K_1 C_{NH_3} + \sqrt{C_{H_2}/K_6})^2} \quad (6.55)$$

Donde  $k_2$  es la constante específica de la velocidad de reacción [ $\text{mol}_{NH_3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ],  $K_1$  es la constante de adsorción de amoníaco [ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ],  $K_6$  es la constante de desorción de hidrógeno [ $\text{mol m}^{-3}$ ] y  $C_{NH_3}$  y  $C_{H_2}$  son las concentraciones de amoníaco e hidrógeno [ $\text{mol m}^{-3}$ ]. La constante específica  $k_2$  depende del factor de frecuencia  $k_0$  [ $\text{mol}_{NH_3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ], de la energía de activación  $E_k$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] y de la temperatura  $T$  [K] a través de la relación de Arrhenius (6.56):

$$k_2 = k_0 e^{-E_k/RT} \quad (6.56)$$

Para determinar la variación de las constantes  $K_1$  y  $K_6$  con la temperatura y determinar la entalpia asociada se han calculado estos parámetros para cada temperatura utilizada en los experimentos, y se ha encontrado que las constantes no mostraban una tendencia definida con la temperatura, o que la variación de las constantes de adsorción y desorción con la temperatura era pequeña. Por ejemplo, para el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, la relación entre los valores más altos y más bajos de  $K_1$  (similar para  $K_6$ ) ha sido de aproximadamente 2.5, mientras que en la misma situación la relación entre los valores más altos y más bajos de  $k_2$  ha sido de 37.5. Teniendo en cuenta estos resultados, se han fijado  $K_1$  y  $K_6$  como valores constantes con la temperatura para la regresión de los resultados experimentales en el rango de temperatura utilizado [20]. Por otro lado, se ha verificado la consistencia de los parámetros cinéticos según la Tabla 6.10 del libro de Vannice "Kinetics of catalytic reactions" [2]. En esta Tabla se reporta que el valor de la constante específica de la velocidad de reacción por sitio activo  $A_d$  tiene que ser inferior a  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Para los dos catalizadores se ha obtenido:  $A_d(5Ni1Ru-Ce-A-500) = 7.87 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  y  $A_d(2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500) = 1.34 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , por tanto, los parámetros cinéticos satisfacen los criterios determinados por Vannice.

Los parámetros cinéticos obtenidos y sus intervalos de confianza se reportan en la Tabla 6.9. Los valores de la energía de activación,  $124 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  para 5Ni1Ru-Ce-A-500 y  $107 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$  para 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, están en el rango de los valores reportados en la literatura para otros catalizadores [18,19,21-29]. El valor más bajo de la energía de activación encontrado,  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ha sido reportado por Itoh *et al.* [30] para un catalizador de Fe soportado sobre ceria-zirconia. Deng *et al.* [31] han determinado una energía de activación de  $54 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Ni/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>; en el mismo trabajo reportaron valores de 71 y 99.5 kJ mol<sup>-1</sup> para Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Hu *et al.* [32] han reportado una energía de activación de 149.2 kJ mol<sup>-1</sup> para Ru/CeO<sub>2</sub>. Las energías de activación de 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 se encuentran entre las de Ni/CeO<sub>2</sub> y Ru/CeO<sub>2</sub>. Otros estudios reportan una energía de activación alrededor de 90 kJ mol<sup>-1</sup> por catalizadores de Pt o Rh (88 kJ mol<sup>-1</sup>) [33], Al-Ca-Fe (87 kJ mol<sup>-1</sup>) [34] o Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95 kJ mol<sup>-1</sup>) [35].

Tabla 6.9 Parámetros cinéticos de la ecuación de velocidad de descomposición de amoníaco para los catalizadores 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500.

Parámetro	5Ni1Ru-Ce-A-500	2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500
$k_0$ [ $\text{mol}_{NH_3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$3.9 \times 10^6 \pm 0.7 \times 10^6$	$3.3 \times 10^5 \pm 0.8 \times 10^5$
$E_k$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$124 \pm 8$	$107 \pm 11$
$K_1$ [ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ]	$1.1 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.3$
$K_6$ [ $\text{mol m}^{-3}$ ]	$4.7 \times 10^{-2} \pm 0.1 \times 10^{-2}$	$4.5 \times 10^{-2} \pm 0.2 \times 10^{-2}$



### 6.3 RESISTENCIAS A LA TRASFERENCIA DE MATERIA Y ENERGÍA

En el interior de un catalizador poroso ocurren dos procesos: la reacción y el transporte de los fluidos por difusión. Para verificar si en el interior de la partícula de catalizador se generan resistencias a la transferencia de materia se calcula el módulo de Thiele  $\varphi$  [36], que permite determinar la relación entre la velocidad de la reacción y la velocidad de transporte por difusión. Se ha calculado asumiendo que  $D_{ef}$  es contante en toda la partícula a través de la Ec. (6.57), considerando la reacción de primer orden irreversible y usando el coeficiente  $k_2$  encontrado en el análisis de la velocidad de reacción (Sección 6.2), y la densidad aparente del catalizador  $\rho_{ap}$  ( $1651.8 \text{ kg m}^{-3}$ ):

$$\varphi = \frac{r_{cat}}{3} \sqrt{\frac{\rho_{ap} k_2 (RT/p)}{D_{ef, NH_3}}} \quad (6.57)$$

Donde  $r_{cat}$  es el radio de la partícula de catalizador (en ausencia de una distribución de tamaño adecuada se considera que el radio promedio de las partículas del catalizador sea  $0.05 \times 10^{-3} \text{ m}$ , siendo que el 100 % de las partículas tiene un tamaño de grano inferior a  $400 \mu\text{m}$  y el 95.3 % inferior a  $180 \mu\text{m}$ ) y  $D_{ef, NH_3}$  es la difusividad efectiva del amoniaco [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ].  $D_{ef, NH_3}$  se calcula considerando la porosidad  $\varepsilon_{cat}$  (0.6342, técnica MIP) y la tortuosidad de la partícula de catalizador  $\tau_{cat}$  (2.5309, técnica MIP) a través de la ecuación (6.58):

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_{cat} D_{NH_3}}{\tau_{cat}} \quad (6.58)$$

Donde  $D_{NH_3}$  es la difusividad del amoniaco [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ] y se calcula usando la ecuación de Bosanquet (6.59):

$$D_{NH_3} = \frac{D_{k, NH_3} D_{m, NH_3}}{D_{k, NH_3} + D_{m, NH_3}} \quad (6.59)$$

$D_{k, NH_3}$  es la difusión Knudsen [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ] y  $D_{m, NH_3}$  es la difusividad molecular [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ], que se calculan a través de las ecuaciones (6.60) y (6.61) (Chapman y Enskog):

$$D_{k, NH_3} = \frac{2r_{por}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{NH_3}}} \quad (6.60)$$

$$D_{m, NH_3} = \frac{0.00266T^{3/2}}{pM_{NH_3-Ar}^{0.5} \sigma_{NH_3-Ar}^2 \Omega_{NH_3-Ar}} \quad (6.61)$$

Donde  $r_{por}$  es el radio promedio de los poros ( $1.725 \times 10^{-8} \text{ m}$ , técnica MIP),  $R$  es la constante de los gases ( $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  la temperatura [K],  $M_{NH_3-Ar}$  es el peso molecular conjunto de los dos gases [ $\text{kg mol}^{-1}$ ] y  $p$  la presión ( $1.01325 \text{ bar}$ ). Los parámetros  $\sigma_{NH_3-Ar}$  y  $\Omega_{NH_3-Ar}$  son la longitud característica de Lennard-Jones [Å] y la integral de colisión por difusión, respectivamente. Las ecuaciones usadas para el cálculo de  $M_{NH_3-Ar}$ ,  $\sigma_{NH_3-Ar}$  y  $\Omega_{NH_3-Ar}$  se reportan en las ecuaciones (6.62)-(6.65):

$$M_{NH_3-Ar} = 2 \left( \frac{1}{M_{NH_3}} + \frac{1}{M_{Ar}} \right)^{-1} \quad (6.62)$$

$$\sigma_{NH_3-Ar} = \frac{\sigma_{NH_3} + \sigma_{Ar}}{2} \quad (6.63)$$

$$T^* = \frac{KT}{(\zeta_{NH_3} \zeta_{Ar})^{1/2}} \quad (6.64)$$

$$\Omega_{NH_3-Ar} = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.1561}} + \frac{0.193}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (6.65)$$

Donde  $M_i$  es el peso molecular del gas  $i$  [g mol<sup>-1</sup>],  $\sigma$  y  $\zeta$  son la longitud [Å] y la energía característica de Lennard-Jones respectivamente,  $T$  la temperatura [K] y  $K$  una constante. Los coeficientes  $\sigma_{NH_3}$ ,  $\sigma_{Ar}$ ,  $\zeta_{NH_3}/K$  y  $\zeta_{Ar}/K$  se encuentran tabulados y corresponden a los valores 2.900 Å, 3.542 Å, 558.3 K y 93.3 K, respectivamente [5]. Finalmente es posible calcular el módulo de Thiele  $\varphi$  y consecuentemente la efectividad  $\eta$  a través de la Ec. (6.66) para una velocidad de reacción de primer orden, obteniendo para los dos catalizadores y en todas las condiciones de reacción usadas que, en el caso de ausencia de H<sub>2</sub> en el caudal de entrada, la resistencia a la transferencia de materia es despreciable ( $\eta > 0.95$ ).

$$\eta = \frac{3}{\varphi^2} (\varphi \coth \varphi - 1) \quad (6.66)$$

Para la verificación de la ausencia de resistencias internas a la transferencia de energía se estima el perfil de la temperatura en el interior de la partícula a través de la Ec. (6.67):

$$T = T^s - \frac{\Delta H_r^o D_{ef,NH_3}}{\lambda_{ef,NH_3}} (C_{NH_3}^s - C_{NH_3}) \quad (6.67)$$

Donde  $T$  es la temperatura [K] en el punto con concentración de amoníaco  $C_{NH_3}$  [mol mL<sup>-1</sup>],  $T^{sup}$  y  $C_{NH_3}^s$  la temperatura y la concentración de amoníaco en la superficie de la partícula,  $D_{ef,NH_3}$  la difusividad efectiva [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>] y  $\lambda_{ef,NH_3}$  la conductividad efectiva de la partícula [W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]. Se ha concluido que no hay resistencia a la transferencia de masa en el interior de la partícula de catalizador ya que la diferencia entre la concentración de amoníaco en la superficie y en el interior de la partícula es nula o despreciable. De la Ec. (6.67) resulta que  $T \approx T^s$ , es decir que la temperatura en el interior de la partícula es la misma o suficientemente parecida como para considerar que no hay resistencia a la transferencia de energía en el interior de la partícula.

## 6.4 RESULTADOS CATALÍTICOS

La Figura 6.2 y Figura 6.3 muestran la comparación entre los resultados de conversión de amoníaco obtenidos experimentalmente y los estimados con el modelo cinético para 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500, respectivamente. En el *parity plot* tanto del catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 (Figura 6.2A) como de 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 (Figura 6.3A) se observa una buena correlación dentro de los límites de una diferencia de  $\pm 10$  %, y la mayoría de los valores caen dentro de la diferencia de  $\pm 5$  %. La mayor desviación entre los valores experimentales y los teóricos se observa a bajas temperaturas debido a los bajos valores de conversión. De todos modos, no hay desviaciones sistemáticas evidentes y el modelo puede considerarse robusto. La Figura 6.2B y Figura 6.3B muestran una comparación entre los valores obtenidos experimentalmente (puntos) y los obtenidos con la simulación (líneas) en los experimentos llevados a cabo a diferentes tiempos de contacto y temperaturas para los dos catalizadores, donde se observa una buena correlación en ambos casos. La conversión, como es de esperar, aumenta con el aumento del tiempo de

contacto entre el gas y el catalizador. En la Figura 6.2C y Figura 6.3C se reportan los resultados experimentales y simulados a diferentes concentraciones de amoniaco en el gas de entrada para los dos catalizadores en estudio, donde se puede ver que al disminuir de la concentración del amoniaco en el caudal la conversión aumenta progresivamente. La desviación entre los valores de conversión de amoniaco experimentales y simulados es más evidente a la temperatura más alta utilizada para el diseño del modelo (500 °C), aunque se encuentra dentro del rango de  $\pm 10\%$ . Finalmente, en la Figura 6.2D y Figura 6.3D se reportan los resultados experimentales y simulados introduciendo diferentes concentraciones de hidrógeno en el caudal de gas de entrada al reactor, donde se puede ver que para ambos catalizadores la conversión de amoniaco decrece de manera importante con el aumento de la concentración de hidrógeno, hasta una disminución máxima de 55 % a 400 °C para el catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 (73 % para el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500) entre la conversión obtenida sin hidrógeno en el caudal de entrada y una concentración de 67 % de  $H_2$ . En todos los ensayos se ha obtenido una conversión más alta con el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 respecto a 5Ni1Ru-Ce-A-500 bajo las mismas condiciones de reacción.

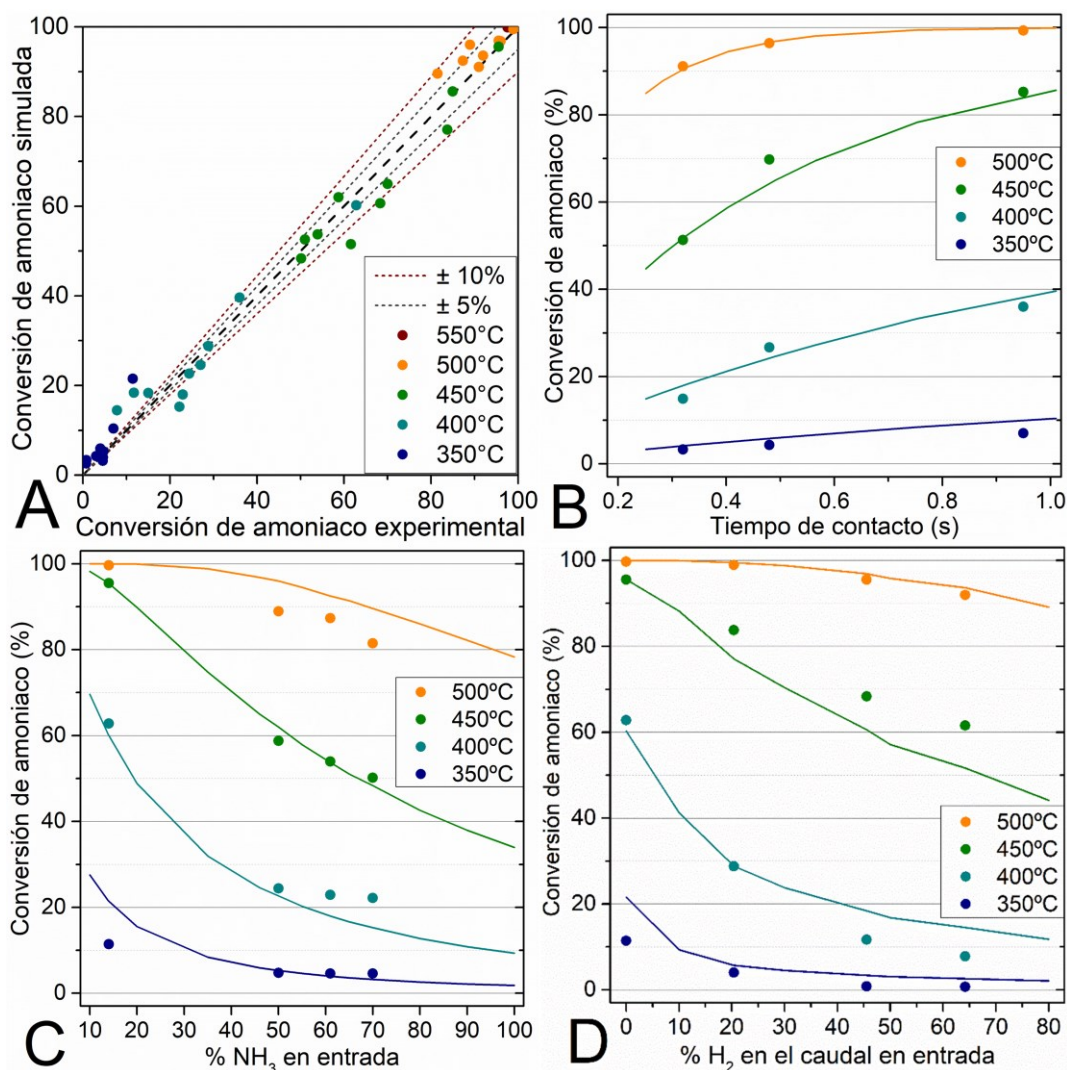
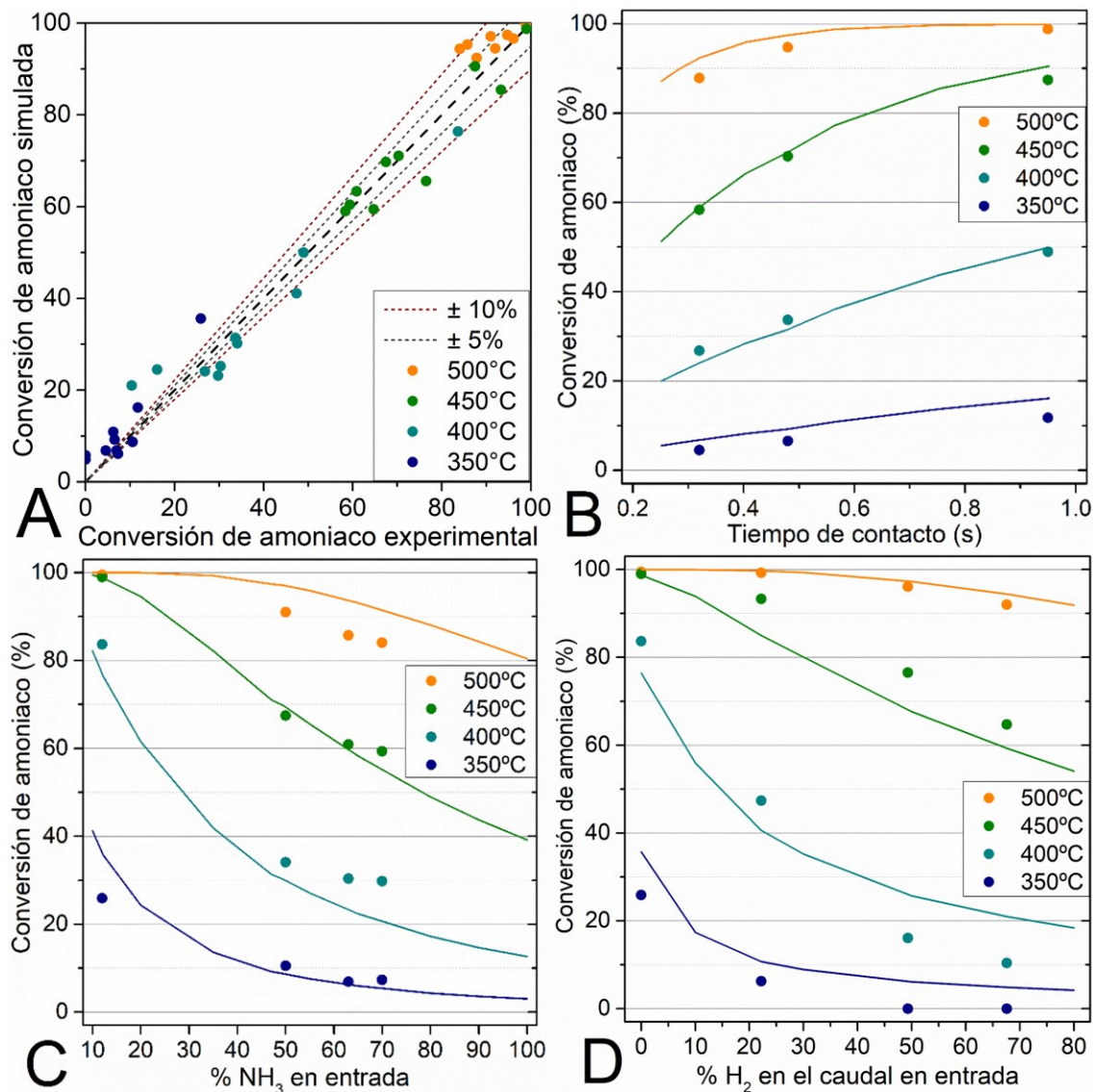


Figura 6.2 (A) Parity plot entre los valores de conversión de amoniaco experimentales y estimados con el modelo cinético desarrollado para 5Ni1Ru-Ce-A-500 y (B) valores experimentales (puntos) y simulados (líneas) de conversión de amoniaco con diferentes tiempos de contacto, (C) vol. % de  $NH_3$  y (D) vol. % de  $H_2$  de entrada.



6.5 Simulación

Figura 6.3 (A) Parity plot entre los valores de conversión de amoniaco experimentales y estimados con el modelo cinético desarrollado para 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 y (B) valores experimentales (puntos) y simulados (líneas) de conversión de amoniaco con diferentes tiempos de contacto, (C) vol. % de NH<sub>3</sub> y (D) vol. % de H<sub>2</sub> de entrada.

## 6.5 SIMULACIÓN

El modelo cinético se puede utilizar para simular el comportamiento de los catalizadores con el fin de obtener las mejores condiciones de operación para la producción de hidrógeno. La Figura 6.4 muestra un gráfico tridimensional de la influencia de la temperatura y el tiempo de contacto entre el gas y el catalizador sobre la conversión de amoniaco, usando una corriente de NH<sub>3</sub> puro y el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500. Como era de esperar, la conversión de amoniaco se ve fuertemente afectada por ambos parámetros, siendo preferibles temperaturas y tiempos de contacto altos. Se puede observar que la temperatura más baja a la que se alcanza la conversión completa de amoniaco (> 99 %) es de 450 °C con un flujo de amoniaco puro utilizando el catalizador en estudio, y un tiempo de contacto de 4.6 s (F/W de 3.2 L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Si el objetivo es optimizar la tasa de producción de hidrógeno, la combinación adecuada es un tiempo de contacto de 1.6 s, que corresponde a un F/W de 9 L



$\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , y una temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . En estas condiciones se pueden obtener  $13.5 \text{ L}_{\text{H}_2} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

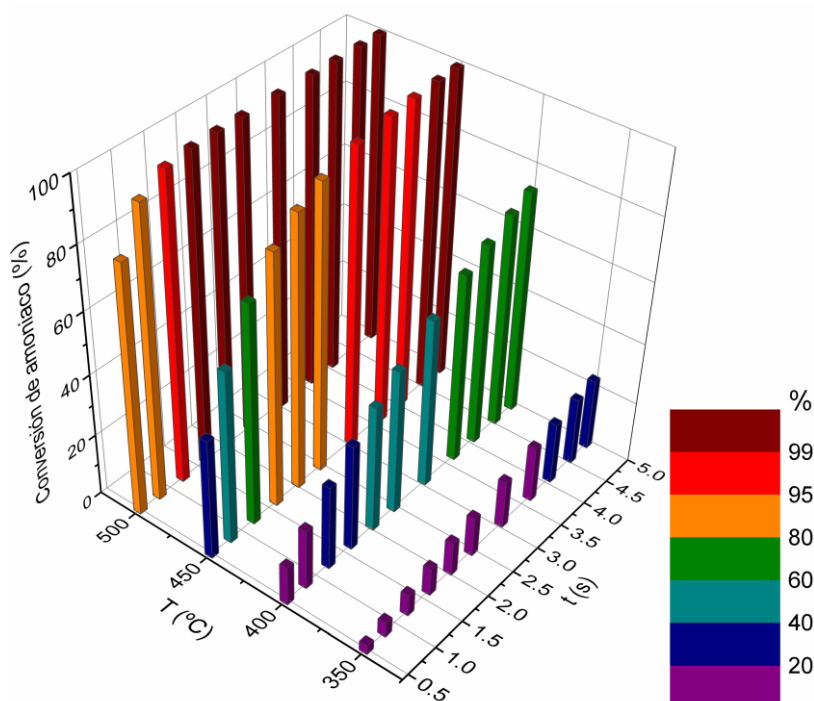


Figura 6.4 Resultados de la simulación de la conversión de amoníaco usando el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 y amoníaco puro a diferentes temperaturas y tiempos de contacto.

## 6.6 CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo cinético utilizando la expresión de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para la descomposición de amoníaco en un reactor de lecho fijo, después de haber confirmado la operación isotérmica del lecho catalítico, utilizando los catalizadores 5Ni1Ru-Ce-A-500 y 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500. Se ha determinado la expresión de la velocidad de reacción que mejor describe los resultados de descomposición de amoníaco obtenidos experimentalmente considerando el mecanismo de la reacción, determinando que la descomposición de amoníaco sobre los catalizadores analizados se inhibe por la presencia de  $\text{H}_2$ , pero no depende de la presencia de  $\text{N}_2$ .

Los valores estimados de la energía de activación para los catalizadores bimetálicos Ni-Ru/ $\text{CeO}_2$ ,  $107\text{-}124 \text{ kJ mol}^{-1}$ , se encuentran entre los reportados en la literatura para catalizadores Ni/ $\text{CeO}_2$  y Ru/ $\text{CeO}_2$  monometálicos. El análisis cinético sugiere que la deshidrogenación del amoníaco adsorbido en la superficie del catalizador es el paso limitante de la reacción para ambos catalizadores estudiados y que no hay limitaciones de transferencia de materia y energía dentro de las partículas de catalizador.

El modelo cinético se ha usado para simular la tasa de producción de hidrógeno en diferentes condiciones de operación, variando el tiempo de contacto entre el reactivo y el catalizador usando una corriente de amoníaco puro, obteniendo que la temperatura más baja a la que se alcanza la conversión completa de amoníaco es de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de contacto de 4.6 s con el catalizador 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500.

## REFERENCIAS

- [1] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition*, Wiley, **2006**.
- [2] M. A. Vannice. *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, **2005**.
- [3] Gilbert F. Froment, K. B. Bischoff, J. De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design, 3rd Edition*, Wiley, **2011**.
- [4] R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney. *Perry's Chemical Engineer's Handbook, 8th Edition*, McGraw-Hill, **2007**.
- [5] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. *The Properties of Gases & Liquids, 4th Edition*, McGraw-Hill, **1987**.
- [6] A. G. Dixon, L. A. Labua. Wall-to-fluid coefficients for fixed bed heat and mass transfer. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **1985**, *28*, 879–881.
- [7] W. E. Olbrich, O. E. Potter. Mass transfer from the wall in small diameter packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, *27*, 1733–1743.
- [8] N. O. Lemcoff, S. I. Pereira Duarte, O. M. Martínez. Heat Transfer in Packed Beds. *Rev. Chem. Eng.*, **1990**, *6*, 229–292.
- [9] R. Bauer, E. U. Schlunder. Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow. *Int. Chem. Eng.*, **1978**, *18*, 181–204.
- [10] "Silicon Carbide Material Properties [Citado el 06 Julio 2021]. Disponible online: <https://www accuratus.com/>" **n.d.**
- [11] N. J. Mariani, W. I. Salvat, O. M. Martínez, G. F. Barreto. Packed bed structure: Evaluation of radial particle distribution. *Can. J. Chem. Eng.*, **2002**, *80*, 186–193.
- [12] J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner, A. C. Cleland. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2005**, *48*, 2150–2158.
- [13] J. Lee, T. S. Yun, S.-U. Choi. The effect of particle size on thermal conduction in granular mixtures. *Materials.*, **2015**, *8*, 3975–3991.
- [14] K. B. Hadjov, D. P. Dontchev. Influence of the particle size distribution on the thermal conductivity of nanofluids. *J. Nanoparticle Res.*, **2008**, *11*, 1713–1718.
- [15] T. S. Yun, T. M. Evans. Three-dimensional random network model for thermal conductivity in particulate materials. *Comput. Geotech.*, **2010**, *37*, 991–998.
- [16] M. Gupta, J. Yang, C. Roy. Modelling the Effective Thermal Conductivity in Polydispersed Bed Systems: A Unified Approach using the Linear Packing Theory and Unit Cell Model. *Can. J. Chem. Eng.*, **2010**, *80*, 830–839.
- [17] C. M. White, R. R. Steeper, A. E. Lutz. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, *31*, 1292–1305.
- [18] V. Prasad, A. M. Karim, A. Arya, D. G. Vlachos. 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. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 5255–5265.
- [19] A. Takahashi, T. Fujitani. Kinetic Analysis of Decomposition of Ammonia over Nickel and Ruthenium Catalysts. *J. Chem. Eng. Japan*, **2016**, *49*, 22–28.
- [20] S. Armenise, E. García-Bordejé, J. L. Valverde, E. Romeo, A. Monzón. A Langmuir-



- Hinshelwood approach to the kinetic modelling of catalytic ammonia decomposition in an integral reactor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 12104–12117.
- [21] A. Di Carlo, L. Vecchione, Z. Del Prete. Ammonia decomposition over commercial Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 808–814.
- [22] M. R. Rahimpour, A. Asgari. Production of hydrogen from purge gases of ammonia plants in a catalytic hydrogen-permselective membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 5795–5802.
- [23] G. Djéga-Mariadassou, C.-H. Shin, G. Bugli. Tamaru's model for ammonia decomposition over titanium oxynitride. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, *141*, 263–267.
- [24] S. T. Oyama. Kinetics of Ammonia Decomposition on Vanadium Nitride. *J. Catal.*, **1992**, *133*, 358–369.
- [25] R. W. McCabe. Kinetics of Ammonia Decomposition on Nickel. *J. Catal.*, **1983**, *79*, 445–450.
- [26] S. R. Deshmukh, A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos. Microreactor modeling for hydrogen production from ammonia decomposition on ruthenium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 2986–2999.
- [27] Y. Liu, H. Wang, J. Li, Y. Lu, H. Wu, Q. Xue, L. Chen. Monolithic microfibrous nickel catalyst co-modified with ceria and alumina for miniature hydrogen production via ammonia decomposition. *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, *328*, 77–82.
- [28] A. S. Chellappa, C. M. Fischer, W. J. Thomson. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications. *Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, *227*, 231–240.
- [29] A. Jedynak, Z. Kowalczyk, D. Szmigiel, W. Raróg-Pilecka, J. Zieli. Ammonia decomposition over the carbon-based iron catalyst promoted with potassium. *Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, *237*, 223–226.
- [30] M. Itoh, M. Masuda, K. Machida. Hydrogen Generation by Ammonia Cracking with Iron Metal-Rare Earth Oxide Composite Catalyst. *Mater. Trans.*, **2002**, *43*, 2763–2767.
- [31] Q.-F. Deng, H. Zhang, X.-X. Hou, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan. High-surface-area Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> solid solutions supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 15901–15907.
- [32] X.-C. Hu, X.-P. Fu, W.-W. Wang, X. Wang, K. Wu, R. Si, C. Ma, C.-J. Jia, C.-H. Yan. Ceria-supported ruthenium clusters transforming from isolated single atoms for hydrogen production via decomposition of ammonia. *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, *268*, 1–13.
- [33] G. Papapolymerou, V. Bontozoglou. Decomposition of NH<sub>3</sub> on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1997**, *120*, 165–171.
- [34] W. Arabczyk, J. Zamłyński. Study of the ammonia decomposition over iron catalysts. *Catal. Letters*, **1999**, *60*, 167–171.
- [35] J. Zhang, H. Xu, W. Li. Kinetic study of NH<sub>3</sub> decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect. *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, *296*, 257–267.
- [36] A. Rutherford. *Introduction to the Analysis of Chemical Reactors, 1st Edition*, Prentice Hall, **1966**.



# ESTUDIO DE LA REACCIÓN EN ESTRUCTURAS DE CANALES

En el séptimo Capítulo se presentan los resultados obtenidos ensayando las estructuras de canales preparadas, en particular las estructuras de microcanales de ceria impresas en 3D impregnadas con los catalizadores Ni y Ni-Ru, y los monolitos de cordierita con los mismos catalizadores soportados sobre óxido de cerio en polvo depositados en las paredes de sus canales. Se estudia la composición de la pasta de ceria en sus diferentes fases de preparación para determinar sus características fundamentales, estableciendo que la viscosidad de la pasta de ceria es debida a la disolución parcial de la ceria superficial y que después del tratamiento térmico la estructura está compuesta solo por óxido de cerio. Los resultados catalíticos han demostrado que la estructura de microcanales impresa en 3D es una solución mejor para la generación de hidrógeno a partir de amoníaco respecto al monolito convencional de cordierita y al catalizador en polvo, presentando además una elevada estabilidad.

# 7

Parte de este capítulo ha sido publicada en:

1) I. Lucentini, I. Serrano, L. Soler, N. J. Divins, J. Llorca. Ammonia decomposition over 3D-printed CeO<sub>2</sub> structures loaded with Ni. *Appl. Catal. A Gen.*, **2020**, 591, 1–9.

2) I. Lucentini, G. García Colli, C. Luzi, I. Serrano, L. Soler, N. J. Divins, O. M. Martínez, J. Llorca. Modelling and simulation of catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru deposited on 3D-printed CeO<sub>2</sub>. *Chem. Eng. J.*, **2021**.

7.1	Caracterización de la pasta de ceria .....	233
7.2	Estructuras con catalizador de níquel.....	235
7.2.1	Caracterización .....	235
7.2.2	Ensayos catalíticos .....	239
7.2.3	Estabilidad .....	241
7.3	Estructuras con catalizador de níquel y rutenio .....	243
7.3.1	Caracterización .....	244
7.3.2	Ensayos catalíticos .....	249
7.4	Conclusiones .....	250
	REFERENCIAS.....	252

Los catalizadores en polvo que han mostrado la actividad catalítica más alta entre los que se han preparado han sido los catalizadores soportados sobre ceria (nanopolicristalina, preparada con atomizador y reactor hidrotermal, y policristalina preparada a partir de precipitación directa). Por otro lado, las fases activas que han mostrado la mayor estabilidad han sido el níquel y el catalizador bimetálico compuesto por Ni-Ru, el cual ha mostrado una actividad notablemente superior respecto al catalizador monometálico. En este trabajo se ha estudiado una metodología para preparar una pasta de óxido de cerio para su posterior impresión con una impresora 3D y la fabricación a través de capas de filamentos de una estructura de canales enteramente compuesta por óxido de cerio, tal y como se describe en el Capítulo 4 (Metodología experimental, Sección 4.2). La estructura se ha impregnado con la fase activa elegida a través del método de la impregnación libre. Se han impreso estructuras cilíndricas de ceria con un diámetro de 15 mm, una altura de 6 mm y 32 canales.

## 7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PASTA DE CERIA

La muestra de ceria en polvo utilizada para preparar la pasta de óxido de cerio (Ce-A-SC), preparada sin calcinación a partir de la precipitación directa con amoníaco y usando nitrato de ceria como precursor, se ha caracterizado mediante FTIR, espectroscopia Raman y XRD. Las mismas técnicas se han utilizado para caracterizar la pasta de ceria después de un secado a 100 °C (Ce-A-PASTE) y la estructura de ceria final después de su calcinación a 500 °C (Ce-A-3D) (Figura 7.1 y Figura 7.2).

El espectro FTIR de la muestra de Ce-A-SC está dominado por bandas de absorción a aproximadamente 1523 y 1342  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 7.1), que corresponden a especies de carbonato en la superficie de la muestra [1-8]. Esto se observa de manera habitual como resultado de la reacción de los centros básicos de la superficie de la ceria con el  $\text{CO}_2$  atmosférico. La banda debida al estiramiento del enlace Ce-O aparece por debajo de 770  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro FTIR [9], y no es visible en el rango estudiado, aunque se pueden ver en el espectro Raman picos intensos a 462, 600 y 1167  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 7.2A), que son característicos de la estructura de  $\text{CeO}_2$ . Además, el patrón XRD de la muestra de Ce-A-SC (Figura 7.2B) muestra los picos de difracción característicos de la estructura de  $\text{CeO}_2$ .

Adicionalmente a las bandas relativas a los carbonatos, el espectro FTIR de Ce-A-PASTE (Figura 7.1) muestra nuevas bandas a 1440, 1176 y 995  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyen a la disolución parcial de la ceria debida a la adición de ácido nítrico, y la concomitante formación de grupos de nitrato de cerio en la superficie [10]. Estos grupos nitrato en la superficie probablemente actúan como conectores entre partículas de ceria adyacentes y originan la viscosidad de la pasta. La presencia de nitrato de cerio se reconoce también en el espectro Raman de Ce-A-PASTE (Figura 7.2A) a 741, 1046 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Además de las bandas de nitrato, la presencia de una banda ancha a aproximadamente 3500  $\text{cm}^{-1}$  acompañada de una banda bien definida a 1631  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros FTIR de la muestra Ce-A-PASTE indica la presencia de agua adsorbida y/o grupos hidroxilo en la superficie. Sin embargo, tanto el espectro Raman como el patrón XRD de Ce-A-PASTE (Figura 7.2) muestran la presencia masiva de ceria, lo cual es una clara indicación de que la disolución de las partículas de ceria solo ocurre en la superficie.

Finalmente, los espectros FTIR y Raman de la estructura impresa en 3D, Ce-A-3D, muestran la desaparición de las bandas de nitrato después de la calcinación. Por otro lado, el espectro FTIR de Ce-A-3D muestra, además de bandas débiles relativas a los carbonatos superficiales similares al polvo de Ce-A-SC de partida, una banda prominente a aproximadamente 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda es una clara indicación de la presencia de grupos hidroxilo en la superficie, que probablemente se forman a partir de la disolución superficial parcial de la ceria por el ácido nítrico seguida por el secado y calcinación. Este proceso (que llamamos “sinterización química”) confiere la resistencia mecánica necesaria a las estructuras de ceria impresas en 3D sin necesidad de añadir ningún otro compuesto químico (“*binder*”). Como era de esperar, el patrón XRD de Ce-A-3D muestra los picos característicos de  $\text{CeO}_2$  cristalino (Figura 7.2B) y el tamaño medio de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer es de aproximadamente 14 nm.

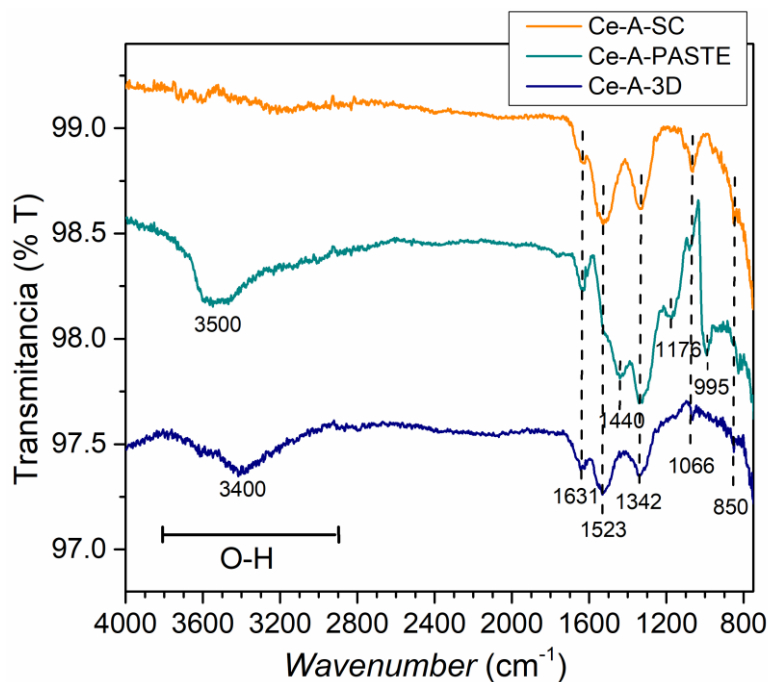


Figura 7.1 Espectros FTIR de Ce-A-SC en polvo, Ce-A-PASTE seco y de la estructura impresa Ce-A-3D.

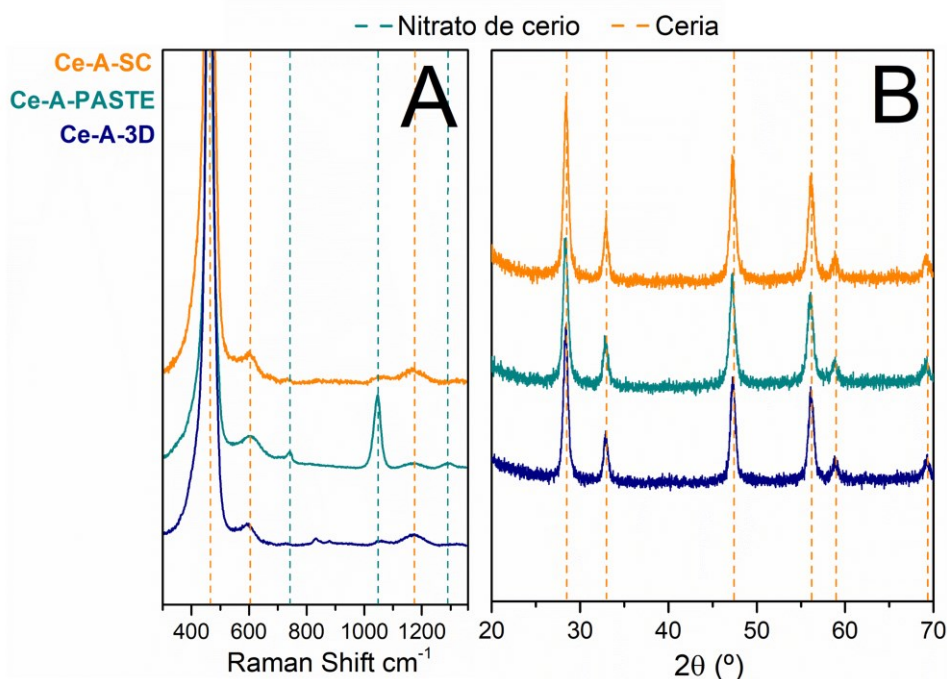


Figura 7.2 (A) Espectros Raman y (B) patrones XRD de Ce-A-SC en polvo, Ce-A-PASTE seco y de la estructura impresa Ce-A-3D.

A través del mismo método de síntesis de la pasta de ceria se ha preparado una estructura con la misma geometría, pero formada por nanopartículas de ceria (Ce-np-3D), preparadas sin calcinación a partir del atomizador y del hidrotérmal (Ce-np-SC), para determinar la influencia del tamaño de partícula de la ceria de la estructura catalítica sobre la conversión. Ambas estructuras han sido impregnadas con Ni, y los resultados catalíticos han sido comparados con los correspondientes catalizadores en forma de polvo, y con los mismos depositados en las paredes de un monolito de cordierita.



## 7.2 ESTRUCTURAS CON CATALIZADOR DE NÍQUEL

Para la comparación de los resultados catalíticos en la descomposición del amoníaco se han utilizado los catalizadores en polvo 10Ni-Ce-A-500 y 10Ni-Ce-np, y se ha depositado el catalizador 10Ni-Ce-A-500 en las paredes del monolito de cordierita con la metodología descrita en el Capítulo 4 (Metodología experimental, Sección 4.2). Para poder comparar los resultados obtenidos con las estructuras de ceria impresa en 3D impregnadas con el catalizador de Ni (Ni-Ce-A-3D y Ni-Ce-np-3D) se ha realizado un estudio para encontrar las condiciones de impregnación libre que permiten que la composición atómica superficial de la estructura sea la más similar a la de los catalizadores en polvo, determinada por XPS. En la Figura 7.3 se presenta un esquema con las fases de preparación de las muestras estructuradas utilizadas en este trabajo, considerando la preparación de las estructuras de ceria impresas en 3D y su impregnación con Ni (Ni-Ce-np-3D y Ni-Ce-A-3D), como también la preparación del monolito de cordierita (10Ni-Ce-A-500-CORD).

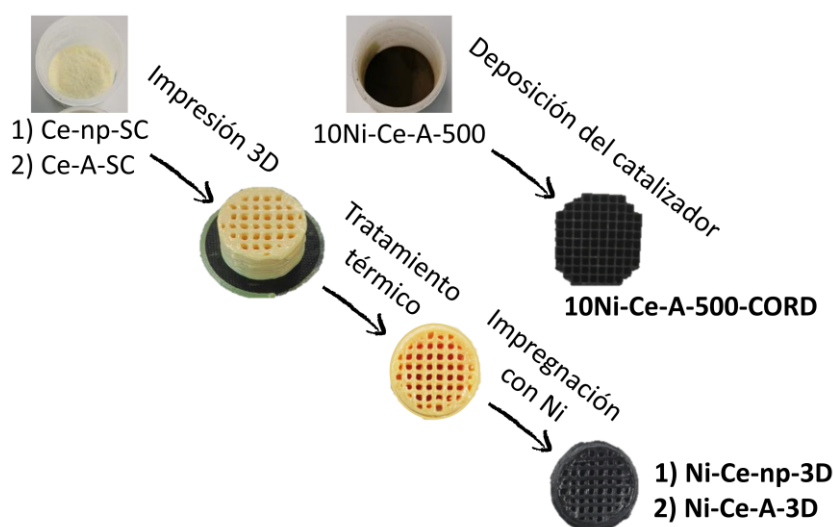


Figura 7.3 Esquema de la preparación de las diferentes muestras estructuradas.

### 7.2.1 CARACTERIZACIÓN

Los espectros XPS de Ce 3d y Ni 2p de las muestras en polvo e impresas en 3D se muestran en la Figura 7.4; las correspondientes relaciones atómicas de superficie y los valores de energía de enlace (*binding energy*, eV) correspondiente al Ni se reportan en la Tabla 7.1. Como se ha comentado, las condiciones de impregnación del Ni de las estructuras de ceria impresas en 3D se han variado hasta que su composición atómica superficial ha sido comparable a la de los catalizadores en polvo correspondientes, para asegurar una comparación fiable del rendimiento catalítico. Las composiciones finales presentan una cantidad de Ni en la superficie ligeramente inferior respecto a los catalizadores en polvo (41-46 % frente a 53-55 %), como se reporta en la Tabla 7.1. La cantidad de Ce(III) es parecida en todas las muestras, alrededor de 20-30% de Ce total, igual que la cantidad de Ni(II), alrededor del 80-90% del Ni total.

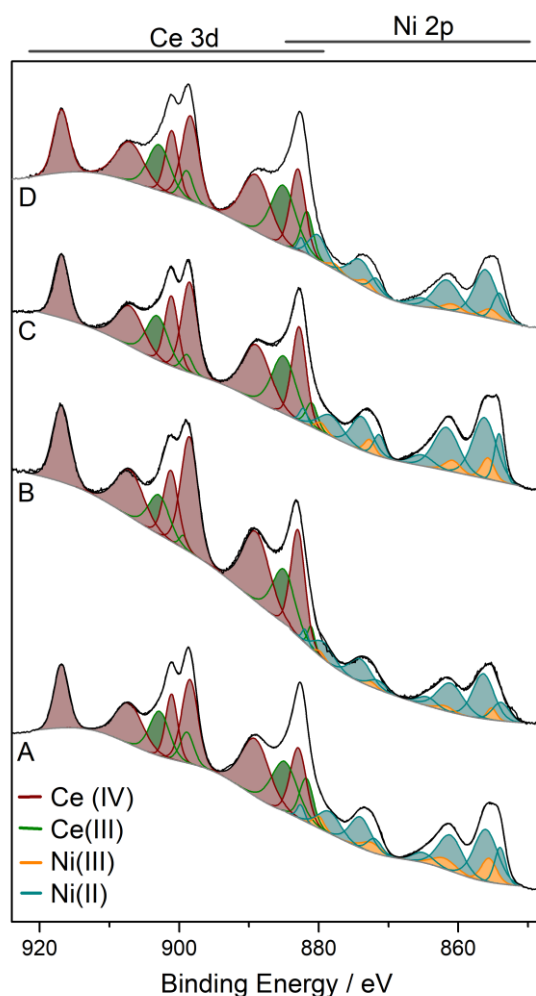


Figura 7.4 Espectros XPS de Ce 3d y Ni 2p de (A) 10Ni-Ce-np, (B) Ni-Ce-np-3D, (C) 10Ni-Ce-A-500 y (D) Ni-Ce-A-3D.

Tabla 7.1 Composición atómica de la superficie determinada por XPS y valores de energía de enlace del Ni.

Catalizador	Ni %	Ce(III)/Ce %	Ni(II)/Ni %	Ni 2p <sub>3/2</sub> binding energy (eV)	
				Ni(III)	Ni(II)
10Ni-Ce-np	53	31	82	855.6	854.0, 856.1
10Ni-Ce-A-500	55	27	88	855.7	854.1, 856.3
Ni-Ce-np-3D	41	23	89	855.2	854.0, 856.4
Ni-Ce-A-3D	46	32	90	855.4	854.1, 856.1

La Figura 7.5 presenta imágenes SEM representativas de las muestras A) Ce-np, B) 10Ni-Ce-np, C) Ce-A-500 y D) 10Ni-Ce-A-500. Tanto el soporte Ce-A-500 como Ce-np muestran partículas redondeadas de ceria con un tamaño medio de 10 y 6 nm, respectivamente. Las áreas superficiales BET de ambos están en el rango de 70-80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. El análisis por SEM de las correspondientes muestras impregnadas con Ni muestra que la morfología y el tamaño de las partículas de ceria permanecen inalterados con respecto a los soportes sin impregnar. La Figura 7.6 muestra las imágenes SEM del monolito de cordierita con el catalizador 10Ni-Ce-A-500 depositado en las paredes de sus canales. Como se espera del método de deposición usado, la superficie de los canales de cordierita está cubierta homogéneamente por las partículas de catalizador y su tamaño es de aproximadamente 10 nm.

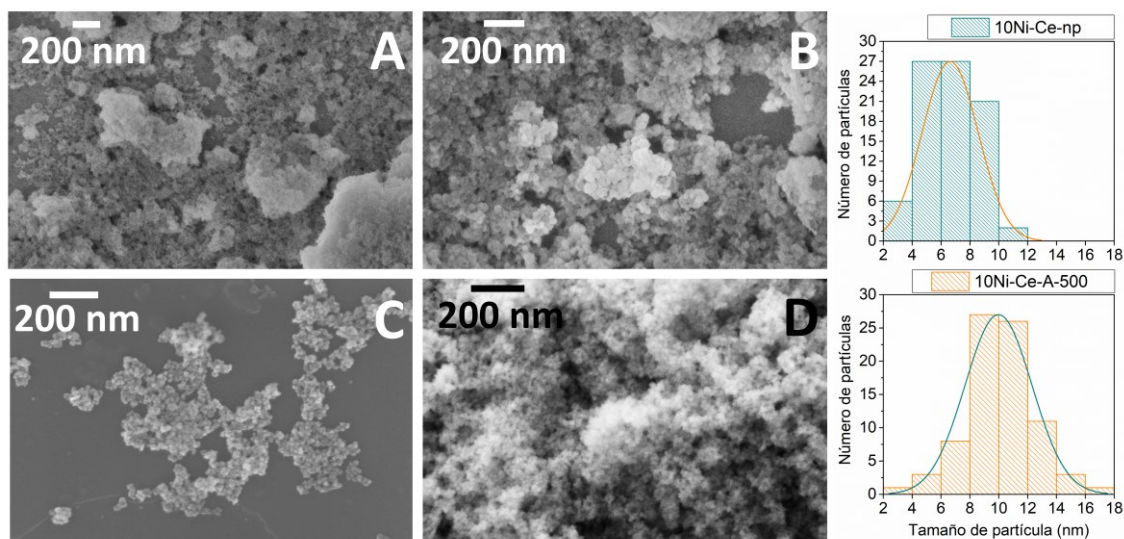


Figura 7.5 Imágenes SEM de (A) Ce-np, (B) 10Ni-Ce-np, (C) Ce-A-500 y (D) 10Ni-Ce-A-500 e histogramas del tamaño de partícula de ceria.

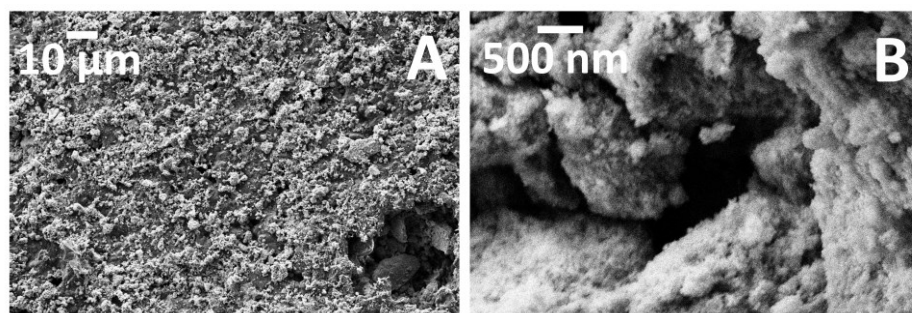


Figura 7.6 Imágenes SEM de 10Ni-Ce-A-500-CORD (A, B).

Ambas estructuras impresas en 3D (Ni-Ce-A-3D y Ni-Ce-np) muestran geometrías bien desarrolladas y una apariencia homogénea, como se deduce de las imágenes SEM registradas con electrones secundarios (Figura 7.7A) y con una combinación de electrones secundarios y retrodispersados (Figura 7.7B). Aunque la geometría no es perfecta, los filamentos de ceria que constituyen las estructuras muestran un diámetro medio de 550  $\mu\text{m}$  y los canales miden aproximadamente 980  $\mu\text{m}$  de ancho después de la calcinación.

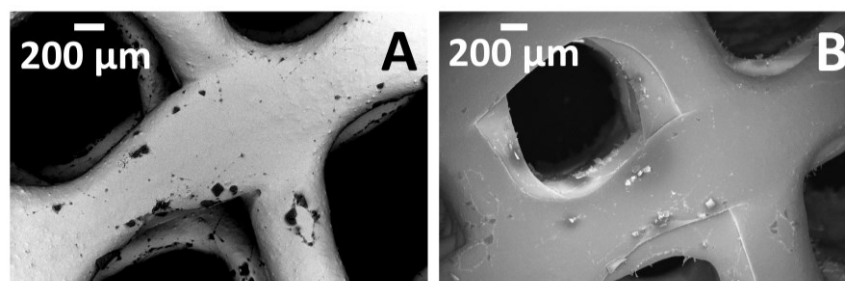


Figura 7.7 Imágenes SEM de la estructura catalítica Ni-Ce-A-3D registradas con (A) electrones secundarios y (B) una combinación de electrones secundarios y retrodispersados.

Las imágenes SEM de la Figura 7.8 corresponden a la superficie de las estructuras impresas en 3D a mayor aumento. Están constituidas por partículas de ceria bien empaquetadas y notablemente homogéneas. El tamaño de las partículas de ceria en las

estructuras impresas en 3D es ligeramente superior al de las muestras de polvo: 20 nm en Ce-A-3D, y 14 nm en Ce-np-3D. Por lo tanto, se concluye que la sinterización de las partículas de ceria durante el procedimiento de impresión 3D y el posprocesamiento de las estructuras catalíticas es moderada. El área BET de Ce-A-3D es de  $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Además, los análisis SEM y HRTEM de las estructuras catalíticas 3D post-reacción (ensayadas hasta  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , Sección 7.2.2) han mostrado que el tamaño de partícula promedio de la ceria permanece inalterado. A través del análisis SEM no se ha podido determinar el tamaño de partícula de Ni. Sin embargo, la ausencia de contraste en las imágenes SEM registradas con electrones retrodispersados sugiere que el Ni está bien disperso y por debajo de  $5 \text{ nm}$ . El tamaño de partícula de Ni se ha determinado por HRTEM y se discutirá en la Sección 7.2.2.

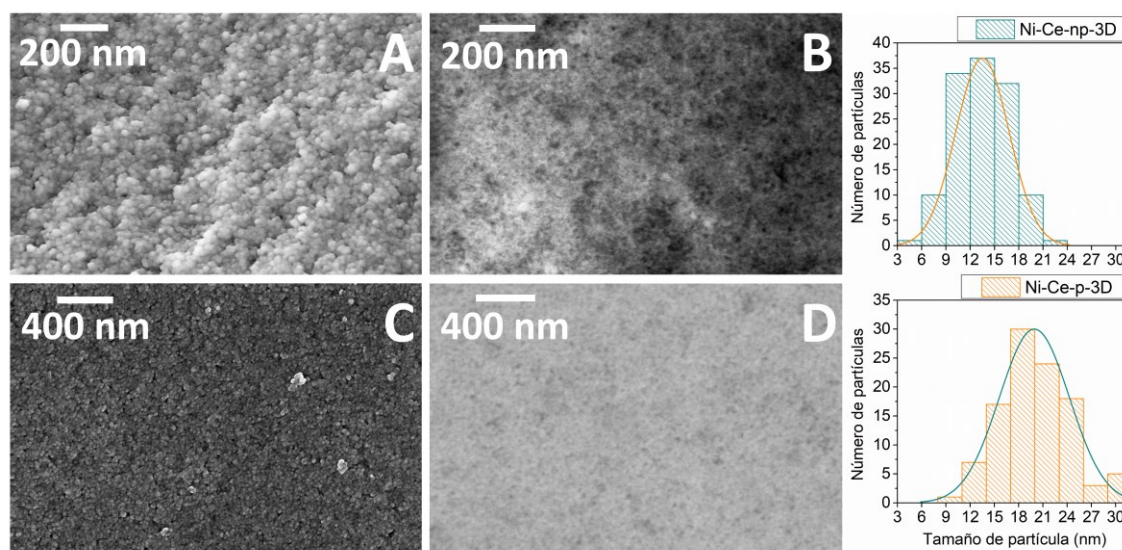


Figura 7.8 Imágenes SEM de Ni-Ce-np-3D (A, B) y Ni-Ce-A-3D (C, D) registradas con electrones secundarios (A, C) y electrones retrodispersados (B, D), y los histogramas del tamaño de partícula de ceria.

La Figura 7.9A muestra los patrones XRD de las muestras de polvo de ceria antes y después de la impregnación con Ni, y los de las estructuras catalíticas impresas en 3D impregnadas con Ni. Todos los patrones muestran los picos característicos de la fase fluorita de  $\text{CeO}_2$  [12]. Se observan picos adicionales de  $\text{NiO}$  [13] en los catalizadores en polvo preparados por impregnación IWI (9.4 % en peso de Ni, determinado por ICP-OES). En las estructuras de ceria impresas en 3D, los picos de  $\text{NiO}$  no son visibles debido al bajo contenido en peso de  $\text{NiO}$  con respecto a  $\text{CeO}_2$  (0.7 % en peso de Ni determinado por ICP-OES). A través de la ecuación de Scherrer se ha calculado el tamaño medio de cristalito, obteniendo que en las dos estructuras impresas en 3D impregnadas con Ni (Ni-Ce-np-3D y Ni-Ce-A-3D) el tamaño del cristalito de ceria es el mismo (13 nm), similar al tamaño medido para la estructura Ce-A-3D (14 nm).

La Figura 7.9B muestra los espectros Raman de las muestras, así como el espectro de  $\text{NiO}$  sin soporte preparado siguiendo la misma metodología. Dada la sensibilidad hacia la superficie/subsuperficie de la espectroscopia Raman, se observa la presencia de  $\text{NiO}$  en todas las muestras en polvo e impresas en 3D a  $411$ ,  $496$ ,  $539$  y  $1040 \text{ cm}^{-1}$  [14] adicionalmente a las bandas correspondientes a la ceria a  $462$ ,  $600$  y  $1167 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Además de las bandas relativas al óxido de Ni, también se observan bandas relacionadas con los defectos en la estructura de la ceria derivados de la interacción entre el metal y el



soporte, ya discutidas ampliamente en el Capítulo 5 (Ensayos con catalizadores en polvo, Sección 5.2.2.1).

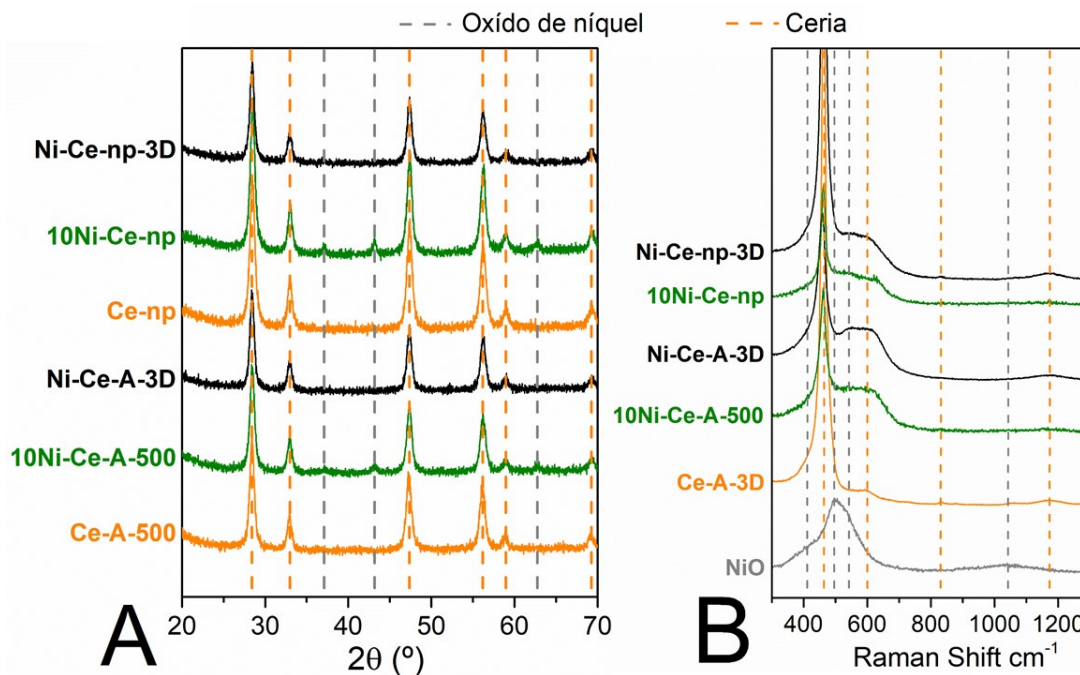


Figura 7.9 (A) Patrones XRD de las muestras de polvo antes (*Ce-A-500* y *Ce-np*) y después de la impregnación con Ni (*10Ni-Ce-A-500* y *10Ni-Ce-np*) y las estructuras catalíticas impresas en 3D impregnadas con Ni (*Ni-Ce-A-3D* y *Ni-Ce-np-3D*). (B) Espectros Raman de NiO, de los catalizadores en polvo y de las estructuras impresas en 3D.

### 7.2.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

La Figura 7.10 muestra la conversión de amoníaco con la temperatura de los catalizadores en polvo *10Ni-Ce-np* y *10Ni-Ce-A-500*, del monolito de cordierita *10Ni-Ce-A-500-CORD*, de las estructuras *Ni-Ce-np-3D* y *Ni-Ce-A-3D*, de una estructura impresa en 3D de  $\text{CeO}_2$  sin impregnar (*Ce-A-3D*) y un ensayo en blanco del reactor empleado con fines comparativos. En todos los casos, los únicos productos detectados de acuerdo con la estequiometría de la descomposición del amoníaco han sido hidrógeno y nitrógeno con una relación molar  $\text{H}_2:\text{N}_2$  de aproximadamente 3:1. La conversión de amoníaco aumenta con la temperatura y la actividad catalítica de todos los catalizadores de níquel es notablemente más alta que la de *Ce-A-3D* y la del ensayo en blanco. Por otro lado, como se deduce del perfil de las curvas en forma de S (conversión de amoníaco respecto a la temperatura), las estructuras impresas en 3D muestran limitaciones de transferencia de masa más severas a valores altos de conversión de amoníaco, donde el rendimiento de los dispositivos catalíticos es menor con respecto a los catalizadores en polvo. Por el contrario, la muestra *10Ni-Ce-A-500-CORD* ha presentado una menor actividad, pero unas mejores características de transferencia de masa. Esto se atribuye a la gran área abierta del monolito de cordierita, que facilita la transferencia de masa externa a expensas de la eficacia catalítica.

En general, la actividad de descomposición del amoníaco sigue la tendencia  $10\text{Ni-Ce-np} \sim 10\text{Ni-Ce-A-500} > \text{Ni-Ce-np-3D} > 10\text{Ni-Ce-A-3D} \gg 10\text{Ni-Ce-A-500-CORD}$ . Cabe señalar que el rendimiento catalítico de las estructuras impresas en 3D es mucho mejor que el del monolito de cordierita, lo que indica claramente que la disposición en capas de los microcanales de los catalizadores impresos en 3D confiere ventajas con respecto a la geometría de la pared catalítica estructurada convencional de cordierita. Por tanto, la

técnica de impresión 3D se presenta como una valiosa herramienta para la preparación de reactores de paredes catalíticas a base de ceria, lo que puede conducir a un avance significativo en la intensificación de procesos.

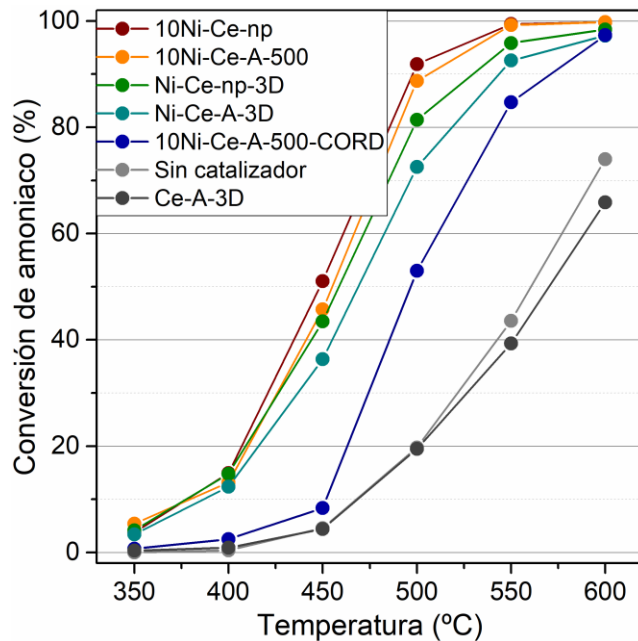


Figura 7.10 Conversión de amoníaco a diferentes temperaturas. Caudal total de  $25 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$ ,  $1 \text{ atm}$ ,  $\text{GHSV}=3660 \text{ h}^{-1}$  (catalizadores en polvo y cordierita) y  $8300 \text{ h}^{-1}$  (estructuras impresas en 3D).

Teniendo en cuenta que todos los catalizadores tienen una relación atómica superficial Ni/Ce similar, (Tabla 7.1), es posible realizar una comparación de su rendimiento catalítico comparando las tasas específicas de producción de hidrógeno por volumen de reactor para cada una de ellas a diferentes relaciones F/W y a la misma temperatura de reacción (Figura 7.11). La comparación de las tasas específicas de producción de hidrógeno respecto a F/W es necesaria ya que tanto el valor de GHSV como la cantidad de Ni son diferentes para las diferentes muestras. Curiosamente, las tasas específicas de producción de hidrógeno son muy similares para los catalizadores en polvo y para las estructuras catalíticas impresas en 3D, ya que definen una tendencia lineal similar hasta una relación F/W de aproximadamente  $300 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{Ni}}^{-1}$ . Además, en este rango, las tasas de producción específicas de hidrógeno son totalmente proporcionales al aumento de F/W, lo que indica que las muestras son capaces de procesar eficientemente la carga de amoníaco. Por el contrario, las tasas específicas de producción de hidrógeno registradas en el monolito de cordierita, 10Ni-Ce-A-500-CORD, son mucho más bajas con respecto a los catalizadores en polvo y las estructuras catalíticas impresas en 3D. Por lo tanto, la eficiencia catalítica de las estructuras de ceria impresas en 3D es notablemente más alta que la de la estructura de cordierita convencional. Este comportamiento se puede atribuir a una mejor distribución del flujo y un mayor contacto entre el catalizador y los reactivos en las estructuras de ceria impresas en 3D con respecto a la geometría de panel de cordierita 2D. En general, las tasas de producción de hidrógeno específicas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y a relaciones F/W similares siguen la tendencia  $10\text{Ni-Ce-A-500} \sim \text{Ni-Ce-A-3D} \sim \text{Ni-Ce-np-3D} \gg 10\text{Ni-Ce-A-500-CORD}$ .



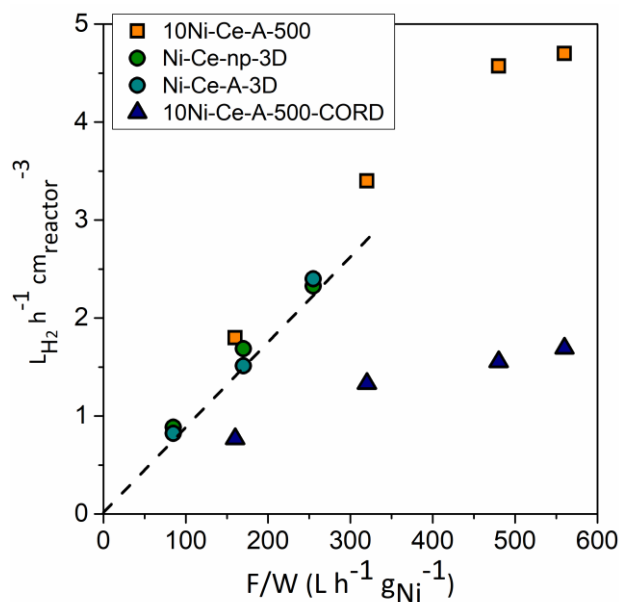


Figura 7.11 Tasas específicas de producción de hidrógeno normalizadas por volumen de reactor variando la relación F/W a 500 °C, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

### 7.2.3 ESTABILIDAD

Se han realizado pruebas de estabilidad durante 100 h usando 10Ni-Ce-A-500, Ni-Ce-A-3D y 10Ni-Ce-A-500-CORD a 450 °C para estudiar la robustez de los catalizadores (Figura 7.12). Es notable la alta estabilidad de todos los catalizadores en términos de conversión de amoníaco después de 100 h. Llama la atención que el rendimiento catalítico de la estructura impresa en 3D mejora con el tiempo en funcionamiento, lo que se atribuye a una activación progresiva de la muestra por reducción del Ni presente en la estructura (de acuerdo con los resultados TPR, Capítulo 5, Sección 5.1.2.3).

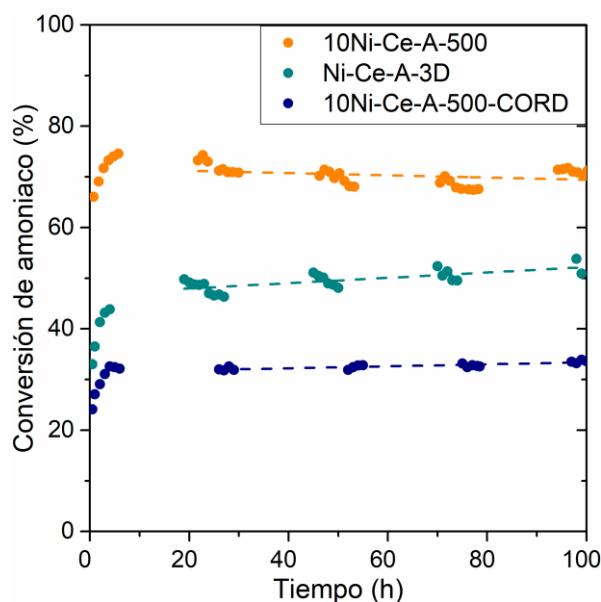


Figura 7.12 Conversión de amoníaco en pruebas de estabilidad a largo plazo de 10Ni-Ce-A-500, 10Ni-Ce-A-3D y 10Ni-Ce-A-500-CORD a 450 °C, Caudal total de 25 ml min<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

Se ha determinado por HRTEM el tamaño de las partículas de níquel después de las pruebas de estabilidad para calcular la dispersión del metal y los valores de TOF, con el fin

de comparar los rendimientos catalíticos obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura. La Figura 7.13 muestra imágenes HRTEM representativas de las muestras. Las dos muestras de las estructuras de ceria impresas en 3D e impregnadas con níquel contienen partículas de Ni con un tamaño medio de 5.9 a 6.0 nm, mientras que las muestras en polvo y el catalizador depositado sobre la estructura de cordierita contienen partículas de Ni con un diámetro medio de 4.9 nm.

Los valores de TOF registrados a 500 °C en los dos catalizadores en polvo (0.48-0.50 s<sup>-1</sup>) son ligeramente más altos que los registrados en las estructuras catalíticas impresas en 3D y el del monolito de cordierita con el catalizador depositado en sus paredes (0.31-0.40 s<sup>-1</sup>). Estos valores son similares a los valores TOF reportados para la descomposición de amoníaco en la literatura usando catalizadores de níquel. Según Nakamura *et al.* [16], entre los diversos óxidos probados como soporte para el níquel, la zirconia y la ceria han mostrado los valores más altos de TOF en condiciones de reacción similares a las utilizadas en este trabajo: 0.81 y 0.66 s<sup>-1</sup>, respectivamente. Zhang *et al.* reportan valores similares de TOF para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17]. También Zhang *et al.* [18] han estudiado la relación entre las dimensiones de las partículas de níquel soportadas en nanotubos de carbono de paredes múltiples y el rendimiento catalítico; el TOF reportado para partículas de Ni de aproximadamente 5 nm a 500 °C ha sido de 0.5 s<sup>-1</sup>, muy similar a los valores obtenidos en este trabajo.

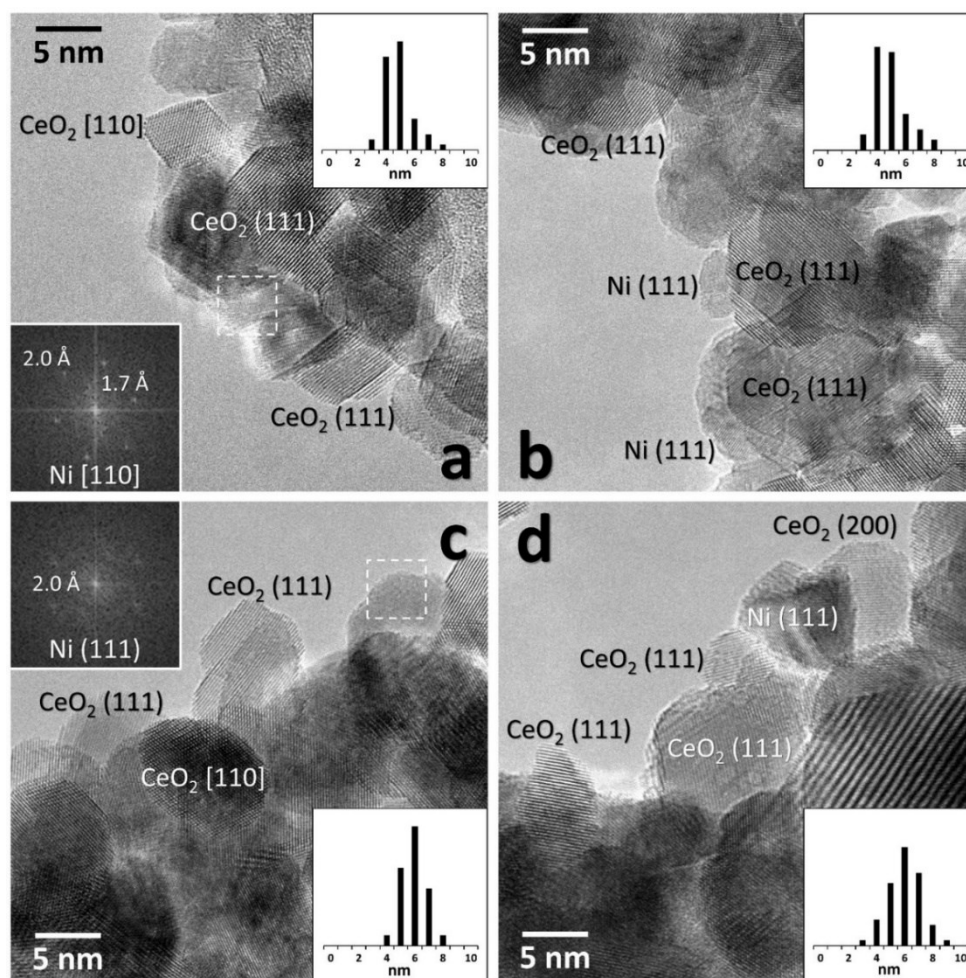


Figura 7.13 Imágenes HRTEM después de la reacción de los catalizadores (a) 10Ni-Ce-A-500, (b) 10Ni-Ce-A-500-CORD, (c) Ni-Ce-A-3D y (d) Ni-Ce-np-3D.

### 7.3 ESTRUCTURAS CON CATALIZADOR DE NÍQUEL Y RUTENIO

A continuación, se ha impregnado la misma estructura de ceria impresa en 3D con el catalizador bimetálico Ni-Ru, y se ha analizado con XPS la composición atómica superficial para determinar las condiciones de impregnación que permiten que la composición de la estructura sea la más similar a la del catalizador en polvo 5Ni1Ru-Ce-A-500 (Ni/Ce=0.7, Ru/Ce=0.1, Ni/Ru=7, Capítulo 5 Sección 5.2.2.1). Se ha determinado que el catalizador 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D tiene una composición atómica muy similar al catalizador en polvo (Ni/Ce=1.1, Ru/Ce=0.2, Ni/Ru=5). Por esta razón se ha depositado el catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 en las paredes de un monolito de cordierita con las mismas dimensiones exteriores que la estructura de ceria impresa en 3D, de la misma manera que se ha hecho con el catalizador 10Ni-Ce-A-500 en la Sección 7.2. Se ha llevado a cabo la reacción de descomposición de amoníaco en las mismas condiciones ensayadas anteriormente, y los resultados se reportan en Figura 7.14A.

Los catalizadores muestran un comportamiento diferente respecto a cuándo se ha utilizado un catalizador compuesto sólo por Ni; la estructura impresa en 3D impregnada con Ni y Ru presenta una actividad catalítica superior respecto al catalizador en polvo. También en este caso con el monolito de cordierita se obtiene la conversión de amoníaco menor. Se han analizado también en este caso las tasas específicas de producción de hidrógeno a 450 °C normalizadas por volumen de reactor variando la relación F/W (Figura 7.14B). Los resultados demuestran lo que ya se había podido concluir con el catalizador compuesto solo por Ni: las tasas son muy similares para el catalizador en polvo y para la estructura catalítica impresa en 3D, ya que definen una tendencia lineal similar hasta una relación F/W de aproximadamente 530 L h<sup>-1</sup> g<sub>Ni+Ru</sub><sup>-1</sup>, mientras que para el monolito de cordierita son mucho más bajas.

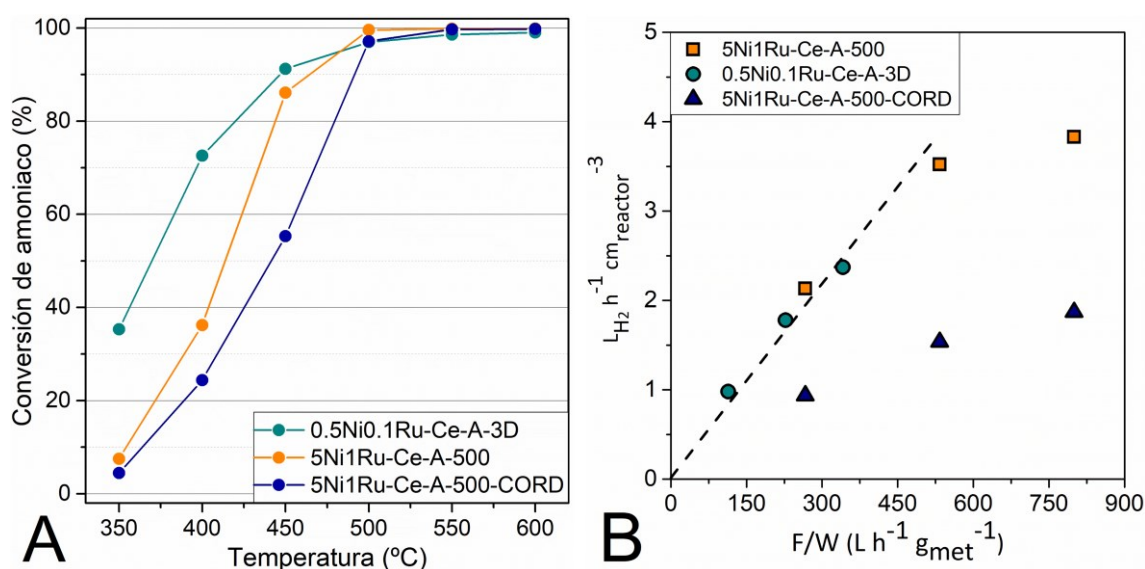


Figura 7.14 (A) Conversión de amoníaco a diferentes temperaturas. Caudal total de 25 ml min<sup>-1</sup>, Ar: NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm, GHSV=3660 h<sup>-1</sup> (catalizadores en polvo y cordierita) y 8300 h<sup>-1</sup> (estructuras impresas en 3D). (B) Tasas específicas de producción de hidrógeno normalizadas por volumen de reactor variando la relación F/W a 450 °C, Ar: NH<sub>3</sub>=1.2:1, 1 atm.

El estudio ha proseguido considerando diferentes concentraciones de los dos metales en la estructura de ceria impresa en 3D, para la evaluación de la relación entre la actividad catalítica y la composición del catalizador estructurado. Además de la composición ya



descrita (0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D) se han preparado tres nuevas estructuras utilizando cantidades distintas de Ni y Ru en la disolución de metales utilizada para la impregnación. Las muestras se han etiquetado como como  $x\text{Ni}y\text{Ru-Ce-A-3D}$ , donde  $x$  e  $y$  indican la relación porcentual en peso relativa de Ni y Ru, respectivamente, y su composición se presenta en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Composición de las estructuras de ceria impresas en 3D con diferentes composiciones de Ni-Ru.

Catalizador	Ni wt.%	Ru wt.%	Ni/Ru
1Ni0.1Ru-Ce-A-3D	1.0	0.1	10
0.6Ni0.1Ru-Ce-A-3D	0.6	0.1	6
0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D	0.5	0.1	5
0.4Ni0.1Ru-Ce-A-3D	0.4	0.1	4

### 7.3.1 CARACTERIZACIÓN

En la Figura 7.15A se muestra una fotografía de la estructura de ceria impregnada con el catalizador bimetalico Ni-Ru. La estructura está formada por 36 canales ( $n_{ch}$ ). La Figura 7.15B muestra una imagen representativa de los canales de la estructura de ceria impresa en 3D obtenida con un microscopio óptico, en la que el ancho medio del canal  $L$  y el grosor de la pared  $t$  miden aproximadamente 960 y 610  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

La estructura de ceria impresa en 3D impregnada con Ni-Ru se ha estudiado mediante SEM. Como ejemplo representativo, la Figura 7.15C muestra una imagen SEM de la superficie de 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D. La muestra presenta partículas de ceria con una morfología muy homogénea y redonda que van desde aproximadamente 5 a 29 nm (promedio de 17 nm), como se muestra en el histograma. Se ha utilizado TEM con muestras trituradas para analizar el tamaño del cristalito y la microestructura de las partículas, identificando nanopartículas de ceria individuales en el rango de 4-20 nm, con un tamaño promedio de cristalito de 11 nm (Figura 7.15D).

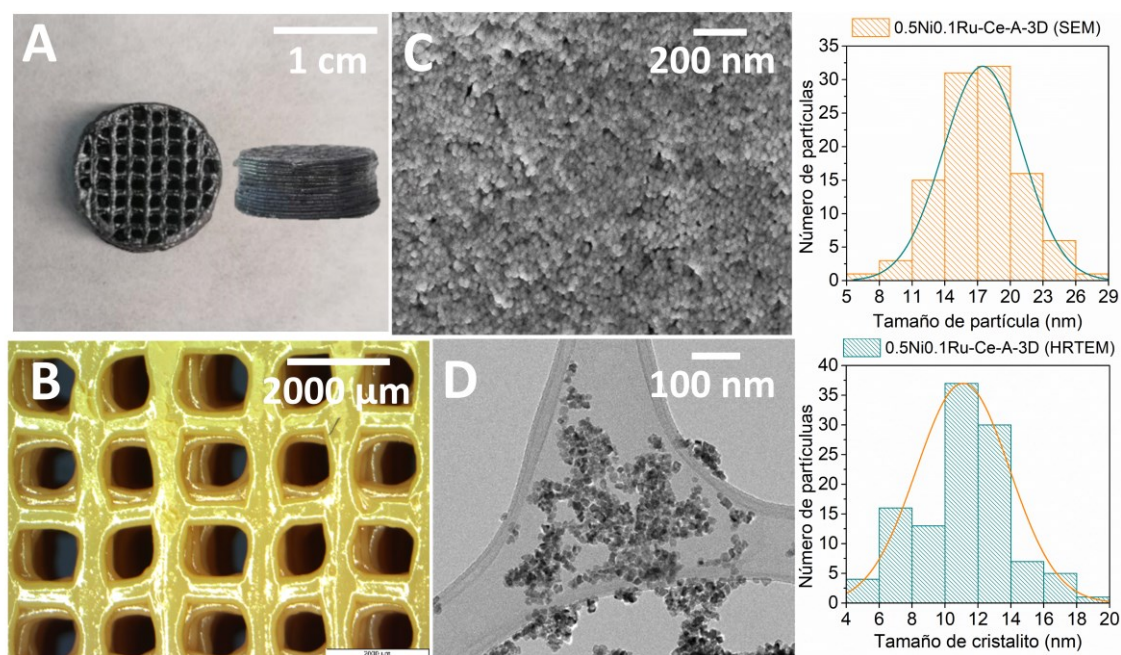


Figura 7.15 (A) Fotografía de 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D y (B) imagen estereomicroscópica de los canales del monolito Ce-A-3D. Imágenes (C) SEM y (D) TEM (muestra triturada) de 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D e histogramas del tamaño de las partículas de ceria (SEM) y su tamaño de cristalito (TEM).

La homogeneidad de la infiltración de metal en la estructura impresa en 3D se ha evaluado mediante SEM-FIB-EDX. Se han realizado cortes transversales con FIB, se han tomado imágenes con SEM y se han analizado por EDX. La Figura 7.16 muestra los resultados obtenidos con la muestra 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D. Como se deduce de los análisis de EDX, la relación entre las señales de Ce, Ni y Ru permanece constante dentro de los filamentos, lo que significa que la infiltración de Ni y Ru es homogénea y que los metales penetran toda la estructura de ceria impresa en 3D. Se han obtenido resultados similares para los otros catalizadores.

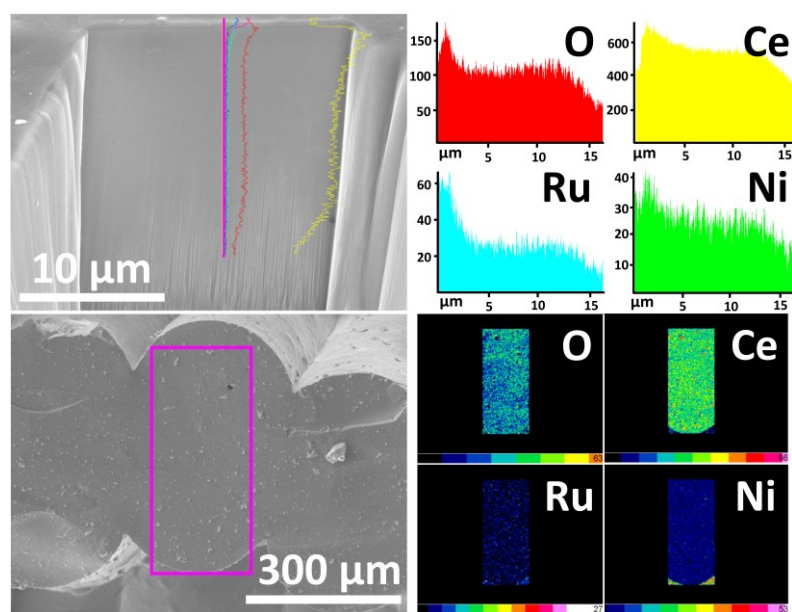


Figura 7.16 Imágenes SEM-FIB-EDX de 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D.

La composición de la superficie de las estructuras catalíticas ha sido analizada por XPS. La Figura 7.17 muestra los espectros Ce 3d, Ni 2p y Ru 3p de las diferentes muestras. La relación atómica Ru/Ni y la fracción de metal total, los porcentajes relativos de las especies de cada elemento y las energías de enlace (*binding energy*) de los picos principales para Ru 3p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub> se muestran en la Tabla 7.3. A través de la deconvolución de los espectros se ha identificado la presencia de las especies Ce(III) y Ce(IV). La cantidad de ceria reducida aumenta con el contenido de metal; esto puede deberse al aumento de las vacantes de oxígeno de la estructura de ceria facilitado por la presencia de Ni y Ru [19,20]. El Ni se ha encontrado principalmente como Ni(II), con una pequeña contribución de especies de Ni(III). Se ha detectado rutenio en su forma metálica, Ru(0), y especies oxidadas de Ru(IV). La presencia de rutenio metálico puede explicarse por la descomposición de RuO<sub>2</sub> en Ru<sup>0</sup> tras la calcinación, similar a los catalizadores en polvo de Ni-Ru soportado sobre óxido de cerio (Capítulo 5, Sección 5.2.2.1). La carga de metal real de las muestras determinada por ICP-OES (Tabla 7.3) es inferior a los valores nominales, probablemente debido al método de impregnación libre utilizado para su preparación, sin embargo, sigue su tendencia. La relación entre la suma de las cantidades de los dos metales respecto a Ce puede considerarse una medida de la dispersión de metal en la superficie. Los resultados muestran que la presencia de Ni y Ru en la superficie aumenta a medida que aumenta la carga de metal hasta un máximo para el catalizador con fase activa 0.6Ni0.1Ru, que muestra una presencia de metal en la superficie con respecto al Ce muy similar a la del catalizador con 1Ni0.1Ru.

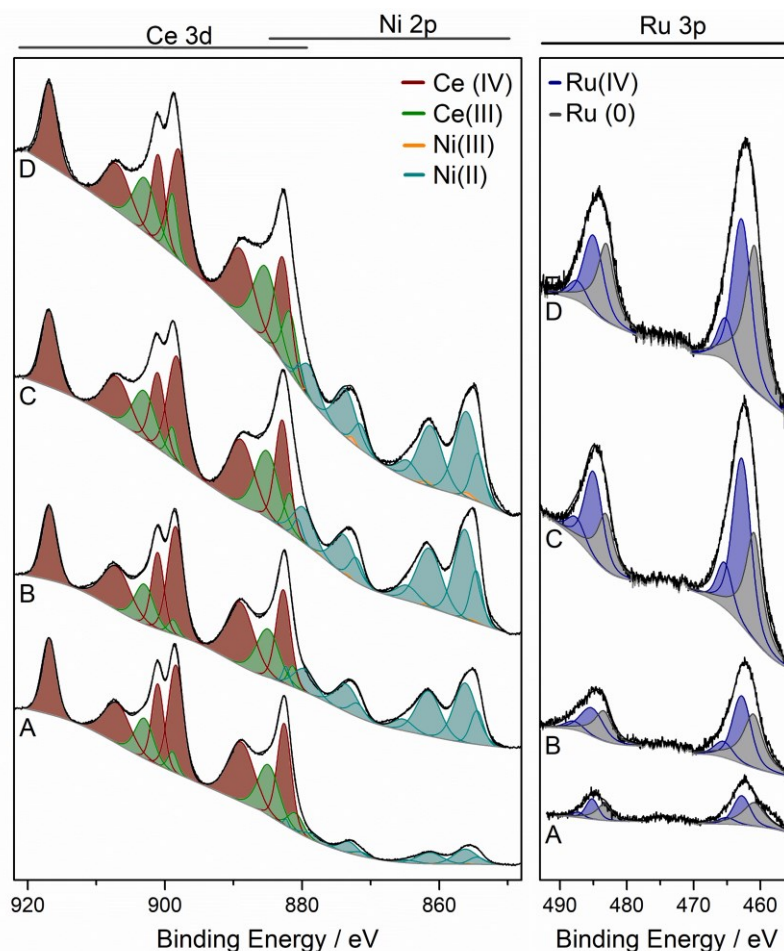


Figura 7.17 Espectros XPS de Ce 3d, Ni 2p y Ru 3p de A) 0.4Ni0.1Ru-Ce-A-3D, B) 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D, C) 0.6Ni0.1Ru-Ce-A-3D, D) 1Ni0.1Ru-Ce-A-3D.

Tabla 7.3 Carga de metal determinada por ICP-OES y composición atómica de la superficie y energías de enlace determinadas por XPS.

Catalizador	Ni,Ru wt.% <sup>a</sup>	Ru/Ni	(Ni+Ru)/Ce	Ce(III)/Ce %	Ru(0)/Ru %	Ni(II)/Ni %
1Ni0.1Ru-Ce-A-3D	1.16, 0.096	0.6	1.8	33.0	46.1	97.9
0.6Ni0.1Ru-Ce-A-3D	0.55, 0.090	0.4	1.8	27.9	36.2	99.3
0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D	0.47, 0.082	0.2	1.3	21.1	45.2	99.9
0.4Ni0.1Ru-Ce-A-3D	0.43, 0.088	0.3	0.4	22.5	50.5	98.9
<b>Ru 3p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub> binding energy (eV)</b>						
		Ru(IV)	Ru(0)	Ni(III)	Ni(II)	
1Ni0.1Ru-Ce-A-3D		462.8	460.9	855.9	854.4, 856.0	
0.6Ni0.1Ru-Ce-A-3D		462.7	461.0	855.2	854.6, 856.3	
0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D		462.8	461.1	855.7	854.5, 856.2	
0.4Ni0.1Ru-Ce-A-3D		462.8	460.9	855.9	854.5, 856.2	

<sup>a</sup> Carga de metal determinada por ICP-OES.

Se ha estudiado la estructura de ceria impregnada con la fase activa 0.5Ni0.1Ru después de utilizarla en la reacción de descomposición de amoníaco hasta 600 °C (Figura 7.18). Los resultados muestran un aumento significativo de especies de Ce(III) después de la reacción con respecto a la muestra fresca (la relación Ce(III)/Ce aumenta desde el 21.1 al 30.4 %). Por otro lado, el Ni se encuentra principalmente como Ni(II) y el rutenio se



encuentra tanto en su forma oxidada, Ru(IV), como en la forma metálica, Ru(0); la relación Ru(0)/Ru aumenta desde el 45.2 % en la muestra preparada hasta el 57.6 % después de la reacción de descomposición del amoníaco. La relación atómica superficial Ru/Ni se ha mantenido aproximadamente constante después de la reacción con respecto a la muestra recién preparada (alrededor de 0.20), lo que indica que no se ha producido una segregación preferencial de Ni o Ru durante la reacción. Sin embargo, la cantidad de metal con respecto al soporte disminuye significativamente después de la reacción; la relación superficial (Ni+Ru)/Ce en la muestra fresca es de aproximadamente 1.3 mientras que después de la reacción se reduce a 0.26. Esto indica claramente que las partículas metálicas sinterizan debido al entorno de reacción (temperatura y composición del gas), de acuerdo con lo que se ha determinado anteriormente en el catalizador en polvo (Capítulo 5, Sección 5.4).

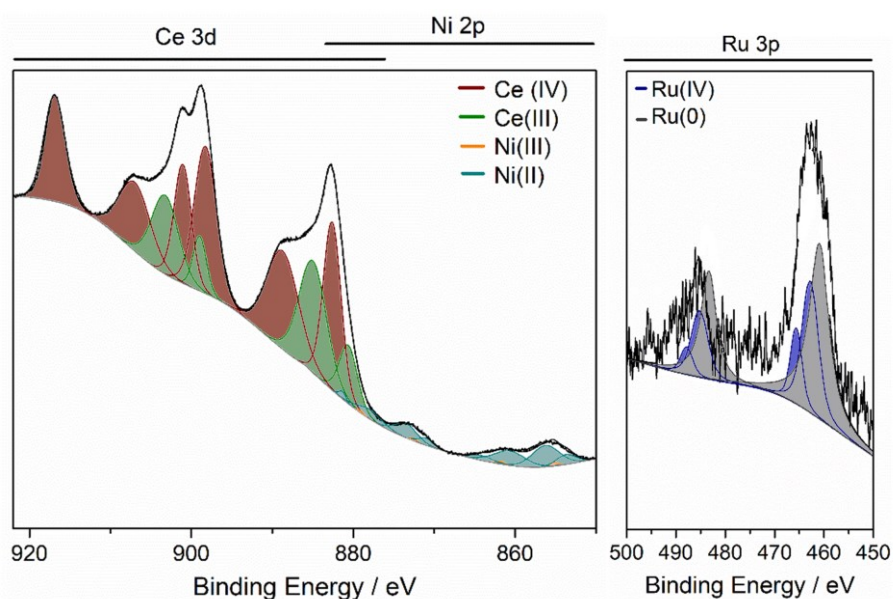


Figura 7.18 Espectros XPS de Ce 3d, Ni 2p y Ru 3p de 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D después de la reacción de descomposición de amoníaco a 600 °C.

La Figura 7.19 muestra los patrones XRD de las estructuras catalíticas impresas en 3D de ceria triturada antes y después de la impregnación de Ni-Ru (Ce-A-3D y 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D). Ambos patrones muestran los picos característicos de la fase de fluorita de CeO<sub>2</sub> (2θ a 28, 33, 47, 56, 59, 69°) [12]. El perfil XRD de la muestra de Ce-A-3D indica que está compuesta únicamente por óxido de cerio. En las estructuras de ceria impresas en 3D, los picos de NiO y RuO<sub>2</sub> no son visibles debido a su bajo contenido en relación con CeO<sub>2</sub> (0.47 y 0.082 % en peso de Ni y Ru, respectivamente, determinado por ICP-OES). El tamaño medio de cristalito determinado por la ecuación de Scherrer es aproximadamente 13-14 nm en Ce-A-3D y 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D, de acuerdo con los resultados de TEM.

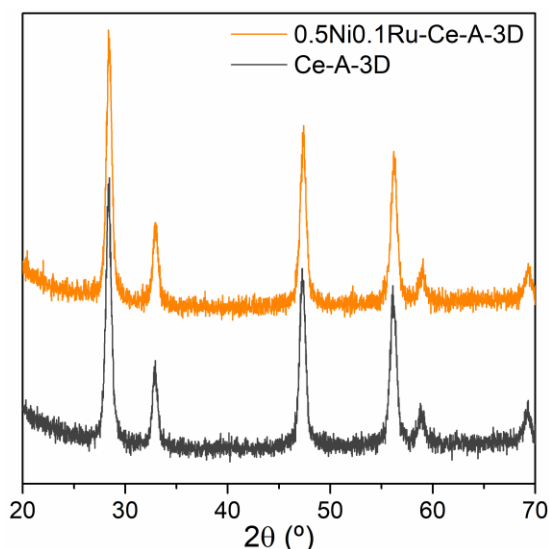


Figura 7.19 Patrones XRD de las muestras Ce-A-3D y 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D.

La Figura 7.20A muestra el análisis TPR de la muestra 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D triturada. La banda de reducción a baja temperatura (101 °C) se atribuye a la reducción simultánea de óxidos de rutenio y níquel, de la misma manera que en los catalizadores en polvo (Capítulo 5, Sección 5.2.2.1), mientras que el pico a 397 °C se asigna a la reducción de Ce(IV) superficial [21] y el pico a 752 °C se atribuye a la reducción de Ce(IV) *bulk* [22]. La cuantificación del consumo de hidrógeno indica que la reducción de Ni y Ru es completa a 101 °C.

La Figura 7.20B muestra los espectros Raman de las estructuras Ce-A-3D y 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D. La banda intensa a 462  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al modo de estiramiento simétrico  $F_{2g}$  [23], la banda a 600  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vacantes de oxígeno (banda D) [24] y la banda débil a 1167  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al modo óptico de longitud de segundo orden de la ceria (2LO) [25]. En la muestra impregnada se aprecia claramente la presencia de óxidos de níquel y rutenio entre aproximadamente 500 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados de la espectroscopia TPR y Raman indican que existe un contacto íntimo entre la estructura de soporte de ceria y los dos metales Ni y Ru [27].

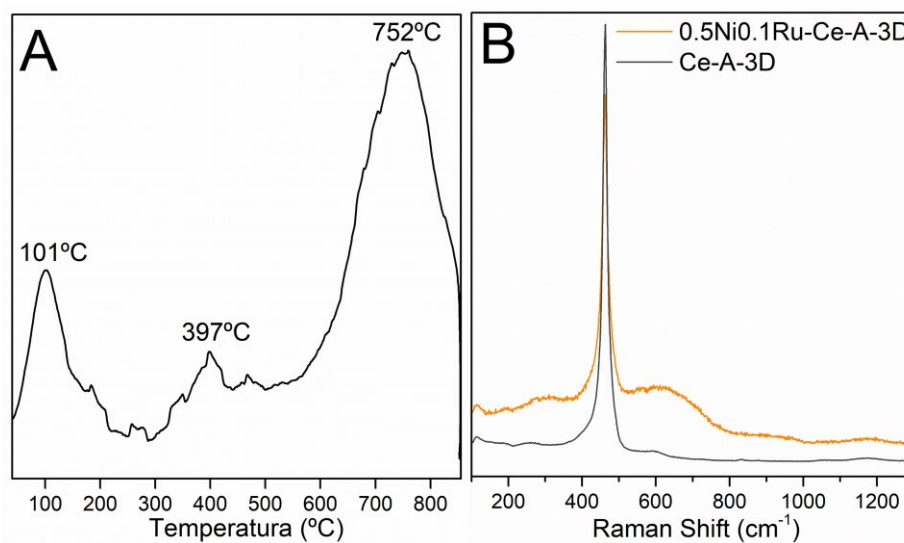


Figura 7.20 (A) TPR de 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D y (B) espectros Raman de las muestras Ce-A-3D y 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D.

### 7.3.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

La Figura 7.21 muestra la conversión de amoníaco variando la temperatura de las estructuras catalíticas impresas en 3D impregnadas con Ni-Ru con diferentes concentraciones de metal, así como del soporte Ce-A-3D y el blanco del reactor. Como es de esperar, la descomposición del amoníaco aumenta con la temperatura de reacción y los únicos productos obtenidos son  $H_2$  y  $N_2$ . La actividad de los catalizadores sigue la tendencia  $1Ni0.1Ru-Ce-A-3D > 0.6Ni0.1Ru-Ce-A-3D \sim 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D > 0.4Ni0.1Ru-Ce-A-3D$ , que es la misma tendencia del contenido metálico de las muestras. Comparando los resultados obtenidos utilizando la misma estructura impregnada solo con Ni con el mismo contenido total de metal (0.7 % en peso) de la Sección 7.2.2, se puede observar que la conversión a las mismas condiciones de reacción en todas las temperaturas ensayadas es considerablemente mayor en este caso (55 % y 42 % más a 400 y 450 °C, respectivamente).

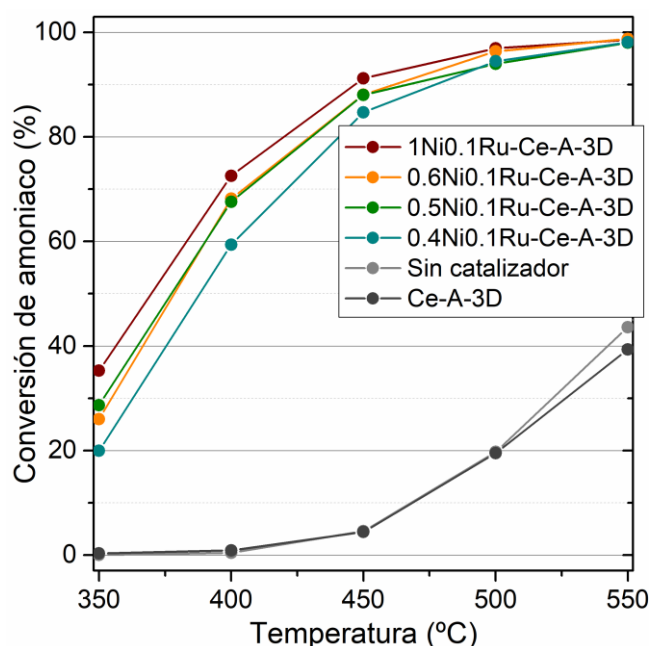


Figura 7.21 Conversión de amoníaco obtenida a diferentes temperaturas con las estructuras catalíticas de ceria impregnadas con diferentes composiciones de Ni-Ru. Caudal total de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Ar:NH_3=1.2:1$  molar,  $GHSV=8300 \text{ h}^{-1}$ ,  $1 \text{ atm}$ .

Se ha seleccionado el catalizador  $0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D$  para continuar el trabajo por su elevada actividad catalítica con un contenido bajo de rutenio (0.082 % en peso). Además de la estructura catalítica 3D ya estudiada anteriormente (etiquetada S0), se han preparado tres nuevas estructuras impresas en 3D (S1-S3) con el mismo diámetro y longitud, pero variando los parámetros geométricos de los canales (los parámetros geométricos se reportan en la Tabla 4.4 del Capítulo 4, Sección 4.2). Dos de las estructuras (S1-S2) tiene un mayor número de canales, y una tercera estructura (S3) tiene menos canales. Todas las estructuras se han impregnado con la fase activa seleccionada,  $0.5Ni0.1Ru$ , siguiendo exactamente el mismo procedimiento que el descrito para la estructura S0. Los resultados experimentales obtenidos muestran que existe una correlación entre la cantidad de hidrógeno producida normalizada en base al volumen del catalizador y la superficie geométrica expuesta por gramo de catalizador (Figura 7.22).

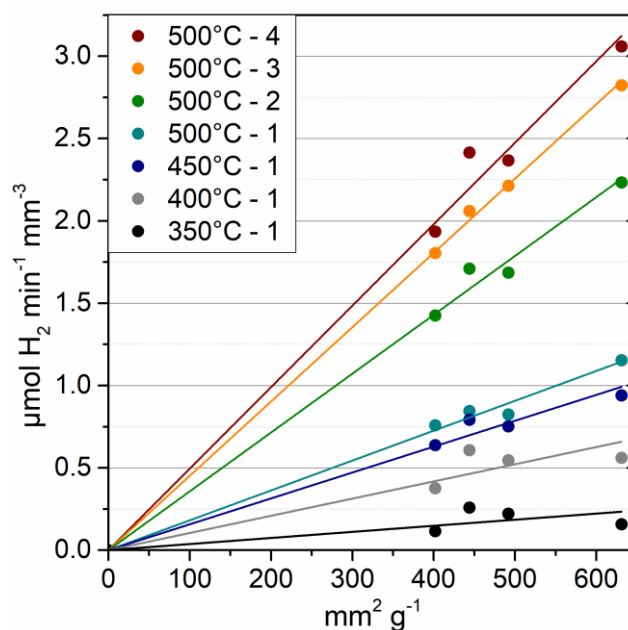


Figura 7.22 Correlación entre la actividad normalizada en base al volumen del catalizador y la superficie geométrica expuesta por gramo de catalizador de las diferentes configuraciones geométricas (S0-3) impregnadas con 0.5Ni0.1Ru. Condiciones de reacción: 1- 25 ml min<sup>-1</sup> y Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 2- 50 ml min<sup>-1</sup> y Ar:NH<sub>3</sub>=1:1, 3- 75 ml min<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=1.2:1, 4- 50 ml min<sup>-1</sup>, Ar:NH<sub>3</sub>=2.3:1.

## 7.4 CONCLUSIONES

Se ha formulado, preparado, caracterizado y empleado una pasta de ceria para su impresión con una impresora 3D con el objetivo de fabricar estructuras catalíticas con capas sucesivas de ceria y una geometría de microcanales, de una manera rápida y sencilla. La pasta de ceria se ha preparado fácilmente mediante la adición de una solución acuosa de ácido nítrico y no contiene ningún aglutinante ni aditivo orgánico. De esta forma, se han obtenido estructuras tridimensionales compactas después de un tratamiento de secado y calcinación a baja temperatura (500 °C). A través de la caracterización se ha podido determinar que la disolución superficial de la ceria es el fenómeno que permite la producción de la pasta viscosa y que el proceso controlado del secado y calcinación permite obtener una estructura estable compuesta solamente por óxido de cerio.

Se han preparado y caracterizado dos tipos de estructuras de ceria impresas en 3D con filamentos de ceria de aproximadamente 550 μm de diámetro y canales de aproximadamente 980 μm de ancho a partir de ceria con diferente tamaño de partícula (6 y 10 nm). Después de imprimir y calcinar las muestras, las partículas de ceria se han sinterizado moderadamente, hasta llegar a un tamaño promedio de 14 y 20 nm, respectivamente.

Las estructuras de ceria impresas en 3D se han impregnado con níquel y se han probado en la descomposición catalítica de amoníaco para obtener hidrógeno. El rendimiento catalítico se ha determinado a diferentes temperaturas de reacción y relaciones F/W, y se ha comparado con el rendimiento obtenido con muestras de Ni/CeO<sub>2</sub> en forma de polvo,

utilizando como soporte las mismas partículas de ceria que las utilizadas para la preparación de las estructuras impresas en 3D, o depositadas sobre monolitos convencionales de cordierita (400 cps). Las muestras de Ni/CeO<sub>2</sub> impresas en 3D han mostrado un excelente rendimiento catalítico, comparable al mostrado por los catalizadores en polvo en las mismas condiciones de reacción, y claramente superior al monolito de cordierita convencional. Las muestras con partículas de ceria de tamaño inferior (14 nm) han mostrado una conversión de amoníaco superior respecto a las muestras preparadas con partículas de tamaño superior (20 nm), aunque cuando la tasa de producción de hidrógeno se normaliza por volumen de reactor y F/W se obtienen rendimientos similares.

Las estructuras impresas en 3D también se han impregnado con diferentes composiciones de Ni-Ru se han comparado los resultados catalíticos obtenidos con un catalizador en polvo con la misma composición atómica superficial (5 wt. % Ni y 1 wt. % Ru). Al igual que en el caso anterior, la estructura impresa en 3D tiene un rendimiento superior al monolito convencional de cordierita.

Las pruebas catalíticas han mostrado también que la composición de Ni-Ru con un contenido de 0.5Ni0.1Ru ofrece el mejor rendimiento catalítico. Variando la geometría de la estructura de ceria impresa en 3D se ha podido concluir que la actividad depende del área expuesta normalizada por los gramos de catalizador, de modo que resulta interesante desarrollar un modelo para determinar la geometría óptima del dispositivo catalizador.

---

## REFERENCIAS

- [1] H. Zahir, S. A. Mohamed, M. Mizanur Rahman, A. Ur Rehman. Hydrothermal synthesis of triangular  $\text{CeCO}_3\text{OH}$  particles and photoluminescence properties. *Chinese Chem. Lett.*, **2016**, *28*, 663–669.
- [2] Y. He, X. Liang, B. Chen. Globin-like mesoporous  $\text{CeO}_2$ : A CO-assisted synthesis based on carbonate hydroxide precursors and its applications in low temperature CO oxidation. *Nano Res.*, **2015**, *8*, 1269–1278.
- [3] X. Wu, H. Niu, S. Fu, J. Song, C. Mao, S. Zhang, D. Zhang, C. Chen. Core-shell  $\text{CeO}_2@\text{C}$  nanospheres as enhanced anode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 6790–6795.
- [4] S. Liu, R. Ma, R. Jiang, F. Luo. Precipitation and characterization of cerous carbonate. *J. Cryst. Growth*, **1999**, *206*, 88–92.
- [5] J. Seo, J. W. Lee, J. Moon, W. Sigmund, U. Paik. The Role of Surface Chemistry of Ceria Surfaces on the Silicate Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 7388–7394.
- [6] S. Agarwal, X. Zhu, E. J. M. Hensen, B. L. Mojet, L. Lefferts. Surface-dependence of Defect Chemistry of Nano- Structured Ceria. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 12423–12433.
- [7] G. Jayakumar, A. A. Irudayaraj, A. D. Raj. Particle Size Effect on the Properties of Cerium Oxide ( $\text{CeO}_2$ ) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. *Mech. Mater. Sci. Eng.*, **2017**, *9*, 1–5.
- [8] Y. H. Liu, J. C. Zuo, X. F. Ren, L. Yong. Synthesis and character of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) nanoparticles by the precipitation method. *Metalurgija*, **2014**, *53*, 463–465.
- [9] K. K. Babithaa, A. Sreedevib, K. P. Priyanka, B. Sabu, T. Varghese. Structural characterization and optical studies of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles synthesized by chemical precipitation. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **2015**, *53*, 596–603.
- [10] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rébéré, L. Tifouti, J. Creus. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions Part I. Electrochemical and analytical characterisation. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *113*, 650–657.
- [11] M. I. Cabaço, M. I. De Barros Marques, A. M. Gaspar, M. Alves Marques, M. Margarida Costa. The structure of concentrated aqueous solutions of chromium nitrate and cerium chloride studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *J. Mol. Liq.*, **2007**, *136*, 323–330.
- [12] L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarri. Synthesis and characterization of nanosized  $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$  solid solutions for catalytic applications. *J. Taibah Univ. Sci.*, **2010**, *4*, 1–8.
- [13] H. Yan, D. Zhang, J. Xu, Y. Lu, Y. Liu, K. Qiu, Y. Zhang, Yongsong Luo. Solution growth of NiO nanosheets supported on Ni foam as high-performance electrodes for supercapacitors. *Nanoscale Res. Lett.*, **2014**, *9*, 1–7.
- [14] G. George, S. Anandhan. Synthesis and characterisation of nickel oxide nano fibre webs with alcohol sensing characteristics. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 62009–62020.
- [15] Y. M. Choi, H. Abernathy, H. Chen, M. C. Lin, M. Liu. Characterization of  $\text{O}_2$ - $\text{CeO}_2$  Interactions Using In Situ Raman Spectroscopy and First-Principle Calculations.



- ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 1957–1963.
- [16] I. Nakamura, T. Fujitani. Role of metal oxide supports in NH<sub>3</sub> decomposition over Ni catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**, *524*, 45–49.
- [17] J. Zhang, H. Xu, W. Li. Kinetic study of NH<sub>3</sub> decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect. *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, *296*, 257–267.
- [18] H. Zhang, Y. A. Alhamed, Y. Kojima, A. A. Al-Zahrani, H. Miyaoka, L. A. Petrov. Structure and catalytic properties of Ni/MWCNTs and Ni/AC catalysts for hydrogen production via ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 277–287.
- [19] T. Sakpal, L. Lefferts. Structure-dependent activity of CeO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *J. Catal.*, **2018**, *367*, 171–180.
- [20] R. Peng, X. Sun, S. Li, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye. Shape effect of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts on the catalytic oxidation of toluene. *Chem. Eng. J.*, **2016**, *306*, 1234–1246.
- [21] M. Wang, C.-T. Au, S.-Y. Lai. H<sub>2</sub> production from catalytic steam reforming of *n*-propanol over ruthenium and ruthenium-nickel bimetallic catalysts supported on ceria-alumina oxides with different ceria loadings. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 13926–13935.
- [22] J. Wang, M. Shen, J. Wang, M. Yang, W. Wang, J. Ma, L. Jia. Effects of Ni-doping of ceria-based materials on their micro-structures and dynamic oxygen storage and release behaviors. *Catal. Letters*, **2010**, *140*, 38–48.
- [23] E. Sartoretti, C. Novara, F. Giorgis, M. Piumetti, S. Bensaïd, N. Russo, D. Fino. In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 1–14.
- [24] K. Tang, W. Liu, J. Li, J. Guo, J. Zhang, S. Wang, S. Niu, Y. Yang. The Effect of Exposed Facets of Ceria to the Nickel Species in Nickel-Ceria Catalysts and Their Performance in a NO + CO Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 26839–26849.
- [25] M. Li, H. Amari, A. C. van Veen. Metal-oxide interaction enhanced CO<sub>2</sub> activation in methanation over ceria supported nickel nanocrystallites. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, *239*, 27–35.
- [26] S. A. Acharya, V. M. Gaikwad, V. Sathe, S. K. Kulkarni. Influence of gadolinium doping on the structure and defects of ceria under fuel cell operating temperature. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 1–5.
- [27] A. M. Álvarez, M. Á. Centeno, J. A. Odriozola. Ru–Ni Catalyst in the Combined Dry-Stream Reforming of Methane: The Importance in the Metal Order Addition. *Top. Catal.*, **2016**, *59*, 303–313.



# MODELADO DE LOS REACTORES ESTRUCTURADOS

En el octavo Capítulo se describe el modelo desarrollado para representar el comportamiento catalítico de la descomposición del amoníaco en los reactores de canales preparados: el monolito convencional de cordierita con el catalizador bimetálico 5 wt. % Ni y 1 wt. % Ru soportado sobre ceria depositado en sus paredes y la estructura de ceria impresa en 3D impregnada con 0.5 wt. %Ni y 0.1 wt. % Ru. Inicialmente se ha estudiado el perfil de temperatura en la sección transversal de los reactores, obteniendo una mejor uniformidad en la estructura de ceria impresa en 3D que en el monolito de cordierita. Se ha desarrollado un modelo capaz de describir con un buen nivel de fiabilidad el comportamiento del monolito de ceria impreso en 3D, siendo que la desviación promedio entre los valores simulados y experimentales es de aproximadamente 4.5 %. El modelo se ha utilizado para determinar la relación entre los parámetros geométricos y la actividad, para obtener de esta manera una estructura final optimizada.

8

Parte de este capítulo ha sido publicada en:

I. Lucentini, G. García Colli, C. Luzi, I. Serrano, L. Soler, N. J. Divins, O. M. Martínez, J. Llorca. Modelling and simulation of catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru deposited on 3D-printed CeO<sub>2</sub>. *Chem. Eng. J.*, **2021**.

8.1 Descripción del modelo.....	257
8.2 Resultados de la simulación del monolito de cordierita.....	260
8.3 Resultados de la simulación del monolito de ceria.....	261
8.3.1 Parámetros cinéticos y validación del modelo .....	262
8.3.2 Diseño óptimo .....	264
8.4 Conclusiones .....	268
REFERENCIAS.....	270

Con el fin de determinar la relación entre los parámetros geométricos de las estructuras catalíticas estudiadas y la conversión de amoníaco se ha diseñado un modelo capaz de representar la reacción de descomposición de amoníaco en los canales de los dos tipos de reactores catalíticos preparados: el monolito convencional de cordierita con el catalizador bimetálico 5 wt. % Ni y 1 wt. % Ru soportado sobre ceria depositado en sus paredes y la estructura de ceria impresa en 3D impregnada con 0.5 wt. % Ni y 0.1 wt. % Ru.

## 8.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO

El objetivo de este estudio es utilizar el modelo más simple capaz de reproducir las principales características de las estructuras catalíticas estudiadas. En este sentido, se ha asumido que el flujo de gas se distribuye de manera homogénea en los canales. Además, se ha verificado que la temperatura es uniforme en la sección transversal del reactor utilizando el *software ANSYS Fluent* mediante una simulación de la estructura considerando la máxima temperatura usada en los ensayos catalíticos. En estas condiciones, y despreciando la posible diferencia en el comportamiento de los canales próximos a la pared del tubo, ha sido posible simular la reacción de descomposición del amoníaco solo sobre la base de una celda unitaria (una forma cuadrada compuesta por el propio canal y la mitad de la pared de ancho en cada lado).

Además, considerando la concentración promedio de mezclado dentro del canal y la concentración sobre la pared superficial del canal, promediada en su perímetro, es posible utilizar un modelo 1D heterogéneo. Finalmente, y siempre con el objetivo de simplificar el modelo, se ha despreciado la posible dispersión axial por difusión molecular. Por lo tanto, el balance de masa diferencial para el transporte de  $\text{NH}_3$  en la superficie en la sección transversal del canal se expresa mediante la Ecuación (8.1):

$$\frac{dF_{\text{NH}_3}}{dz} = -k_{m,\text{NH}_3}(C_{\text{NH}_3}^g - C_{\text{NH}_3}^s)\Gamma \quad (8.1)$$

Donde  $F_{\text{NH}_3}$  es el caudal molar de amoníaco [ $\text{mol s}^{-1}$ ],  $z$  es la coordenada axial [ $\text{m}$ ],  $k_{m,\text{NH}_3}$  es el coeficiente de transferencia de masa de amoníaco [ $\text{m s}^{-1}$ ],  $\Gamma$  es el perímetro de la sección transversal [ $\text{m}$ ],  $C_{\text{NH}_3}^g$  es la concentración molar de amoníaco promedio de mezclado [ $\text{mol m}^{-3}$ ] y  $C_{\text{NH}_3}^s$  es la concentración molar en la superficie del monolito promediada sobre  $\Gamma$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ]. El caudal molar de amoníaco corresponde al caudal molar de  $\text{NH}_3$  de entrada multiplicado por la conversión (Ec. (8.2)), por lo tanto, la conversión a lo largo de la longitud del canal se puede calcular mediante la Ec. (8.3):

$$dF_{\text{NH}_3} = -F_{e,\text{NH}_3} dx \quad (8.2)$$

$$\frac{dx}{dz} = \frac{k_{m,\text{NH}_3}(C_{\text{NH}_3}^g - C_{\text{NH}_3}^s)\Gamma}{F_{e,\text{NH}_3}} \quad (8.3)$$

Además, despreciando la difusión axial dentro del catalizador, el balance de masa sobre  $dz$  en la sección transversal total del catalizador muestra que, en el estado estacionario, los moles transferidos desde/hacia la zona *bulk* se consumen/forman en el catalizador. En particular, para  $\text{NH}_3$ :

$$a_v k_{m,\text{NH}_3}(C_{\text{NH}_3}^g - C_{\text{NH}_3}^s) = \xi \rho_{ap} \eta v_r^s \quad (8.4)$$

Donde  $a_v$  es el área de la superficie del canal por volumen total de una celda unitaria [ $\text{m}^{-1}$ ],  $\xi$  es la fracción volumétrica del catalizador (equivalente a  $1\text{-OFA}$ , donde  $\text{OFA}$  es la fracción del área frontal abierta <sup>[1]</sup>),  $\rho_{ap}$  es la densidad aparente del catalizador [ $\text{g m}^{-3}$ ],  $\eta$  es el factor de efectividad y  $v_r^s$  es la velocidad de reacción en la superficie del monolito [ $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ].

El coeficiente de transferencia de masa se ha estimado utilizando el número de Sherwood a una concentración de pared constante y lejos de la entrada (número de Sherwood

asintótico,  $Sh_C^\infty$ ). Para un canal cuadrado perfecto corresponde a 2.98 [2]. En este punto, se puede argumentar que el número de Sherwood varía a través de la posición axial del canal. Sin embargo, incluso con el valor más bajo (asintótico) del coeficiente de transferencia de masa, se ha verificado que la resistencia de transferencia de masa en el canal (en el caso de la estructura de ceria impresa en 3D) es insignificante para las condiciones estudiadas (ver Sección 8.3.2). Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa a partir del número de Sherwood, se ha estimado el coeficiente de difusión molecular de la especie  $i$ ,  $D_{m,i}$  utilizando la ecuación de Chapman y Enskog para gases ideales [3]. El factor de efectividad  $\eta$  se ha calculado a partir de la expresión para una superficie geométrica plana, utilizando las Ecuaciones (8.5) y (8.6) [4]:

$$\eta = \frac{\tanh\varphi}{\varphi} \quad (8.5)$$

$$\varphi = \sqrt{\frac{l^2 \rho_{ap} v_r^s}{C_{NH_3}^s D_{ef,NH_3} I}} \quad (8.6)$$

Donde  $\varphi$  es el módulo de Thiele,  $l$  es una longitud característica [m], tomada como la altura de la capa catalítica (en el caso del monolito de ceria corresponde a la mitad del espesor de la pared), de acuerdo con la consideración de un solo canal como representativo de todo el conjunto, e  $I$  se expresa mediante la Ec. (8.7):

$$I = \frac{2}{C_{NH_3}^s v_r^s} \int_0^{C_{NH_3}^s} v_r dC_{NH_3} \quad (8.7)$$

$D_{ef,NH_3}$  es la difusividad másica efectiva del amoníaco [ $m^2 s^{-1}$ ], que ha sido estimada con una ecuación de Fickian [5] usando la porosidad  $\varepsilon$  y la tortuosidad  $\tau$  del catalizador a través de la Ec. (8.8):

$$D_{ef,i} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau} \quad (8.8)$$

Donde  $D_i$  es la difusividad másica de la sustancia  $i$  [ $m^2 s^{-1}$ ] y se ha calculado utilizando la ecuación de Bosanquet [6]. El radio promedio de poro  $r_{por}$  requerido para el cálculo de la difusividad de Knudsen se ha medido utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno. La porosidad se ha calculado con la Ec. (8.9):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{bulk}} \quad (8.9)$$

Donde  $\rho_{bulk}$  es la densidad del catalizador ( $4515 \text{ kg m}^{-3}$ ), medida con MIP. Se considera el mismo valor para los dos tipos de catalizadores, siendo que la contribución mayor a la densidad es de la ceria, debido al bajo contenido de los metales, calcinada a la misma temperatura en las dos aplicaciones. Se ha estimado la tortuosidad dejando el parámetro libre de variar entre los valores 1 y 4, eligiendo el que permitiera una menor diferencia entre la conversión experimental y la estimada. El valor obtenido (1.5) está dentro del rango común que se encuentra en los catalizadores porosos [7]. La pérdida de presión del gas a través del monolito  $\Delta p$  [Pa] se ha calculado con la Ec. (8.10):

$$\Delta p = -2\mu u \frac{z_T}{d_h^2} (fRe) \quad (8.10)$$



Donde  $\mu$  es la viscosidad del gas [Pa s],  $u$  es la velocidad intersticial en el canal [m s<sup>-1</sup>], que se ha evaluado en las condiciones de entrada por razones de simplicidad,  $(fRe)$  es la resistencia intrínseca a la fricción del fluido, que en el caso de los canales de forma cuadrada corresponde a un valor de 14.2 [8],  $z_T$  es la longitud del canal [m] y  $d_h$  es el diámetro hidráulico [m], que se evalúa simplemente como  $d_h = 40FA/a_v = 4(1 - \xi)/a_v$ . Todo el modelo se ha implementado en MATLAB y se ha resuelto utilizando el solucionador *ode15s*, que es el recomendado para ecuaciones algebraicas diferenciales rígidas.

Las variables relacionadas con la geometría del monolito se muestran en la Tabla 8.1 para las dos estructuras simuladas: el monolito de cordierita y el monolito de ceria obtenido por impresión 3D. Para su cálculo se usan los parámetros geométricos reportados en las Figura 8.1 y Figura 8.2, junto a la descripción de la celda unitaria en los dos casos.  $z_T$  representa la altura de lo monolitos [m],  $t$  el espesor de pared [m],  $L$  el ancho del canal [m],  $n_{ch}$  el número de canales y  $l$  la altura de capa catalítica [m]. La altura de la capa catalítica del monolito de cordierita se estima considerando los gramos de catalizador y su densidad aparente, obteniendo  $V_{cat}$  que es el volumen total del catalizador presente en la superficie del monolito de cordierita [m<sup>3</sup>], tal y como se ha determinado por SEM-FIB-EDX (Capítulo 7, Sección 7.3.1).

Tabla 8.1 Parámetros geométricos de las dos estructuras catalíticas.

Parámetro	Cordierita	3D
$a_v$	$4(L - 2l)/(L + t)^2$	$4L/(L + t)^2$
$\xi$	$(L^2 - (L - 2l)^2)/(L + t)^2$	$((L + t)^2 - L^2)/(L + t)^2$
$d_h$	$L - 2l$	$L$
$\Gamma$	$4(L - 2l)$	$4L$
$l$	$(L - (L^2 - V_{cat}/n_{ch}z_T)^{0.5})/2$	$t/2$

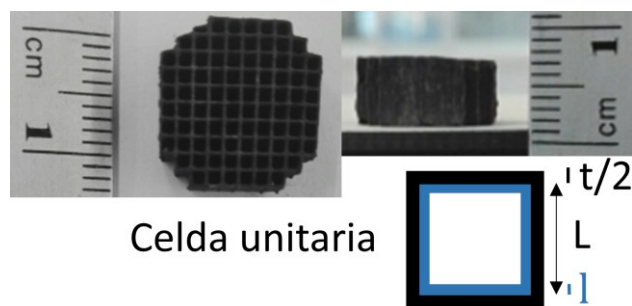


Figura 8.1 Fotografía del monolito de cordierita y su celda unitaria.

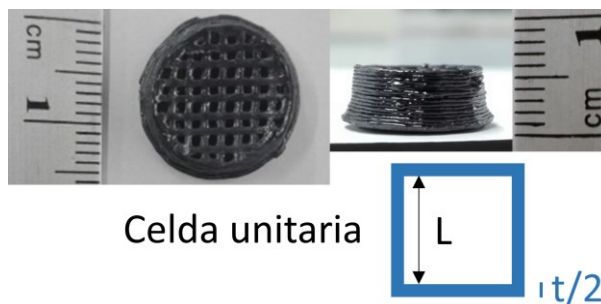


Figura 8.2 Fotografía del monolito impreso en 3D y su celda unitaria.

## 8.2 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL MONOLITO DE CORDIERITA

El monolito de cordierita está formado por 88 canales, tiene un ancho de canal  $L$  de 1.16 mm y un espesor de pared  $t$  de 0.1016 mm. La altura de la capa catalítica  $l$  calculada es de 0.0253 mm, y el largo del canal  $z_T$  es de 6 mm. A través de la comprobación de la distribución de temperatura en la estructura se ha estimado que el monolito de cordierita tiene una geometría y una conductividad térmica ( $1.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [9]) tales que en el centro del monolito la temperatura baja considerablemente, alrededor de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 8.3).

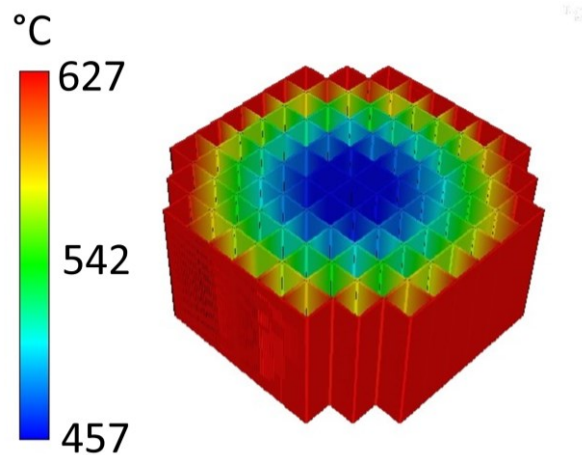


Figura 8.3 Resultados de la estimación de la distribución de la temperatura en la estructura de cordierita.

Las propiedades del catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 depositado en las paredes del monolito de cordierita necesarias para su introducción en el modelo son el radio promedio de poro  $r_{por}$  (4.5 nm), medido utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno, la densidad aparente  $\rho_{ap}$  ( $1651 \text{ kg m}^{-3}$ ), medida a través de MIP y la porosidad  $\epsilon$  (0.63), calculada usando la Ec. (8.9).

La expresión de la velocidad de reacción de descomposición del amoníaco sobre el catalizador 5Ni0.1Ru-Ce-A-500 y sus parámetros cinéticos han sido determinados en el Capítulo 6 (Estudio cinético de la reacción, Sección 6.2). A través de las ecuaciones propuestas en la Sección 8.1 se ha simulado la reacción de descomposición del amoníaco en la estructura monolítica de cordierita impregnada con el catalizador elegido, y se han comparado los resultados experimentales obtenidos en los diferentes ensayos catalíticos con los que se han estimado a través de la simulación. Los experimentos se han realizado a 350, 400, 450, 500 y 550  $^\circ\text{C}$ , con un tiempo de contacto de 0.3, 0.5 y 1 s y una concentración molar de  $\text{NH}_3$  en la entrada de 50, 67 y 75 %.

La comparación gráfica de los resultados se muestra en la Figura 8.4. Los resultados obtenidos a través del modelo siguen la misma tendencia de los datos experimentales, aunque es posible ver que la actividad obtenida con la simulación es sistemáticamente mayor respecto a la obtenida experimentalmente. Esto, conjuntamente al análisis de la distribución de la temperatura descrita, permite concluir que el reactor de cordierita no es isotérmico en las condiciones de reacción elegidas. Se atribuye a esto la baja conversión obtenida en los ensayos experimentales, en comparación con el mismo catalizador en polvo. Con este análisis se ha demostrado que el monolito de cordierita convencional no es un buen soporte del catalizador elegido para la descomposición del amoníaco.

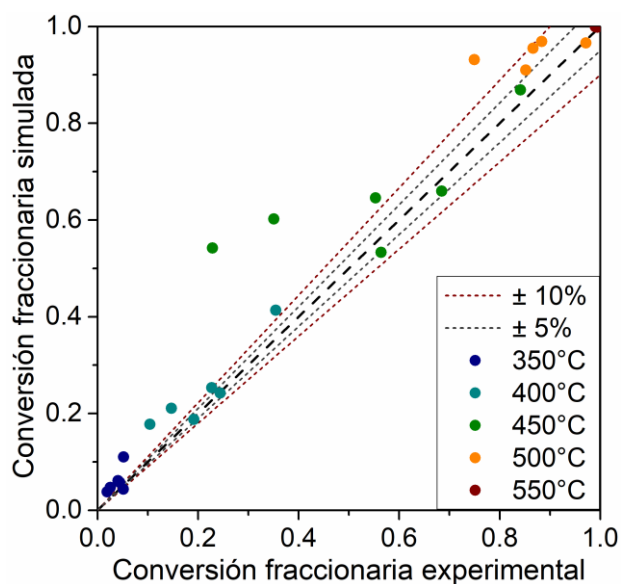


Figura 8.4 Parity plot entre los valores de conversión de amoníaco experimentales y simulados obtenidos utilizando el modelo desarrollado para el catalizador 5Ni1Ru-Ce-A-500 depositado en el monolito de cordierita.

### 8.3 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL MONOLITO DE CERIA

La estructura de ceria impresa en 3D está formada por 36 canales ( $n_{ch}$ ), el ancho medio del canal  $L$  es de 0.96 mm y el grosor de la pared  $t$  es de 0.61 mm. En el caso del monolito de ceria impreso en 3D la densidad aparente  $\rho_{ap}$  ( $3198 \text{ kg m}^{-3}$ ) se ha calculado dividiendo el peso del monolito por su volumen. El radio promedio de poro  $r_{por}$  (4.5 nm) también en este caso se ha medido utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno, y es el mismo que el obtenido con el catalizador en polvo 5Ni1Ru-Ce-A-500 (4.5 nm). La porosidad (0.29) se ha calculado con la Ecuación (8.9). La estructura impresa en 3D muestra una porosidad inferior respecto al catalizador en polvo, debido al procedimiento de preparación y a la sinterización de las partículas de ceria que componen la estructura. La altura de la capa catalítica corresponde a la mitad del ancho de pared, es decir 0.305 mm, y el largo del canal es de 6 mm. El monolito de ceria preparado por impresión 3D se estima que tiene una conductividad térmica de  $12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [10] (conductividad del óxido de cerio). El análisis de distribución de temperatura (Figura 8.5) indica que la temperatura es la misma en toda la estructura, por lo que el monolito 3D se puede considerar isotérmico.

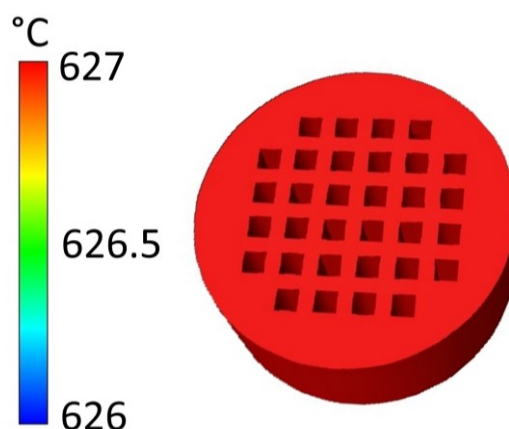


Figura 8.5 Resultados de la estimación de la distribución de la temperatura en la estructura de ceria obtenida por impresión 3D.

### 8.3.1 PARÁMETROS CINÉTICOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO

Para obtener la expresión de la velocidad de reacción de descomposición del amoníaco para la formulación del modelo se ha utilizado la metodología descrita en el Capítulo 6 (Estudio cinético de la reacción). Para eliminar los problemas de transferencia de masa, las pruebas experimentales se han realizado con una estructura catalítica 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D triturada (tamaño de malla 100  $\mu\text{m}$ ), que se ha etiquetado como 0.5Ni0.1Ru-Ce-A. La estimación de los parámetros cinéticos se ha realizado mediante un problema de mínimos cuadrados no lineal, utilizando la función *nlinfit* de MATLAB, que se basa en el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Los experimentos se han realizado a 400, 450, 500 y 550  $^{\circ}\text{C}$ , con un tiempo de contacto de 0.3, 0.5 y 1 s, una concentración molar de  $\text{NH}_3$  en la entrada de 10, 50, 67 y 75 % y una concentración molar de  $\text{H}_2$  en la entrada de 0, 22.5, 45 y 67.5 % (balance con Ar).

La determinación de la velocidad de reacción se ha llevado a cabo evaluando diferentes expresiones cinéticas obtenidas aplicando el método LHHW. El análisis cinético se ha realizado calculando la Suma del Cuadrado de los Residuales (SSR), la varianza de SSR y el Criterio de Selección del Modelo (MSC). La comparación de los parámetros estadísticos utilizados para la discriminación de las expresiones se presenta en la Tabla 8.2. La expresión obtenida considerando la primera deshidrogenación del amoníaco como paso limitante de la reacción (paso 2, Ec. (6.35)) ha sido la que mejor se ha ajustado a los datos experimentales obtenidos con el catalizador 0.5Ni0.1Ru-Ce-A (Ec. (8.11)), ya que ha presentado altos valores de MSC y  $R^2$ , y una varianza y SSR bajos. Considerando la segunda deshidrogenación como el paso limitante de la reacción (paso 3, Ec. (6.36)), los resultados estadísticos indican que también podría ser una buena descripción de la reacción, sin embargo, los intervalos de confianza de los parámetros son mucho mayores que en el caso de considerar el paso 2 como limitante.

Tabla 8.2 Comparación estadística entre las expresiones de velocidad de reacción para el catalizador 0.5Ni0.1Ru-Ce-A según el paso considerado como limitante (ver Ecuaciones (6.34)-(6.39)).

Paso de la reacción	SSR	Variancia	MSC	$R^2$ [%]
1	0.302	0.050	2.407	92
2	0.077	0.013	3.777	98
3	0.074	0.012	3.768	98
4	0.662	0.114	1.523	87
5	0.087	0.015	3.502	98

La velocidad de reacción,  $v_r$ , así obtenida viene dada por la Ecuación (8.11):

$$v_r = \frac{kK_1C_{\text{NH}_3}}{(1 + K_1C_{\text{NH}_3} + \sqrt{C_{\text{H}_2}/K_6})^2} \quad (8.11)$$

Donde  $k$  es la constante específica de la velocidad de reacción [ $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ],  $K_1$  es la constante de adsorción de amoníaco [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ],  $K_6$  es la constante de desorción de hidrógeno [ $\text{mol m}^{-3}$ ] y  $C_{\text{NH}_3}$  y  $C_{\text{H}_2}$  son las concentraciones molares de amoníaco e hidrógeno [ $\text{mol m}^{-3}$ ]. La constante específica  $k$  se puede expresar en términos del factor de frecuencia  $k_0$  [ $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ], la energía de activación  $E_k$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] y la temperatura  $T$  [ $\text{K}$ ] a través de la relación de Arrhenius (Ec. (8.12)):

$$k = k_0 e^{-E_k/RT} \quad (8.12)$$

Los parámetros cinéticos obtenidos y sus intervalos de confianza se presentan en la Tabla 8.3. El valor resultante de la energía de activación ( $98 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) se compara bien con los valores obtenidos con los catalizadores 2.5Ni0.5Ru-Ce-A-500 y 5Ni1Ru-Ce-A-500 en polvo ( $107\text{-}124 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Capítulo 6, Sección 6.2).

Tabla 8.3 Parámetros cinéticos estimados de la expresión de la velocidad de reacción para el catalizador 0.5Ni0.1Ru-Ce-A.

Parámetro	0.5Ni0.1Ru-Ce-A
$k_0 \text{ (mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$7.0 \times 10^3 \pm 1.8 \times 10^3$
$E_k \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$98 \pm 8$
$K_1 \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	$4.8 \times 10^{-1} \pm 1.0 \times 10^{-1}$
$K_6 \text{ (mol m}^{-3}\text{)}$	$4.0 \times 10^{-1} \pm 0.1 \times 10^{-1}$

En la Figura 8.6A se muestra un *parity plot* que compara los valores de conversión de amoníaco obtenidos experimentalmente y los estimados utilizando el modelo cinético para el catalizador 0.5Ni0.1Ru-Ce-A. Existe una buena concordancia entre los resultados experimentales y simulados ya que la mayoría de los valores están en el rango de desviación de  $\pm 10 \%$ , lo que confirma que la expresión cinética utilizada (Ec. (8.11)) es capaz de describir correctamente el comportamiento del catalizador.

Esta expresión cinética se ha incorporado en el modelo matemático descrito en la Sección 8.1 para la estructura impresa en 3D. La Figura 8.6B muestra el *parity plot* entre los resultados obtenidos experimentalmente para la estructura catalítica 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D (la estructura impresa en 3D antes de la trituración, identificada como S0) y los estimados con el modelo. Incluso si la desviación entre los valores de conversión de amoníaco es ligeramente mayor con respecto a la muestra triturada, el modelo de la estructura catalítica impresa en 3D puede considerarse robusto porque la desviación promedio es aproximadamente de  $4.5 \%$  con un coeficiente de regresión  $R^2$  de 0.95, y no se encuentran desviaciones sistemáticas entre los valores de conversión de amoníaco experimentales y estimados.

La robustez del modelo se ha confirmado al comparar los resultados experimentales y simulados para las tres estructuras monolíticas S1-S3 preparadas con configuraciones geométricas diferentes respecto a la estructura S0 (Capítulo 4, Metodología experimental, Tabla 4.4). Los experimentos se han realizado a las temperaturas de  $350$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , con pasos de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , usando un caudal total de  $25 \text{ mL min}^{-1}$  y  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$  (molar), a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  usando un caudal total de  $75 \text{ mL min}^{-1}$  y  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$  molar, y a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  con  $50$  y  $75 \%$  de concentración molar de  $\text{NH}_3$  en la entrada (caudal total de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). En la Figura 8.7 se muestra un *parity plot* en el que se comparan los resultados obtenidos experimentalmente en la conversión de amoníaco usando las estructuras catalíticas S1-S3 con los estimados por el modelo. La desviación media también en este caso es aproximadamente del  $4.5 \%$  y los resultados simulados con el modelo se ajustan bien a la conversión obtenida experimentalmente.

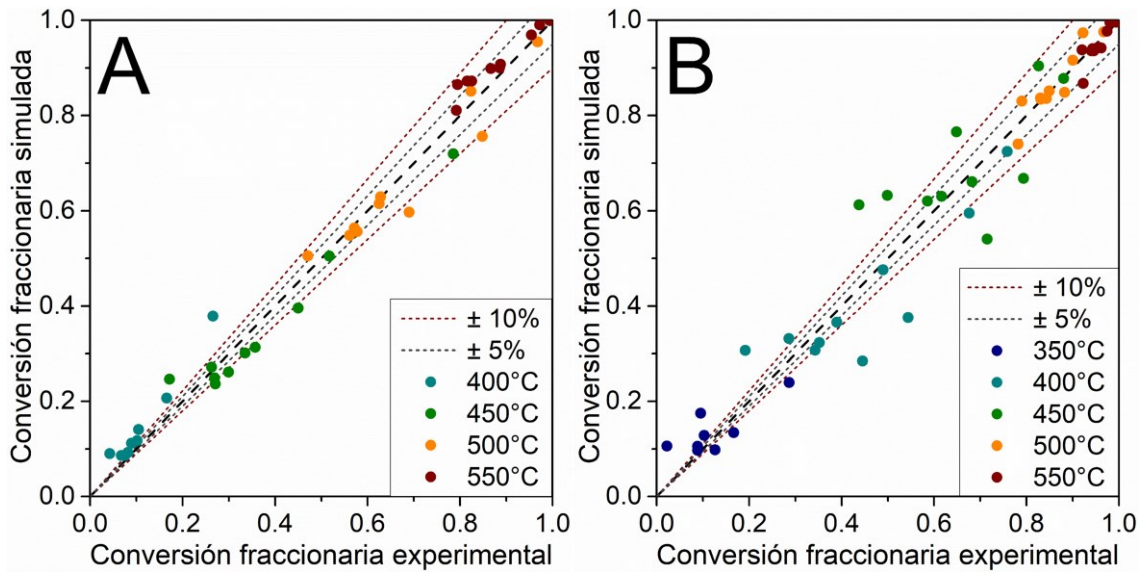


Figura 8.6 Parity plot entre los valores de conversión de amoníaco experimentales y simulados obtenidos utilizando el modelo desarrollado para (A) el catalizador 0.5Ni0.1Ru-Ce-A y (B) la estructura catalítica 0.5Ni0.1Ru-Ce-A-3D.

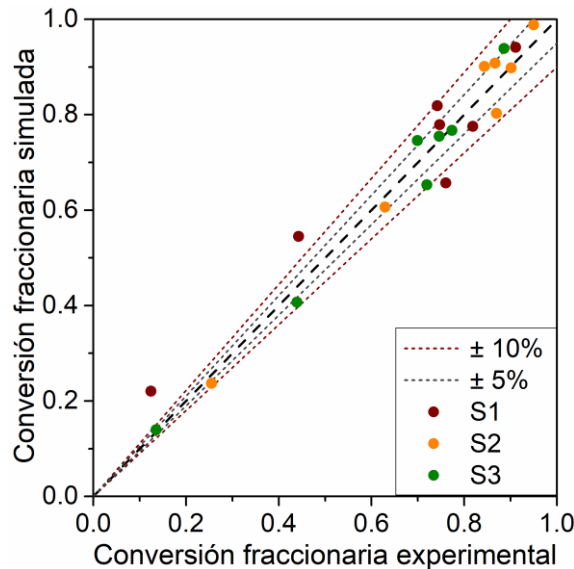


Figura 8.7 Parity plot entre los valores de conversión de amoníaco experimentales y simulados obtenidos utilizando el modelo desarrollado para diferentes configuraciones geométricas (S1-S3) de las estructuras catalíticas impresas en 3D.

### 8.3.2 DISEÑO ÓPTIMO

Habiendo determinado una expresión cinética adecuada para la descomposición del amoníaco y validado el modelo, se aborda a continuación una discusión sobre el mejor diseño geométrico para los catalizadores impresos en 3D. El caudal de entrada de amoníaco debe garantizar el caudal de salida de hidrógeno deseado con una caída de presión baja [11]. Para ello, se ha considerado un caudal de entrada de amoníaco puro de 10 mL min<sup>-1</sup>. Según la estequiometría de la reacción, este caudal podría aportar hasta 15 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, lo que a su vez permitiría a la práctica una producción de 1 W<sub>e</sub> a través de una pila de combustible del tipo PEMFC.



Además, las PEMFC se deterioran de forma irreparable a concentraciones de amoníaco superiores a 0.1 ppm [12]. Esto impone una condición muy estricta en la conversión de amoníaco, que no es posible lograr en la práctica debido a limitaciones termodinámicas. Por este motivo se asume una conversión de amoníaco del 90 % y que el amoníaco residual en la corriente de hidrógeno/nitrógeno se elimina antes de ingresar a la PEMFC. Como ya se describió en detalle en los Capítulos 1 y 2, existen varios métodos para eliminar el amoníaco de la corriente de gas; el amoníaco se puede separar de la corriente enfriando o usando materiales de captura de amoníaco como  $\text{CaCl}_2$  [13], o usando una membrana selectiva de hidrógeno, que simultáneamente permite la eliminación del  $\text{N}_2$  producido en la reacción [14].

En el análisis se ha considerado una temperatura de 450 °C como compromiso entre la necesidad de energía externa para llevar a cabo la reacción y las limitaciones del equilibrio termodinámico (a esta temperatura la conversión de equilibrio en el caso de un caudal de gas amoníaco puro es del 99.2 %). En cuanto al reactor catalítico estructurado, las limitaciones del número de canales, del espesor de pared y del ancho de los canales son las determinadas por la impresora 3D. En resumen, las condiciones operativas elegidas para realizar el estudio son un caudal de entrada de 10 mL min<sup>-1</sup> de amoníaco puro a 450 °C y 1 atm.

Antes de discutir la selección del ancho del canal y el espesor de la pared, se ha llevado a cabo un análisis de las limitaciones de transferencia de masa para las estructuras S0-S3 en las condiciones que se acaban de describir. La Figura 8.8A muestra el factor de efectividad para cada estructura ( $\eta$ , calculado usando las Ec. (8.5) y (8.6)). Como era de esperar, el factor de efectividad aumenta a medida que disminuye el grosor de la pared del canal. La Figura 8.8B muestra la relación entre las concentraciones de amoníaco en la superficie y *bulk*, que es indicativa de la limitación de transferencia de masa en la dirección transversal. Se puede observar que, desde un punto de vista práctico, no existe resistencia de transferencia de masa en el canal, incluso para el bajo número asintótico de Sherwood considerado ( $Sh_c^\infty$ ), siendo que la diferencia entre las dos concentraciones es siempre inferior al 1 %. Por otro lado, la caída de presión es insignificante para todas las estructuras (del orden de 1 Pa).

Por lo tanto, el ancho del canal se puede seleccionar basándose únicamente en las limitaciones de la impresora 3D, que tiene una precisión de posicionamiento de  $\pm 50 \mu\text{m}$  horizontal y  $\pm 100 \mu\text{m}$  vertical (Capítulo 4, Metodología experimental, sección 4.2). Así, los valores de ancho de canal  $L$  y espesor de pared  $t$  deben ser lo suficientemente altos para garantizar una reproducibilidad razonable de las estructuras. Por ejemplo, una configuración deseada con  $t = 0.38 \text{ mm}$  podría presentar hasta un 10 % de variación considerando la precisión de posicionamiento y una reducción final del 25 % en el tamaño de la estructura impresa. Por otro lado, cuanto menor sea el ancho del canal, mejor será la distribución del número de canales en la sección transversal, y un espesor de pared por debajo de 0.5 mm debería proporcionar factores de eficiencia superiores al 68 %. En resumen, se sugiere un ancho de canal entre 0.6-1.2 mm y un espesor de pared de 0.38-0.50 mm como una elección adecuada entre los factores competitivos que se acaban de describir.

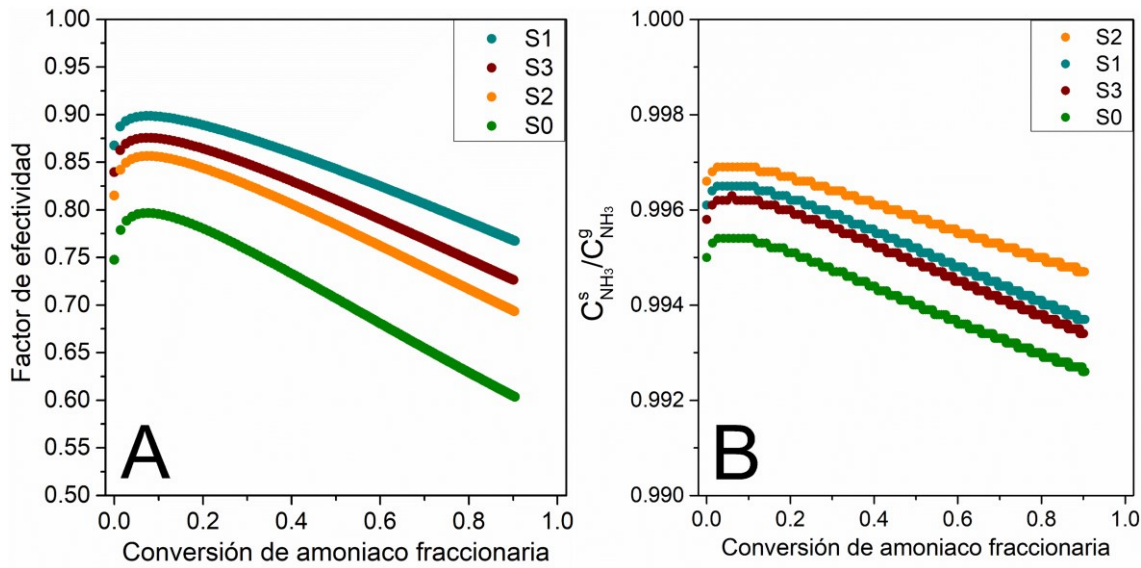


Figura 8.8 Relación entre (A) el factor de efectividad simulado y (B) la relación entre las concentraciones de amoníaco bulk y en la superficie con la conversión de amoníaco a 450 °C utilizando una corriente de amoníaco puro (10 mL min<sup>-1</sup>) y 1 atm.

Se han usado cuatro valores de espesor de pared y cuatro valores de ancho de canal en el rango propuesto y se ha evaluado la cantidad requerida de catalizador para lograr una conversión del 90 % de amoníaco en las condiciones operativas elegidas. El diámetro del monolito se ha fijado en 14.5 mm y se ha asignado el número máximo de canales en la sección transversal. La longitud del monolito se ha ajustado para lograr la conversión deseada, lo que a su vez permite evaluar la masa de catalizador. La Figura 8.9A muestra los resultados de la simulación para las 16 configuraciones geométricas de las estructuras impresas en 3D consideradas. Teniendo en cuenta que el impacto de la resistencia a la transferencia de masa dentro de la pared catalítica no es despreciable (Figura 8.8A), el espesor de la pared afectará el factor de efectividad (aunque este factor varía a lo largo del canal debido al cambio de composición, se debe tener en cuenta que se han utilizado los mismos valores de composición para todas las simulaciones).

Por lo tanto, como puede verse en la Figura 8.9A, se espera que la masa de catalizador requerida disminuya a medida que disminuye el espesor de la pared. En cuanto al efecto del ancho del canal, los resultados mostrados en la Figura 8.9A parecen contradecir la conclusión anterior, siendo que de la Figura 8B se ha deducido que la resistencia a la transferencia de masa desde la zona *bulk* del fluido a la pared del canal no tiene impacto en el comportamiento del sistema. Para explicar estas diferencias, es necesario discriminar entre la masa relacionada con las celdas unitarias (un cuadrado con el lado total  $L + t$ ) y la asociada con todo el monolito. Si se considera solo la masa asociada al número total de celdas unitarias, se puede ver que el ancho del canal no afecta la masa requerida de catalizador. Por lo tanto, el impacto del ancho del canal en la masa requerida de catalizador, como se observa en la Figura 8.9A, puede explicarse basándose únicamente en consideraciones geométricas.

El eje derecho de la Figura 8.9B muestra el número de canales que se pueden acomodar en el monolito para cada configuración geométrica. Como era de esperar, el número de canales aumenta a medida que disminuyen el espesor de la pared y el ancho del canal. En consecuencia, si el ancho del canal aumenta, aumentará también la relación entre el área

transversal del catalizador cerca de los bordes del monolito (no asociado con las celdas unitarias) y el área transversal total del sólido, como se muestra en el eje izquierdo en la Figura 8.9B. En este punto, se recuerda que el modelo no tiene en cuenta el catalizador cerca de los bordes del monolito, que se espera que tenga una eficiencia muy baja. De hecho, la variación en el ancho del canal produce la misma tendencia general de las curvas de la Figura 8.9B (eje izquierdo) que las observadas en las curvas de la Figura 8.9A, lo que confirma la aproximación adoptada (la separación entre las diferentes curvas de la Figura 8.9A se debe a al impacto del espesor de la pared en el factor de efectividad, como se ha explicado anteriormente).

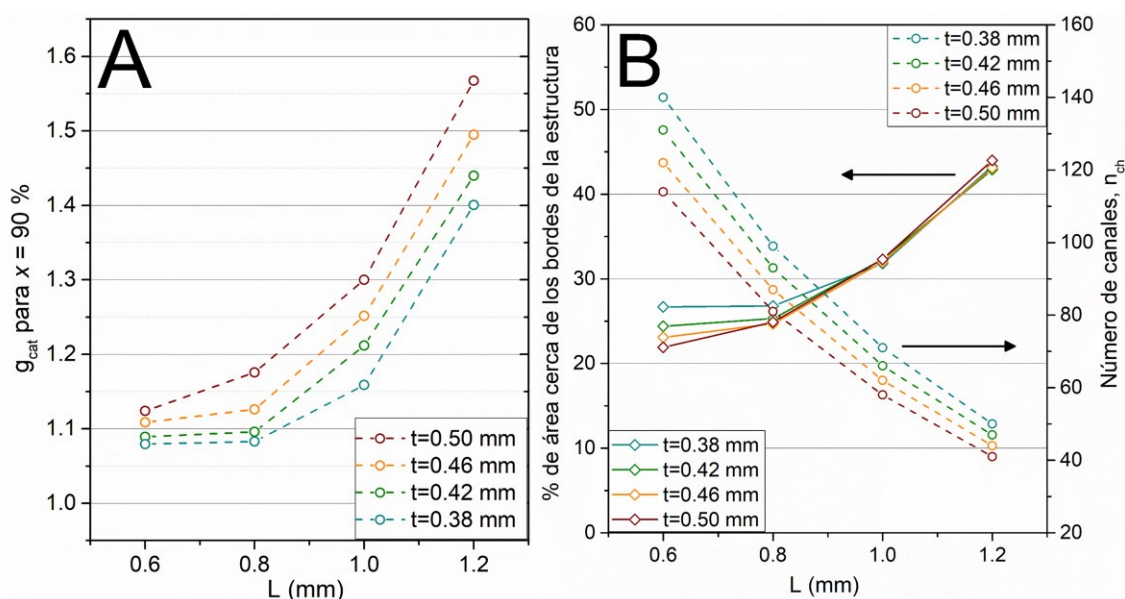


Figura 8.9 Simulación de (A) la relación entre la cantidad de catalizador para obtener una conversión de amoníaco del 90 % y (B) el porcentaje del área transversal del catalizador cerca de los bordes del monolito respecto al área transversal del sólido (izquierda) y el número de canales (derecha) en función del ancho del canal usando cuatro espesores de pared. Condiciones de reacción: 450 °C, 10 mL min<sup>-1</sup> de amoníaco puro y 1 atm.

Teniendo en cuenta este análisis, se ha impreso una última estructura catalítica con una longitud total de 6 mm,  $t = 0.46$  mm,  $L = 0.78$  mm y  $n_{ch} = 76$ , que representa un buen compromiso entre los efectos de transporte y las características geométricas. A continuación, se ha impregnado con 0.5Ni0.1Ru y se ha ensayado en la reacción de descomposición del amoníaco. Se han repetido los mismos ensayos llevados a cabo con la estructura S0, para poder comparar su actividad, y compararla también con las estructuras S1-3. El rendimiento catalítico de la estructura optimizada ha sido, en todos los casos, superior a las otras estructuras catalíticas ensayadas en las mismas condiciones de operación. A 400-450 °C y usando amoníaco puro (50 mL min<sup>-1</sup>), la tasa de producción de hidrógeno obtenida en relación con el peso del monolito ( $\mu\text{mol H}_2 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) ha sido aproximadamente un 20 % mayor en la estructura catalítica optimizada con respecto a la estructura S0 (0.030 vs 0.023 a 400 °C), mientras que la tasa de producción de hidrógeno en relación con el volumen total ( $\mu\text{mol H}_2 \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-3}$ ) ha sido aproximadamente un 13 % mayor (0.022 vs 0.019 a 400 °C).

Para verificar la estabilidad catalítica de la estructura impresa en 3D optimizada se han realizado tres ciclos a temperaturas de hasta 450 °C y diferentes caudales de amoníaco o amoníaco/argón. Los resultados a tres diferentes temperaturas y la misma composición de

gas de entrada (caudal total de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$ ) se muestran en la Figura 8.10A. Los resultados indican que la estructura presenta el mismo comportamiento del catalizador bimetálico en polvo soportado sobre ceria (Capítulo 5, Sección 5.4); a bajas temperaturas se activa ligeramente después de haber sido sometido a temperaturas superiores, mientras que sufre una ligera desactivación a temperaturas más altas ( $400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Finalmente, se ha llevado a cabo una prueba de estabilidad de 100 horas (Figura 8.10B) a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  con amoníaco puro y un caudal de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , obteniendo una disminución de la conversión de amoníaco de sólo  $0.02 \text{ } \%$   $\text{h}^{-1}$ .

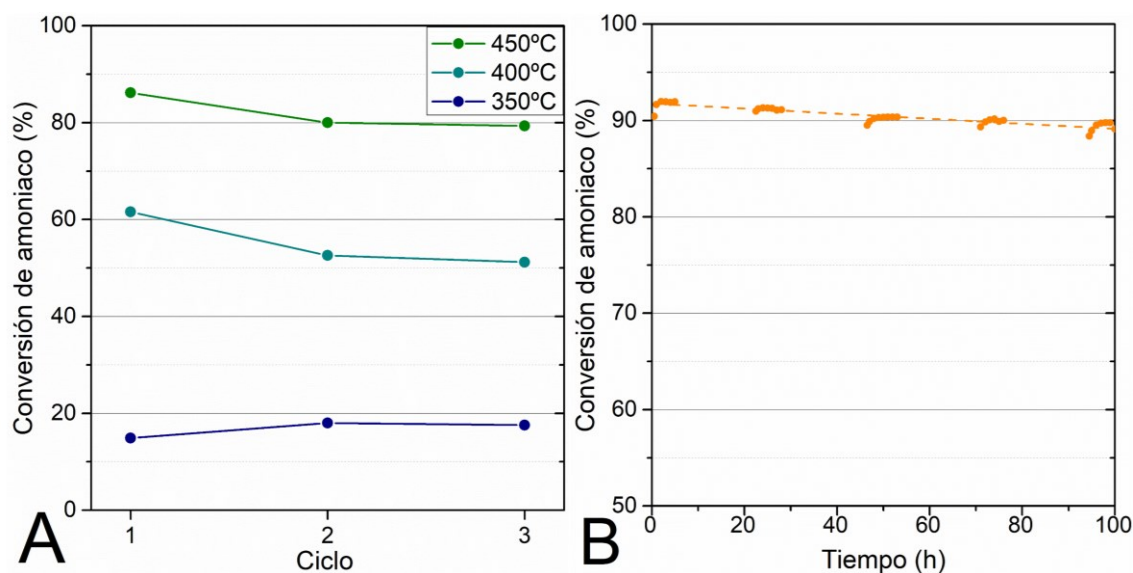


Figura 8.10 A) Ciclos de reacción a 350, 400 y  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , caudal total de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{Ar:NH}_3=1.2:1$ ,  $1 \text{ atm}$  y B) prueba de estabilidad a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  de la estructura  $0.5\text{Ni}0.1\text{Ru-Ce-A-3D}$  optimizada usando amoníaco puro ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ), un tiempo de contacto de  $1.8 \text{ s}$  y  $1 \text{ atm}$ .

## 8.4 CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo matemático unidimensional para simular el rendimiento de dos estructuras catalíticas de canales: un monolito de ceria impreso en 3D e impregnado con Ni-Ru, y un monolito de cordierita con el catalizador  $5\text{Ni}1\text{Ru-Ce-A-500}$  depositado en sus paredes en la descomposición del amoníaco para producir hidrógeno.

En cuando al monolito de cordierita, el análisis de la distribución de temperatura, considerando la máxima temperatura utilizada en los ensayos, y de la simulación de la conversión de amoníaco usando el modelo propuesto indica que no es posible mantener una temperatura constante en toda la estructura. Esta es probablemente la razón de la baja conversión obtenida en los ensayos experimentales utilizando el reactor estructurado de cordierita.

En cambio, para la estructura de ceria impresa en 3D se ha visto que la temperatura es constante en todos los puntos. El modelo ha sido validado a través de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas catalíticas, determinando una buena correlación entre los datos experimentales y estimados (desviación promedio de  $\sim 4.5 \text{ } \%$ ). La robustez del modelo se ha confirmado al comparar los resultados previstos y experimentales obtenidos en estructuras con diferentes geometrías.

La descomposición del amoníaco se ha simulado a lo largo de los canales de la estructura de ceria para obtener una geometría optimizada, lo que redundaría en un uso más eficiente del reactor, con el objetivo de suministrar el hidrógeno generado a una PEMFC. Las condiciones operativas han sido un caudal de entrada de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  de amoníaco puro a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (tiempo de contacto de 1.8 s). Teniendo en cuenta los resultados de la simulación, se ha impreso otra estructura catalítica que ha representado un buen compromiso entre las limitaciones internas de transferencia de masa y la capacidad de la impresora 3D. La estructura catalítica impresa tiene 14.5 mm de diámetro, 76 canales, un ancho de canal de 0.78 mm, un espesor de pared de 0.46 mm y una longitud de 6 mm. La estructura optimizada ha mostrado un rendimiento catalítico superior y ha mostrado una buena estabilidad.

---

## REFERENCIAS

- [1] S. T. Gulati. Ceramic catalyst supports for gasoline fuel, in *Struct. Catal. React. 2nd Ed.*, (Eds: Cybulski, Moulijn), CRC Press, **2005**.
- [2] E. Tronconi, P. Forzatti. Adequacy of lumped parameter models for SCR reactors with monolith structure. *AIChE J.*, **1992**, *38*, 201–210.
- [3] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. *The Properties of Gases & Liquids, 4th Edition*, McGraw-Hill, **1987**.
- [4] J. A. Alves, S. P. Bressa, O. M. Martínez, G. F. Barreto. Kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of 1-butyne over a commercial palladium/alumina catalyst. *Chem. Eng. J.*, **2007**, *125*, 131–138.
- [5] B. Q. Li, J. W. Evans. Diffusivities and viscosities of some gases at elevated temperatures: Gas diffusivities in porous solids. *Metall. Mater. Trans. B*, **1989**, *20B*, 141–148.
- [6] R. Krishna, J. M. van Baten. Investigating the validity of the Bosanquet formula for estimation of diffusivities in mesopores. *Chem. Eng. Sci.*, **2012**, *69*, 684–688.
- [7] J. M. Smith. *Chemical Engineering Kinetics, 2nd Edition*, McGraw-Hill, **1970**.
- [8] J. A. Baylis. Experiments on laminar flow in curved channels of square section. *J. Fluid Mech.*, **1971**, *48*, 417–422.
- [9] T. Boger, A. K. Heibel. Heat transfer in conductive monolith structures. *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, 1823–1835.
- [10] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, **2000**, *129*, 63–94.
- [11] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, L. A. Le Grange, D. G. Bessarabov. A modelling evaluation of an ammonia-fuelled microchannel reformer for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 11390–11402.
- [12] J. W. Makepeace, T. J. Wood, H. M. A. Hunter, M. O. Jones, W. I. F. David. Ammonia decomposition catalysis using non-stoichiometric lithium imide. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 3805–3815.
- [13] K. H. R. Rouwenhorst, A. G. J. Van der Ham, G. Mul, S. R. A. Kersten. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, *114*, 1–15.
- [14] S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings, M. Dolan. Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 10231–10239.



# ESTUDIO DE LA REACCIÓN EN UN REACTOR DE MEMBRANA

---

En el noveno Capítulo se han realizado los ensayos catalíticos con un reactor de membrana para descomponer amoníaco utilizando la estructura de ceria con el catalizador bimetálico Ni-Ru depositado en su superficie. Se han ensayado tres diferentes configuraciones: el catalizador en forma de pellets, en forma de reactor estructurado y finalmente una configuración intermedia con el catalizador estructurado acoplado al mismo catalizador en forma de pellets, analizado el efecto de la eliminación de hidrógeno de la corriente de productos sobre la conversión del amoníaco. Se ha caracterizado el reactor de membrana determinando su capacidad de recuperación de hidrógeno según la temperatura, la presión en el reactor y el tiempo de residencia del hidrógeno. También se ha estudiado el efecto de la presencia de nitrógeno sobre la permeación de hidrógeno, simulando la composición de los productos de la descomposición del amoníaco. Se ha determinado finalmente el efecto de la presencia del amoníaco y de la utilización de un gas de barrido sobre la capacidad de recuperación de hidrógeno, y se ha calculado la permeabilidad de hidrógeno de la membrana.

9.1 Caracterización de la membrana.....	273
9.2 Ensayos catalíticos.....	276
9.2.1 Ensayos sin catalizador .....	277
9.2.2 Ensayos con las configuraciones catalíticas.....	278
9.3 Comparación de las distintas configuraciones estudiadas .....	280
9.4 Conclusiones .....	283
REFERENCIAS.....	285

El H<sub>2</sub> permea a través de la membrana siguiendo un mecanismo de difusión-solución, que implica tres pasos reversibles: (i) quimisorción disociativa de H<sub>2</sub> en la superficie de la membrana; (ii) disolución y difusión del hidrógeno atómico en el material que compone la membrana; (iii) desorción recombinativa de hidrógeno en fase gaseosa en el lado del permeado <sup>[1]</sup>. Dependiendo del tipo de membrana y de su espesor cada paso puede ser la etapa limitante en la permeación del hidrógeno. Las membranas más selectivas para separar hidrógeno de una mezcla gaseosa son las membranas metálicas basadas en paladio. En general, siendo el paladio un elemento caro, el espesor de la membrana es muy importante porque determina el precio de la misma. Al mismo tiempo un espesor demasiado reducido conlleva a defectos en su superficie, una baja selectividad hacia el hidrógeno y una baja estabilidad a largo plazo <sup>[2]</sup>. La utilización de una membrana densa de Pd permite una elevada selectividad hacia H<sub>2</sub> (prácticamente del 100 %) y, en el caso de la descomposición del amoníaco, puede eliminar posibles trazas de NH<sub>3</sub> del caudal de H<sub>2</sub> que puede ser suministrado a una PEMFC, así como evitar el suministro de hidrógeno diluido con el nitrógeno producido a una PEMFC.

## 9.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA

En este trabajo se ha utilizado una membrana de Pd-Ag comercial (*REB Research & Consulting*) con un espesor de 30  $\mu\text{m}$ . Inicialmente se ha averiguado la ausencia de defectos en la superficie de la membrana utilizando un caudal de  $\text{N}_2$  de 50  $\text{mL min}^{-1}$ , determinando que no había ningún flujo de gas en la parte permeada a las diferentes presiones ensayadas (1-3-5-6 bar). Se han utilizado estas presiones debido a que a presiones superiores a 8 bar el amoniaco se encuentra en estado líquido.

A continuación, se ha analizado la capacidad de recuperación de hidrógeno  $R_{\text{H}_2}$  [%] de la membrana utilizada, calculada como la cantidad de hidrógeno permeada por la membrana respecto al caudal molar de hidrógeno total de entrada (Ec. (4.9)), analizando su variación con la presión, con la presencia de un gas de barrido (Ar, 20  $\text{mL min}^{-1}$ ) y con la temperatura, utilizando una corriente de  $\text{H}_2$  puro con tres diferentes caudales (50, 66 y 88  $\text{mL min}^{-1}$ ). Como es de esperar, a presión atmosférica no se ha observado permeación de  $\text{H}_2$  a través de la membrana en ninguna de las condiciones elegidas. Con relación al caudal de hidrógeno de entrada, al aumentar el caudal disminuye proporcionalmente la capacidad de recuperación de hidrógeno en todas las presiones ensayadas (Figura 9.1). Esto indica que el tiempo de residencia del hidrógeno tiene un efecto importante sobre su permeación a través de la membrana.

Al aumentar la presión, la recuperación de  $\text{H}_2$  aumenta notablemente, hasta llegar a un máximo a la presión de 6 bar, correspondiente a 5 bar de diferencia entre los lados permeado y retenido, donde el  $\text{H}_2$  recuperado corresponde al 91 % del hidrógeno total (50  $\text{mL min}^{-1}$ ) a 450  $^\circ\text{C}$  (Figura 9.1A) y al 95 % a 550  $^\circ\text{C}$  (Figura 9.1B). La utilización de un gas de barrido permite aumentar de aproximadamente el 5-10 % la recuperación de hidrógeno, debido a su dilución en el lado permeado, en todas las condiciones de caudal y presión ensayadas, hasta alcanzar un valor de  $R_{\text{H}_2}$  de 98 % con un caudal de  $\text{H}_2$  de entrada de 50  $\text{mL min}^{-1}$ . En cuanto a la temperatura, un aumento de 100  $^\circ\text{C}$  desde 450  $^\circ\text{C}$  hasta una temperatura de 550  $^\circ\text{C}$  permite aumentar la capacidad de recuperación en un 4-12 % (Figura 9.1B).

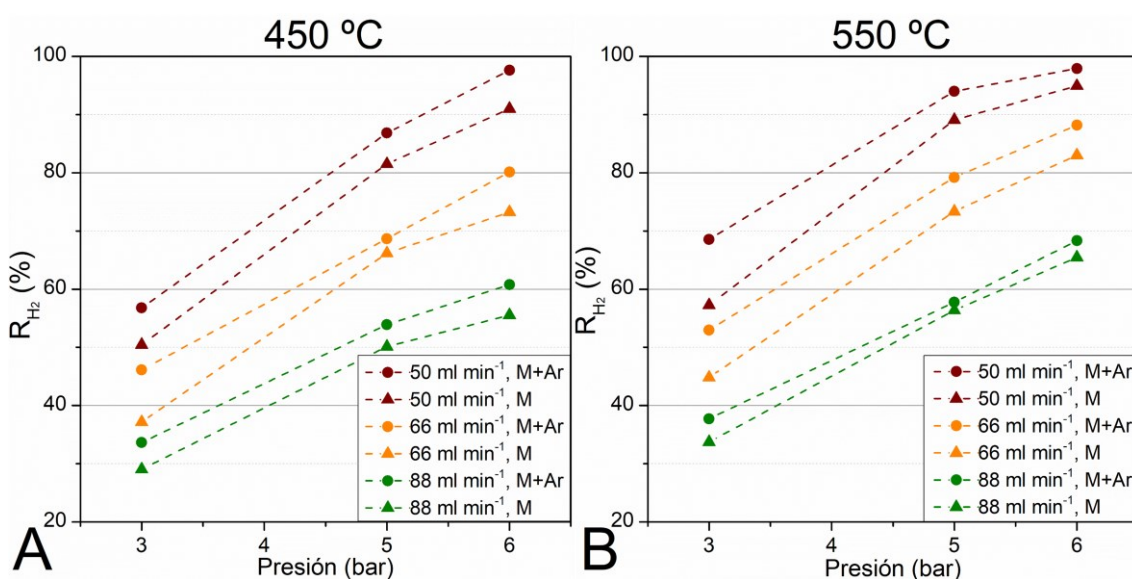


Figura 9.1 Recuperación de hidrógeno  $R_{\text{H}_2}$  [%] con o sin gas de barrido de una corriente de hidrógeno puro (50-66-88  $\text{mL min}^{-1}$ ) a las presiones de 3-5-6 bar y a las temperaturas de (A) 450 y (B) 550  $^\circ\text{C}$ .

El aumento de la recuperación de hidrógeno con la temperatura es debido al aumento de la permeabilidad de la membrana, a causa de una mayor difusión y una mayor reactividad superficial [3]. La permeación de hidrógeno tiene una relación lineal con la diferencia entre la presión parcial del hidrógeno en el lado retenido y en el lado permeado, ambas elevadas a un exponente  $n$  (Ec. (4.11)), una constante que indica la dependencia de la permeación del hidrógeno de la presión, y que es un valor incluido en el rango entre 0.5 y 1, donde  $n \sim 0.5$  indica que la permeación del hidrógeno está limitada por la difusión (Ley de Sievert, típicamente válida para membranas de Pd [4]), mientras que si  $n \sim 1$  la permeación está en el régimen limitado por la adsorción/desorción del hidrógeno sobre la membrana. En lugar de asumir que la membrana utilizada pertenece a una o a la otra tipología, y siendo que los valores de  $n$  normalmente son valores intermedios, el valor exacto de  $n$  y el de la permeabilidad pueden ser estimados utilizando los valores de la permeación de hidrógeno obtenidos en los ensayos con hidrógeno puro, minimizando la suma de los residuales usando una regresión lineal [4].

Se ha determinado que utilizando un valor del exponente de 0.6 el flujo de hidrógeno medido es una función lineal de la diferencia de la presión parcial de  $H_2$  en los lados del retenido y del permeado (Figura 9.2). Este valor indica que la difusión de hidrógeno atómico a través de Pd es limitante de velocidad, y esto está relacionado con el grosor de la membrana, siendo que un espesor inferior de la membrana permite una menor resistencia a la difusión del hidrógeno disuelto y, por lo tanto, la permeabilidad mejora [1]. Tal y como ya se ha dicho, hay un espesor mínimo de las membranas para evitar fracturas que pueden aparecer en el tiempo por los ciclos térmicos a los que se ve expuesto el reactor catalítico de membrana durante su utilización en la práctica [5].

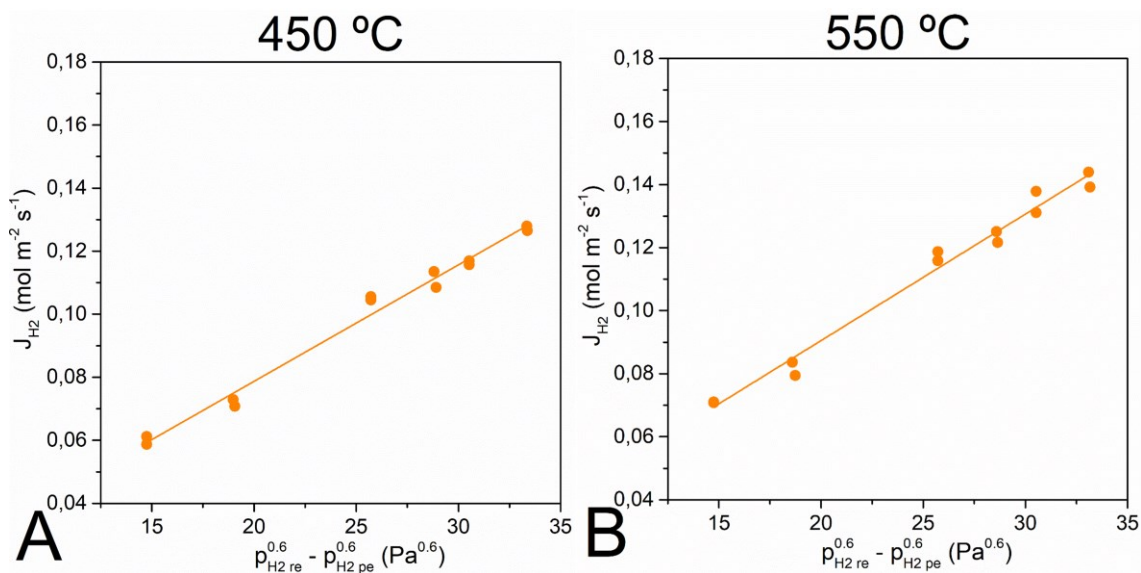


Figura 9.2 Relación entre la permeación de hidrógeno  $J_{H_2}$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>] y la diferencia de presión parcial ( $p_{H_2, re}^{0.6} - p_{H_2, pe}^{0.6}$ ) [Pa<sup>0.6</sup>] con o sin gas de barrido de una corriente de hidrógeno puro (66-88 mL min<sup>-1</sup>) a las presiones de 3-5-6 bar y a las temperaturas de (A) 450 y (B) 550 °C.

La permeabilidad  $\pi_{H_2}$  depende de la temperatura según una ecuación del tipo Arrhenius, de modo que un aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la permeabilidad. En el caso de la membrana utilizada, el aumento de la temperatura de 450 a 550 °C ha llevado a un aumento de la permeabilidad desde  $1.17 \times 10^{-7}$  a  $1.34 \times 10^{-7}$  mol m m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-6</sup>. Utilizando la relación:

$$\ln \pi_{H_2} = \ln \pi_{H_2,0} - \frac{E_H}{RT} \quad (9.1)$$

donde  $\pi_{H_2,0}$  es el factor preexponencial de la permeabilidad [ $\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-6}$ ],  $E_H$  es la energía de activación de la permeabilidad [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ],  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura [K], y utilizando los valores obtenidos a las dos temperaturas ensayadas se ha obtenido un valor de  $\pi_{H_2,0}$  de  $2.6 \times 10^{-7} \text{ mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-6}$  y de  $E_H$  de  $4.7 \text{ kJ/mol}$ .

Los valores de permeabilidad obtenidos a las dos temperaturas ensayadas son similares a los reportados en la literatura para membranas compuestas por Pd o Pd-Ag, tal y como se reporta en la Tabla 9.1. La permeabilidad es intermedia en comparación con membranas compuestas por otros elementos, como por ejemplo basadas en vanadio ( $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  con un espesor de  $0.25 \text{ mm}$ ) [6], o una membrana bimodal con Si y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2.6 \times 10^{-13} \text{ mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  con un espesor de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) [7]. En general, la permeabilidad calculada se encuentra entre los valores más altos determinados, y la energía de activación de la permeabilidad entre los más bajos, en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura por membranas delgadas [8]. De todas formas, el valor estimado de la energía de activación tiene un margen de error elevado porque se ha calculado con datos obtenidos sólo a dos temperaturas. En la misma tabla se reporta los valores de  $n$ , que indica la dependencia de la permeabilidad con la presión, que como ya se ha visto tiene valores comprendidos entre 0.5 y 1.

Tabla 9.1 Valores de permeabilidad, del factor pre-exponencial y de la energía de activación reportados en la literatura comparados con los obtenidos en este trabajo.

Parámetro	$\pi_{H_2}, 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pi_{H_2}, 550 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pi_{H_2,0}$	$E_H$	$n$
Unidades	$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-6}$		$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-6}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	-
Este trabajo	$1.17 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-7}$	$2.6 \times 10^{-7}$	4.7	0.6
Pd-Ag, $6 \text{ }\mu\text{m}$ [9], [10], [11]	$1.0050 \times 10^{-9}$	$1.0052 \times 10^{-9}$	$1.0061 \times 10^{-9}$	6.4	0.5
Pd-Ag, $4.61 \text{ }\mu\text{m}$ [12]	$0.69 \times 10^{-11}$				
Pd, $13 \text{ }\mu\text{m}$ [2]	$7.2038 \times 10^{-5}$	$7.2084 \times 10^{-5}$	$7.23 \times 10^{-5}$	22.32	0.5
Pd, $4 \text{ }\mu\text{m}$ [2]	$6.084 \times 10^{-6}$	$6.085 \times 10^{-6}$	$6.09 \times 10^{-6}$	7.95	0.5
Pd, $1500 \text{ }\mu\text{m}$ [13]	$1.7 \times 10^{-9}$			10.85	0.58
Pd, $2 \text{ }\mu\text{m}$ [8]	$1.1193 \times 10^{-8}$	$1.1193 \times 10^{-8}$	$1.12 \times 10^{-8}$	3.53	
Pd-Ag, $200 \text{ }\mu\text{m}$ [8]	$6.1125 \times 10^{-8}$	$6.1137 \times 10^{-8}$	$6.12 \times 10^{-8}$	7.42	
Pd-Ag, $3 \text{ }\mu\text{m}$ [14], [15]				15.7	0.5
Pd, $6.2 \text{ }\mu\text{m}$ [16]	$0.4 \times 10^{-11}$				1
Pd [17]	$3.2030 \times 10^{-8}$		$3.21 \times 10^{-8}$	13.14	0.62

Los valores de la permeabilidad, del factor preexponencial y de la energía de activación han sido confirmados utilizando los resultados obtenidos con una concentración de  $\text{H}_2$  en la corriente de entrada de 75 vol. % diluida con  $\text{N}_2$ , para simular la corriente resultante de la descomposición completa del amoníaco según la estequiometría de la reacción. En Figura 9.3 se muestran los resultados de recuperación de hidrógeno obtenidos, según la temperatura. En el caso de los ensayos a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  la disminución de la concentración de  $\text{H}_2$  hace que disminuya la capacidad de recuperación de entre 1 y 13 % respecto a los resultados obtenidos con una corriente de  $\text{H}_2$  puro, con una disminución más notable a la presión más alta (6 bar, Figura 9.3A). A  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  la disminución de la recuperación es más marcada: 1-19 % de disminución respecto a una concentración de  $\text{H}_2$  de 100 %, especialmente a la presión más alta y caudal inferior (6 bar y  $66 \text{ mL min}^{-1}$ , Figura 9.3B). Se

ha ensayado también una concentración inferior de  $H_2$ , utilizando un caudal total de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  y una concentración de 66 vol. % de  $H_2$ , obteniendo un valor de  $R_{H_2}$  de 13 % a 3 bar y de 20 % a 5 bar a una temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estos valores son notablemente inferiores respecto a los obtenidos a las mismas condiciones con una concentración superior de  $H_2$  en la corriente de entrada (75 vol. %).

Para evaluar el efecto del  $NH_3$  sobre la permeación se han ensayado las mismas condiciones de dilución utilizando amoníaco en lugar de nitrógeno, y se ha determinado la misma capacidad de recuperación de  $H_2$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 9.3B). Esto indica que, aunque se use una cantidad elevada de amoníaco en la corriente de gas de entrada, no tiene influencia sobre la permeabilidad de la membrana a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este es un resultado importante en tanto que demuestra que la presencia de amoníaco en el reactor no altera las propiedades de la membrana. Este resultado ha sido confirmado en la literatura [4], aunque en algunos casos se ha visto un ligero efecto a largo plazo, dependiendo de la concentración de amoníaco residual, reversible utilizando un tratamiento en dos etapas con aire e hidrógeno [1] o sólo hidrógeno [18], como por ejemplo la formación de defectos menores después de 700 h de reacción [16]. El efecto de la presencia de  $NH_3$  en el reactor sobre la membrana parece más importante a bajas temperaturas puesto que la adsorción de  $NH_3$  en la superficie podría ser determinante, aunque en el trabajo de Sakamoto *et al.* [19] han encontrado valores constantes de permeabilidad de  $H_2$  a bajas y altas temperaturas en presencia de amoníaco con varios tipos de membranas compuestas por Pd-Y-Ag.

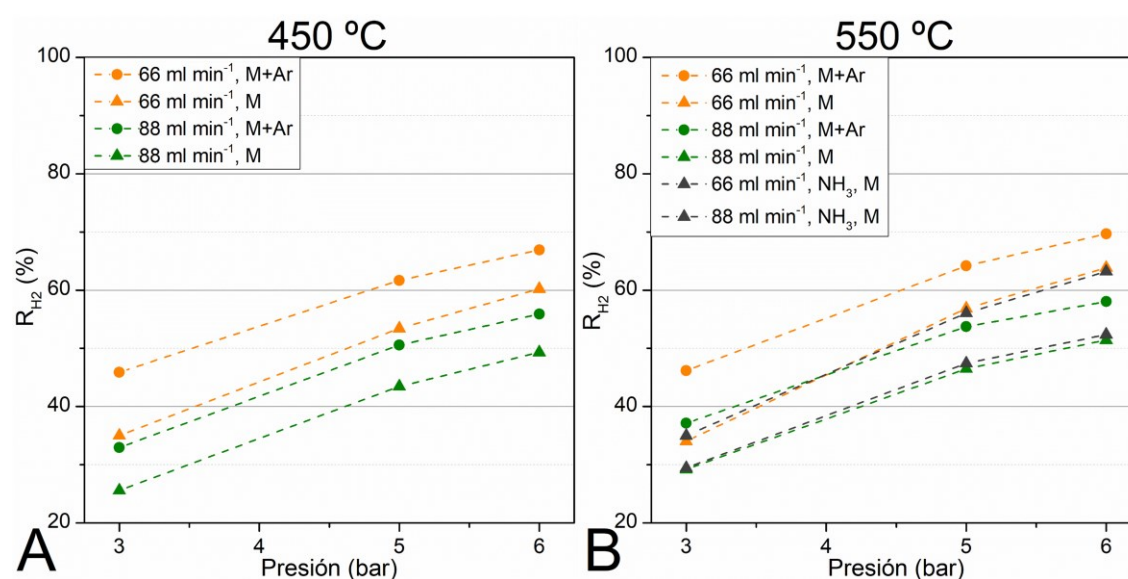


Figura 9.3 Recuperación de hidrógeno  $R_{H_2}$  [%] con o sin gas de barrido de una corriente de hidrógeno y nitrógeno o amoníaco (75 y 25 vol. %, 66-88  $\text{mL min}^{-1}$ ) a las presiones de 3-5-6 bar y a las temperaturas de (A)  $450$  y (B)  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 9.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

La utilización de un reactor de membrana selectiva al hidrógeno en la descomposición catalítica de amoníaco, como ya expuesto en el Capítulo 2, conlleva diferentes ventajas; en particular permite aumentar la conversión de amoníaco a través de un desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia los productos y de la eliminación de la inhibición del hidrógeno sobre el catalizador [7]. Según los estudios reportados en la literatura, la mayor actividad en el reactor de membrana debida a la extracción de  $H_2$  puede atribuirse



principalmente al aumento de la velocidad de reacción debido a la menor concentración de  $H_2$  en el sistema, respecto al desplazamiento del equilibrio, siendo que la conversión de equilibrio es cercana al 100 % [7,18,20–22]. De todos modos, para operar la membrana se necesita aplicar una diferencia de presión entre el lado retenido y el permeado, para que el hidrógeno pueda fluir a través de ella, sin embargo, una presión elevada es desfavorable para la conversión del amoníaco, debido a la estequiometría de la reacción (principio de Le Chatelier).

### 9.2.1 ENSAYOS SIN CATALIZADOR

Se ha ensayado con fines comparativos la reacción de descomposición térmica del amoníaco utilizando un reactor de lecho fijo convencional (sin membrana) con un caudal de  $23 \text{ mL min}^{-1}$  en ausencia de catalizador a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  variando la presión, obteniendo una disminución moderada de la conversión con un aumento de presión de 1, 3 y 5 bar respecto a la reacción llevada a cabo a presión atmosférica (Figura 9.4A). Las variaciones han sido de 1, 3 y 6 % menos, respectivamente. Comparando los resultados obtenidos con la conversión de equilibrio, se puede ver que la conversión obtenida en ausencia de catalizador se aleja mucho de la que se puede obtener en equilibrio, siendo la variación total de la conversión de equilibrio máxima (entre 1 y 6 bar de presión) de 1.5 %. En cuanto al reactor de membrana, se ha llevado a cabo un blanco sin catalizador para evaluar la conversión de amoníaco debida al reactor mismo en las dos temperaturas examinadas ( $450$  y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en la configuración de lecho fijo (FBR, membrana cerrada) y con la membrana (M). Los resultados se reportan en Figura 9.4B. Se puede ver un comportamiento diferente respecto al blanco reportado en la Figura 9.4A: la conversión aumenta con la presión. Esto es debido a que el Pd y Ag que componen la membrana tienen una actividad catalítica en la descomposición de amoníaco, de manera que un aumento de la presión conlleva a un aumento de conversión, más notable a temperaturas altas. En cuanto a la configuración con membrana, la recuperación de hidrógeno producido llega al 40 % a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y 6 bar, con un valor de conversión de amoníaco en estas condiciones de reacción de 30 %.

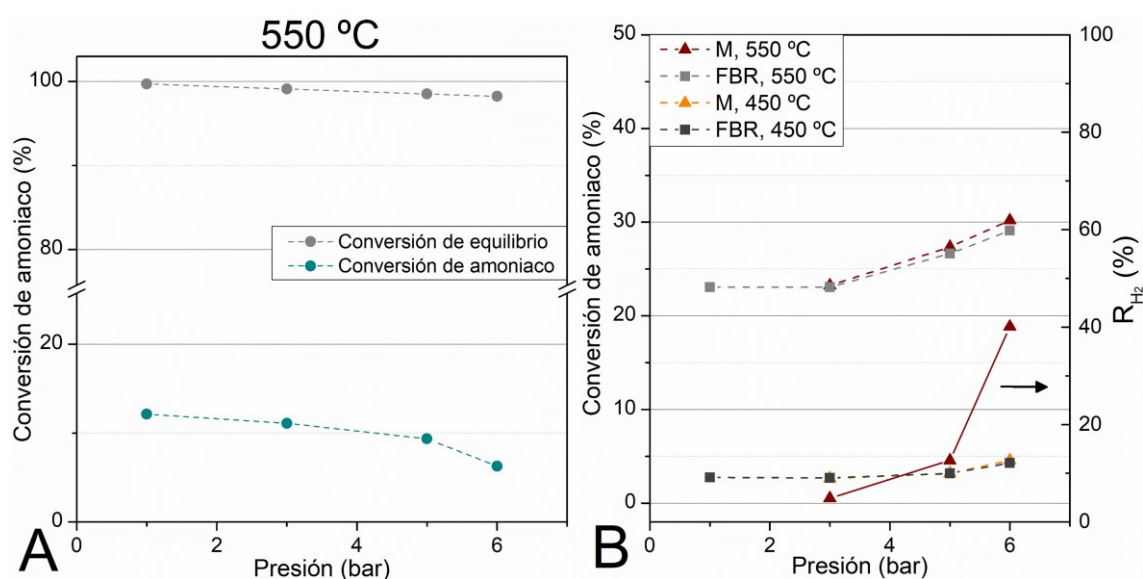


Figura 9.4 (A) Conversión de amoníaco variando la presión con un caudal de amoníaco puro de  $23 \text{ mL min}^{-1}$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  sin catalizador y conversión de equilibrio en las mismas condiciones de reacción. (B) Conversión de amoníaco variando la presión a las temperaturas de  $550$  y  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  con el reactor de membrana sin catalizador y recuperación de  $H_2$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 9.2.2 ENSAYOS CON LAS CONFIGURACIONES CATALÍTICAS

Se ha analizado la compensación de la eliminación del hidrógeno de la corriente de los productos respecto a la aplicación de presión sobre la conversión de amoniaco en presencia de catalizador. Inicialmente se ha ensayado la configuración de reactor de membrana convencional, con el catalizador en forma de *pellets* alrededor de la membrana (*Catalytic Membrane Reactor*, CMR), determinando la conversión de amoniaco y la recuperación de hidrógeno y comparando los resultados en las mismas condiciones con el mismo catalizador en un reactor de lecho fijo (con la membrana cerrada, FBR). Los resultados se muestran en la Figura 9.5. El reactor de lecho fijo ha mostrado una conversión de 61 % a 450 °C y alrededor de 90 % a 550 °C, con una disminución de la conversión al aumentar la presión.

Al utilizar la configuración de reactor de membrana, la conversión presenta un aumento en ambas temperaturas, más notable a presiones altas y a la temperatura inferior, siendo que a 550 °C la conversión obtenida es cercana a la conversión completa y consecuentemente la variación es menos notable. Esta variación es de hasta el 6 % a la presión más alta (6 bar). Cuando se ha utilizado Ar como gas de barrido la conversión ha aumentado alrededor de 1-8 % respecto a la configuración sin gas de barrido. En cuanto a la recuperación de hidrógeno, ésta aumenta considerablemente al aumentar la presión del lado retenido, alcanzando valores de  $R_{H_2}$  a 6 bar de 34 y 54 % a 450 y 550 °C, respectivamente, y de 43 y 58 % a 450 y 550 °C, respectivamente, utilizando el gas de barrido.

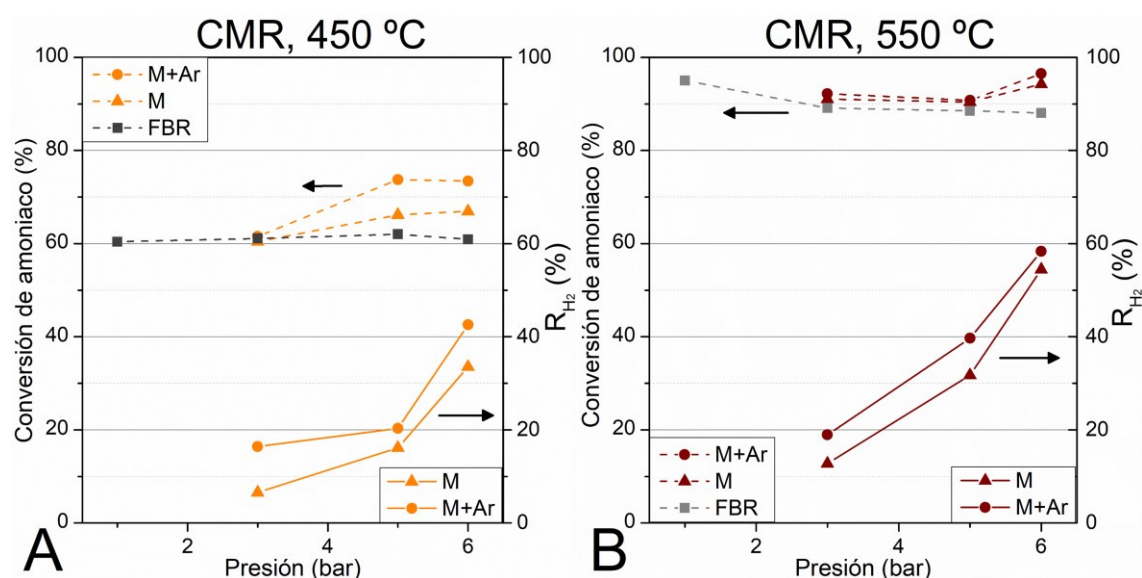


Figura 9.5 Conversión de amoniaco y recuperación de hidrógeno de la configuración CMR. Condiciones de reacción: 1-3-5-6 bar, 67-60-39-21 mL min<sup>-1</sup> de amoniaco puro, respectivamente, (A) 450 °C y (B) 550 °C.

La segunda configuración ensayada es el reactor multi-etapa (*Stage Membrane Reactor*, SMR), y se han utilizado dos catalizadores estructurados en serie, seguidos por la membrana. En esta configuración la membrana no está rodeada por el catalizador, sino que se utiliza para la separación de hidrógeno de la corriente final después de que éste es producido. Los resultados se reportan en Figura 9.6. En este caso, en la configuración de reactor de lecho fijo FBR (membrana cerrada), la conversión de amoniaco disminuye al aumentar la presión, y los valores obtenidos se encuentran alrededor de 65 y 94 % para 450 y 550 °C, respectivamente. La utilización del reactor de membrana también en este caso conlleva un aumento de la conversión, aunque esto no es debido a la eliminación de H<sub>2</sub> del

sistema de reacción, siendo que la membrana no está rodeada por el catalizador. El aumento de la conversión es debido a que los metales que componen la membrana misma (Pd y Ag) son activos para la descomposición del amoniaco, tal y como se ha observado en el ensayo sin catalizador utilizando el mismo reactor (Figura 9.4). El aumento de conversión se sitúa a valores inferiores a 1 hasta 12 % en el caso de la presión mayor.

El aumento de conversión también en este caso es más notable a la temperatura más baja, siendo que a 550 °C la conversión es elevada en todas las presiones ensayadas. Aun así, a 6 bar y 550 °C el aumento de la conversión es del 5 % respecto a FBR. Utilizando el gas de barrido el aumento de conversión va desde el 1% para la presión de 3 bar hasta 5 % a 6 bar en los ensayos a 450 °C, mientras que en el caso de 550 °C el incremento de conversión es inferior al 1 % en todas las presiones ensayadas. En cuanto a la recuperación de H<sub>2</sub> sin gas de barrido, los valores aumentan desde 12 hasta 45 % a 450 °C al aumentar la presión del lado retenido, mientras que el aumento medio de  $R_{H_2}$  a 550 °C es de 5 %. Los valores obtenidos de  $R_{H_2}$  respecto al ensayo sin catalizador a 550 °C son mayores y son de 12, 27 y 30 % a 3, 5 y 6 bar, respectivamente.

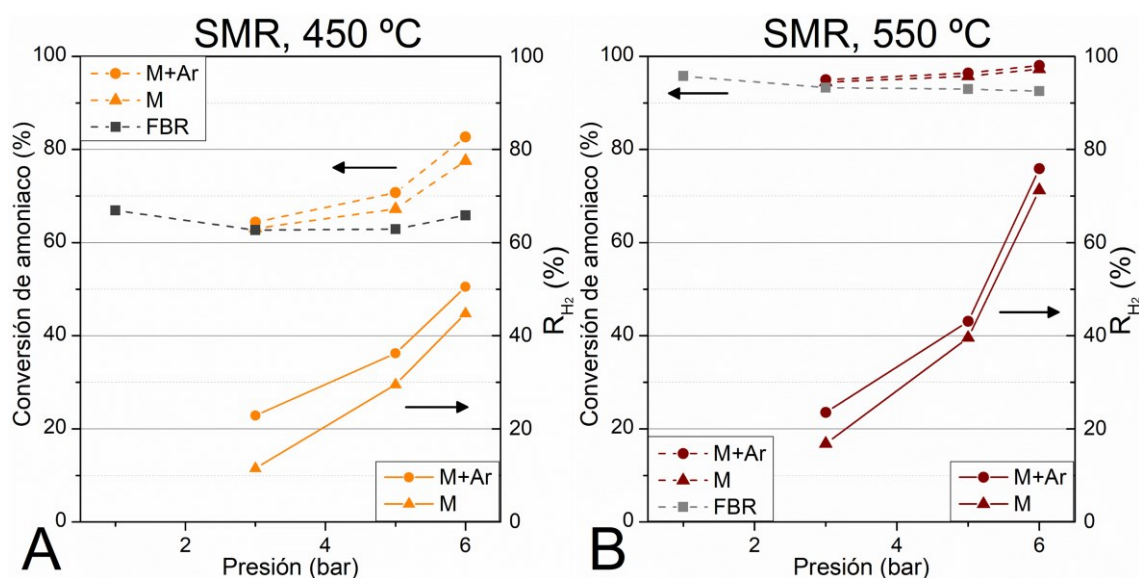


Figura 9.6 Conversión de amoniaco y recuperación de hidrógeno en la configuración SMR. Condiciones de reacción: 1-3-5-6 bar, 67-60-39-21 mL min<sup>-1</sup> de amoniaco puro, (A) 450 °C y (B) 550 °C.

La tercera configuración (MIX) ensayada es intermedia entre las primeras dos y utiliza el catalizador en forma de *pellets* alrededor de la membrana, precedido por un catalizador estructurado en serie. Esto permite una conversión del amoniaco previa al catalizador en *pellets* alrededor de la membrana, con la consecuente dilución del amoniaco introducido en el sistema debido a la simultánea producción de N<sub>2</sub>. Tal y como se ha discutido anteriormente, la dilución del caudal de amoniaco entrante con un gas inerte como N<sub>2</sub> permite un aumento de la conversión de amoniaco, aunque la presencia de H<sub>2</sub> producido sea inhibitoria (Capítulo 6, Estudio cinético de la reacción). El catalizador en forma de *pellets* alrededor de la membrana permite la eliminación del hidrógeno del sistema, maximizando la conversión de amoniaco.

Los resultados obtenidos indican que utilizando el reactor en configuración de lecho fijo se alcanza una conversión alrededor de 40 % y 90 % a las dos temperaturas (Figura 9.7), que aumenta moderadamente con el aumentar de la presión, similarmente al comportamiento

que se ha determinado en el ensayo sin catalizador (Figura 9.4B). Utilizando el reactor en configuración de membrana la conversión aumenta del 4, 7 y 8 % a 450 °C y del 1, 3 y 4 % a 550 °C respecto a FBR a las presiones ensayadas. Utilizando el gas de barrido no se ha determinado un aumento de la conversión, siendo que es inferior a 1 % en todas las condiciones de reacción ensayadas, y superior a 1 % solo en el caso de 450 °C y 6 bar, adonde el aumento es de 5 %, llegando a una conversión de 58 %. A 550 °C se alcanza la conversión de 98 % a 6 bar, y no se nota un aumento debido a la utilización del gas de barrido en ninguna de las presiones ensayadas. La recuperación de H<sub>2</sub> va desde 19 hasta 52 % a 450 °C y de 17 a 80 % a 550 °C, y aumenta considerablemente al introducir el gas de barrido en el lado permeado: este aumento alcanza el 14 % a 450 °C y la máxima presión.

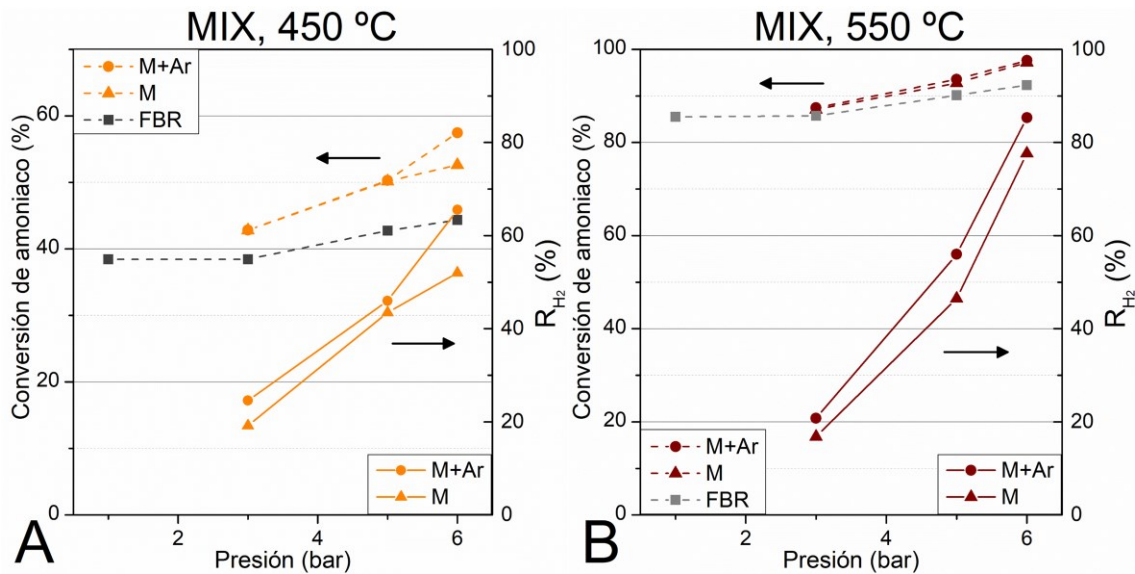


Figura 9.7 Conversión de amoniaco y recuperación de hidrógeno de la configuración MIX. Condiciones de reacción: 1-3-5-6 bar, 67-60-39-21 mL min<sup>-1</sup> de amoniaco puro, (A) 450 °C y (B) 550 °C.

Al terminar los ensayos catalíticos, se ha determinado mediante espectrometría de masas que la membrana utilizada mantuvo una selectividad del 100 % hacia H<sub>2</sub> en presencia de N<sub>2</sub> y del NH<sub>3</sub> no reaccionado en las temperaturas y presiones ensayadas.

### 9.3 COMPARACIÓN DE LAS DISTINTAS CONFIGURACIONES ESTUDIADAS

Las tres configuraciones ensayadas, con el catalizador en forma de *pellets* rodeando la membrana (CMR), con dos catalizadores estructurados en serie con la membrana (SMR) y con el catalizador estructurado seguido por *pellets* (MIX) han demostrado poder aumentar notablemente la conversión del amoniaco respecto al correspondiente reactor de lecho fijo (Figura 9.8). Esto indica que, además del desplazamiento del equilibrio debido a la eliminación de hidrógeno del medio de reacción, la eliminación del hidrógeno del sistema en todos los casos ha disminuido su efecto inhibitor sobre el catalizador, haciendo aumentar su actividad. Cuando los ensayos se han llevado a cabo a 450 °C este incremento ha sido superior respecto a la temperatura de 550 °C por su proximidad a la conversión de equilibrio. Por otro lado, se ha constatado que en la totalidad de los ensayos a 450 °C la configuración que utiliza el catalizador estructurado en serie con el catalizador en *pellets* (configuración MIX) ha presentado el incremento mayor de conversión respecto al FBR.

Cuando se ha utilizado un gas de barrido en el lado permeado el incremento ha sido superior (Figura 9.8).

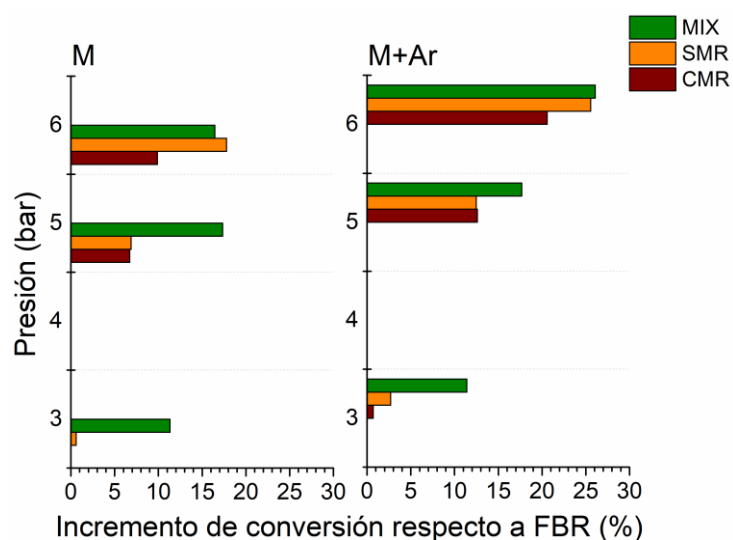


Figura 9.8 Incremento de la conversión de  $\text{NH}_3$  respecto al FBR de las configuraciones CMR, SMR y MIX a 3, 5 y 6 bar, sin (M) y con gas de barrido (M+Ar) a 450 °C.

Debido a la diferente cantidad de catalizador en las tres configuraciones utilizadas, se ha calculado la eficiencia general de recuperación  $\eta_{\text{H}_2}$ , es decir, el caudal de hidrógeno permeado con relación al máximo caudal de hidrógeno que se puede producir (Ec. (4.10)), por gramo de catalizador. Los resultados se presentan en la Figura 9.9. La eficiencia de la configuración MIX es superior a las configuraciones CMR y SMR en todas las condiciones de presión y temperaturas ensayadas, mostrando una diferencia más marcada a 5 bar para ambas temperaturas, y a 6 bar para 550 °C. Esto indica que la presencia simultánea de un reactor estructurado que permite una conversión previa a la membrana, y del catalizador en forma de *pellets* que rodea la membrana selectiva permiten un aumento notable de la conversión respecto a una configuración convencional con solo *pellets* o respecto a un reactor con el catalizador estructurado. El aumento de eficiencia por gramo de catalizador debido a la presencia del gas de barrido en el lado del retenido se nota especialmente a la presión de 6 bar, aunque en una aplicación real la utilización de un gas de barrido es limitada, siendo que agregaría complejidad al sistema y puede que no ofrezca beneficios significativos.



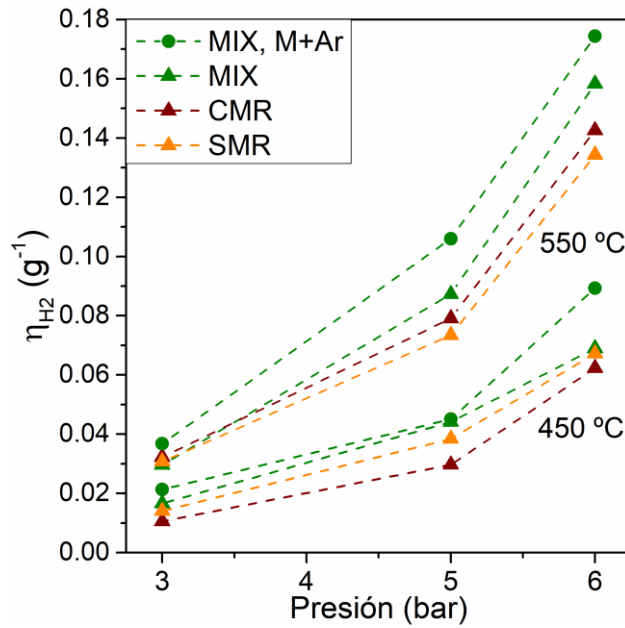


Figura 9.9 Eficiencia general de recuperación por gramo de catalizador  $\eta_{H_2}$  de las configuraciones CMR, SMR y MIX, y MIX con gas de barrido (M+Ar) a 3, 5 y 6 bar a 450 y 550 °C.

Comparando la conversión obtenida en la configuración MIX con el valor de conversión obtenido en el mismo caso con el reactor de lecho fijo (FBR) a presión atmosférica se puede concluir que la aplicación de un reactor de membrana conlleva un aumento de la conversión en todas las presiones ensayadas, en particular en el caso de aplicar una presión de 6 bar y la temperatura de 450 °C este aumento es de aproximadamente 20 %; la conversión pasa de un 38 % en el caso de FBR (1 atm) a 59 % utilizando el reactor de membrana (6 bar), con una recuperación de H<sub>2</sub> del 52 %, y 63 % en el caso de usar un gas de barrido. A la temperatura de 550 °C el incremento de conversión respecto al reactor de lecho fijo es más reducido, un 13 % de conversión más a 6 bar. Siendo que la membrana utilizada a la presión de 6 bar sin catalizador puede alcanzar el valor de recuperación de H<sub>2</sub> de 60 % con un caudal de entrada de 66 mL min<sup>-1</sup> y un contenido de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> de 25 y 75 vol. %, respectivamente, es posible concluir que variando el caudal de entrada de amoníaco se podría aumentar la eficiencia del reactor de membrana. La eficiencia general de recuperación  $\eta_{H_2}$  tiene su valor máximo cuando la GHSV del amoníaco de entrada tiende a cero, y se obtiene la conversión completa. En este caso límite se puede calcular el valor máximo alcanzable que depende solo de la relación entre la presión parcial del hidrógeno del lado permeado y la presión total del lado retenido [bar] según la Ecuación (9.2), utilizando la estequiometría de la reacción de descomposición de amoníaco [2]:

$$(\eta_{H_2})_{GHSV \rightarrow 0} = 1 - \frac{p_{H_2,pe}/p_{re}}{3(1 - p_{H_2,pe}/p_{re})} \quad (9.2)$$

Considerando los ensayos sin gas de barrido, y siendo que el lado permeado se encuentra en todos los casos a presión atmosférica, se obtiene que la máxima eficiencia posible es de 83, 92 y 93 % a las presiones de 3, 5 y 6 bar, respectivamente. Los valores de eficiencia general de recuperación obtenidos a estas presiones con la configuración MIX son de 8, 22 y 31 % a 450 °C y de 15, 43 y 78 % a 550 °C.



Finalmente se han comparado los resultados de conversión de amoniaco obtenidos sin gas de barrido a 450 °C y 6 bar con los resultados obtenidos en otros estudios descritos en la literatura (Tabla 9.2). En este trabajo se ha obtenido una conversión inferior respecto a los valores encontrados en la literatura, aunque se ha obtenido un aumento superior de la conversión respecto al reactor de lecho fijo a la misma temperatura o a temperatura superior respecto a los resultados obtenidos por Liu *et al.* [18] y Cechetto *et al.* [12] con catalizadores basados en rutenio. En el catalizador utilizado en este trabajo el contenido de metales es notablemente inferior respecto a la cantidad utilizada en los trabajos descritos. Así, el catalizador utilizado por Liu *et al.* [18] compuesto por Ru soportado sobre MgO tiene una cantidad de Ru de 0.075 g, y el catalizador usado por Cechetto *et al.* [12] contiene 5 g de Ru, mientras que el catalizador utilizado en este trabajo está compuesto por 0.023 g de Ni y 0.004 g de Ru (la cantidad total de catalizador es de 4.94 g con una carga de Ni de 0.47 wt. % y de Ru de 0.082 wt. %). Collins *et al.* [23], utilizando un catalizador de Ni soportado sobre alúmina, han obtenido a 550 °C un aumento notablemente superior: a partir de una conversión de amoniaco de 17 % con un reactor de lecho fijo han alcanzado una conversión de 79 % con un reactor de membrana. A la misma temperatura, en este trabajo se ha obtenido una conversión del 98 %, aunque el caudal de NH<sub>3</sub> utilizado ha sido inferior (21 vs. 410 ml min<sup>-1</sup>).

Tabla 9.2 Comparación entre los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los resultados de otros estudios disponibles en la literatura.

	Este trabajo	Este trabajo	Liu <i>et al.</i> [18]	Collins <i>et al.</i> [23]	Cechetto <i>et al.</i> [12]
Tipo de membrana	Pd-Ag	Pd-Ag	Pd	Pd	Pd-Ag
Espesor [μm]	30	30	6.3	11.4	4.61
Catalizador	NiRu/CeO <sub>2</sub>	NiRu/CeO <sub>2</sub>	Ru/MgO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Temperatura [°C]	450	550	400	550	450
Presión lado retenido [bar]	6	6	3	16	4
Caudal NH <sub>3</sub> [ml min <sup>-1</sup> ]	21	21	47	410	500
Conversión NH <sub>3</sub> [%]	59	98	100	79	100
Conversión sin membrana [%]	50	94	91	17	97

## 9.4 CONCLUSIONES

A través de los resultados obtenidos utilizando hidrógeno puro como gas de entrada, o una mezcla de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (75 y 25 vol. %, respectivamente) se ha demostrado que la capacidad de recuperación de hidrógeno de la membrana aumenta con el aumento de la presión, de la temperatura y de la concentración de H<sub>2</sub> en la corriente, mientras que disminuye al aumentar del caudal total debido al menor tiempo de residencia del hidrógeno. Usando un gas de barrido para disminuir la concentración de H<sub>2</sub> en el lado permeado aumenta la capacidad de recuperación de la membrana. Utilizando un caudal de 50 mL min<sup>-1</sup> de hidrógeno puro y el gas de barrido se ha obtenido un valor de recuperación de hidrógeno del 98 % a una presión de 6 bar.

Los resultados obtenidos con el reactor de membrana utilizando una corriente de hidrógeno diluido con N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub> (75 vol. %) con diferentes caudales ha demostrado que el amoniaco, aunque presente en la corriente de entrada en elevadas concentraciones (25 vol. %) no afecta la permeación de la membrana a 550 °C, siendo que ha presentado la misma capacidad de recuperación de H<sub>2</sub> respecto a cuándo se ha utilizado N<sub>2</sub>. La estimación de la

permeabilidad ha permitido determinar que la membrana utilizada tiene una elevada capacidad de permeación de hidrógeno, y que la difusión de hidrógeno atómico a través de ella es el paso limitante de velocidad.

La conversión térmica del amoníaco en ausencia de catalizador ha demostrado que la conversión disminuye moderadamente con el aumentar de la presión. Utilizando el reactor de membrana se ha observado el comportamiento opuesto, es decir un ligero aumento de la conversión con la presión, debido a que los metales que componen la membrana son activos para la descomposición del amoníaco.

Todas las configuraciones ensayadas, con el catalizador en forma de *pellets* rodeando la membrana (CMR), con dos catalizadores estructurados en serie con la membrana (SMR) y con el catalizador estructurado seguido por *pellets* (MIX) han demostrado poder aumentar la conversión del amoníaco respecto a un reactor de lecho fijo, y el incremento mayor se ha determinado con la configuración que utiliza el catalizador estructurado en serie con el catalizador en *pellets*. El mayor incremento se ha determinado en el caso de aplicar una presión de 6 bar a 450 °C en el reactor de membrana, y el aumento es aproximadamente del 20 % respecto a la configuración de lecho fijo. La aplicación del gas de barrido permite aumentar la recuperación de hidrógeno y consecuentemente la conversión de amoníaco, aunque se considera que este incremento no ofrece beneficios significativos. Calculando la eficiencia general de recuperación de las tres configuraciones por gramo de catalizador se ha podido concluir que, aunque la configuración MIX es la que ha presentado una conversión de amoníaco inferior respecto a las otras dos, es la que permite la mayor eficiencia de recuperación de hidrógeno.

---

## REFERENCIAS

- [1] J. Zhang, H. Xu, W. Li. 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. *J. Memb. Sci.*, **2006**, 277, 85–93.
- [2] S. H. Israni, B. K. R. Nair, M. P. Harold. Hydrogen generation and purification in a composite Pd hollow fiber membrane reactor: Experiments and modeling. *Catal. Today*, **2009**, 139, 299–311.
- [3] H. Cheng, B. Meng, C. Li, X. Wang, X. Meng, J. Sunarso, X. Tan, S. Liu. Single-step synthesized dual-layer hollow fiber membrane reactor for on-site hydrogen production through ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 7423–7432.
- [4] S.-T. B. Lundin, T. Yamaguchi, C. A. Wolden, S. T. Oyama, J. D. Way. The role (or lack thereof) of nitrogen or ammonia adsorption-induced hydrogen flux inhibition on palladium membrane performance. *J. Memb. Sci.*, **2016**, 514, 65–72.
- [5] K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, R. M. Enick, F. Bustamante, I. P. Mardilovich, Y. H. Ma. High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating. *J. Memb. Sci.*, **2004**, 244, 55–68.
- [6] S. Shwe Hla, M. D. Dolan. CFD modelling of a membrane reactor for hydrogen production from ammonia. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 297, 012027.
- [7] G. Li, M. Kanazashi, T. Tsuru. Highly enhanced ammonia decomposition in a bimodal catalytic membrane reactor for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production. *Catal. Commun.*, **2011**, 15, 60–63.
- [8] N. Itoh, Y. Kikuchi, T. Furusawa, T. Sato. Tube-wall catalytic membrane reactor for hydrogen production by low-temperature ammonia decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.03.162.
- [9] M. E. E. Abashar, Y. S. Al-Sughair, I. S. Al-Mutaz. Investigation of low temperature decomposition of ammonia using spatially patterned catalytic membrane reactors. *Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, 236, 35–53.
- [10] M. E. E. Abashar. Integrated catalytic membrane reactors for decomposition of ammonia. *Chem. Eng. Process.*, **2002**, 41, 403–412.
- [11] E. N. Gobina, J. S. Oklany, R. Hughes. Elimination of Ammonia from Coal Gasification Streams by Using a Catalytic Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 3777–3783.
- [12] V. Cechetto, L. Di Felice, J. A. Medrano, C. Makhoulfi, J. Zuniga, F. Gallucci. H<sub>2</sub> production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *Fuel Process. Technol.*, **2021**, 216, 106772.
- [13] J. P. Collins, J. D. Way, N. Kraisuwansarn. A mathematical model of a catalytic membrane reactor for the decomposition of NH<sub>3</sub>. *J. Memb. Sci.*, **1993**, 77, 265–282.
- [14] M. E. E. Abashar. Ultra-clean hydrogen production by ammonia decomposition. *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, **2018**, 30, 2–11.
- [15] M. E. E. Abashar. Multi-stage membrane reactors for hydrogen production by ammonia decomposition. *Int. J. Petrochemistry Res.*, **2018**, 2, 109–115.
- [16] Z. Zhang, S. Liguori, T. F. Fuerst, J. D. Way, C. A. Wolden. Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor to Enable Hydrogen Storage and Utilization. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7, 5975–5985.

- [17] B. Wang, H. Kong, H. Wang, Y. Wang, X. Hu. Kinetic and thermodynamic analyses of mid/low-temperature ammonia decomposition in solar-driven hydrogen permeation membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 26874–26887.
- [18] J. Liu, X. Ju, C. Tang, L. Liu, H. Li, P. Chen. High performance stainless-steel supported Pd membranes with a finger-like and gap structure and its application in NH<sub>3</sub> decomposition membrane reactor. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *388*, 1–8.
- [19] Y. S. F. Sakamoto, Y. Kinari, F.L. Chen. Hydrogen permeation through palladium alloy membranes in mixture gases of 10% nitrogen and ammonia in the hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, *22*, 369–375.
- [20] N. Itoh, A. Oshima, E. Suga, T. Sato. Kinetic enhancement of ammonia decomposition as a chemical hydrogen carrier in palladium membrane reactor. *Catal. Today*, **2014**, *236*, 70–76.
- [21] G. Li, M. Kanezashi, H. R. Lee, M. Maeda, T. Yoshioka, T. Tsuru. Preparation of a novel bimodal catalytic membrane reactor and its application to ammonia decomposition for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 12105–12113.
- [22] G. Li, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru. Ammonia decomposition in catalytic membrane reactors: simulation and experimental studies. *AIChE J.*, **2013**, *59*, 168–179.
- [23] J. P. Collins, J. D. Way. Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor. *J. Memb. Sci.*, **1994**, *96*, 259–274.

# CONCLUSIONES

---

En el décimo Capítulo se resumen las conclusiones de la tesis y se analiza el posible trabajo futuro para completar el estudio llevado a cabo.

10.1 Conclusiones .....	289
10.2 Trabajo futuro .....	291



## 10.1 CONCLUSIONES

Con la necesidad urgente de una transición energética, la producción de energía a partir del hidrógeno ha ganado mucho interés, y su producción a partir de amoníaco es una ruta interesante para su utilización *in situ* y en el momento de demanda, debido a su facilidad de almacenaje y transporte en comparación con el hidrógeno mismo. Por esta razón, existen numerosos estudios dedicados a la investigación de catalizadores altamente activos y estables para la descomposición térmica del amoníaco. Los catalizadores más estudiados son Ni y Ru soportados sobre óxidos inorgánicos. Mientras que los catalizadores de Ru son más activos que los catalizadores de Ni, especialmente a temperaturas moderadas, el Ni tiene un costo mucho menor.

A partir de un análisis extensivo de la literatura se ha podido determinar que a lo largo del tiempo se han investigado sistemas alternativos a los de Ni y Ru, basados en metales no nobles como hierro, cobalto o molibdeno, como también nitruros y carburos de metales de transición, aunque su actividad es considerablemente menor que la de los catalizadores de Ru. Únicamente determinadas formulaciones bimetálicas y determinadas amidas e imidas de metales de transición logran competir con los catalizadores de Ru.

Por otro parte, para la descomposición del  $\text{NH}_3$  el soporte del catalizador debe presentar centros básicos junto con una alta conductividad electrónica, una baja concentración de grupos aceptores de electrones, una alta estabilidad térmica y una gran superficie específica. Muchos trabajos han relacionado la actividad del catalizador con la basicidad del soporte y con las propiedades electrodonantes del promotor para diferentes fases activas. El desarrollo de estos catalizadores ha ido acompañado del diseño de reactores compactos y eficientes. En particular, los reactores de microcanales son el tipo de estructura que ha demostrado el mayor potencial para la descomposición de amoníaco.

A raíz de todo esto, en esta tesis doctoral se han ensayado diferentes soportes para los catalizadores Ni y Ru, relacionando sus características con su actividad, y se han ensayado diferentes fases activas bimetálicas. Usando el catalizador que ha presentado la actividad mayor (Ni-Ru/ $\text{CeO}_2$ ) se han ensayado diversas estructuras de microcanales, determinando que una estructura impresa en 3D es la mejor opción entre las preparadas. Se ha creado un modelo para optimizar las características geométricas de la estructura final elegida, basado en un análisis de la cinética de la reacción. Finalmente, se ha ensayado la estructura catalítica en un reactor de membrana.

Las principales conclusiones de este trabajo se resumen a continuación:

1.  $\text{CeO}_2$  es un mejor material respecto a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ , o mezclas de ellos, para la descomposición del amoníaco cuando es utilizado para soportar Ni y Ru. La actividad catalítica superior de la ceria se atribuye a una interacción metal-soporte específica y a la distribución de los sitios ácidos. En particular, para todos los catalizadores utilizados se ha visto un aumento de la actividad catalítica al disminuir la cantidad de sitios ácidos fuertes.
2. Los catalizadores con soporte de ceria preparada con atomizador y reactor hidrotermal han presentado conversiones de amoníaco más altas respecto a las cerias preparadas por precipitación directa, aunque es importante destacar que a través de un control de la temperatura de calcinación de la ceria preparada por precipitación directa con amoníaco y nitrato de cerio se ha podido obtener una buena conversión.

3. La fase activa para los catalizadores de Ni y Ru es en ambos casos el Ni y Ru metálicos. Las partículas de Ru después del pretratamiento reductivo a 300 °C presentan una conversión de amoníaco estable en todas las temperaturas ensayadas mientras que las nanopartículas de Ni a bajas temperaturas de reacción (inferiores a 450 °C) se reoxidan y desactivan. A temperaturas superiores a 450 °C se mantienen en su estado reducido y los catalizadores se vuelven muy activos y estables.

4. Los catalizadores basados en Ru han confirmado ser más activos que los basados en Ni, aunque han exhibido una fuerte desactivación a largo plazo por sinterización del metal (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o por volatilización de Ru (Ru/CeO<sub>2</sub>), mientras que los catalizadores de Ni soportados sobre los mismos óxidos han mostrado una elevada estabilidad.

5. Los catalizadores preparados por impregnación a sequedad incipiente (IWI) y por métodos mecanoquímicos (*ball milling*) presentan la misma actividad catalítica para la descomposición del amoníaco. La actividad catalítica disminuye tras un tratamiento de calcinación, aunque la calcinación ha demostrado ser fundamental para la estabilidad de los catalizadores.

6. Entre las diferentes fases activas bimetalicas preparadas soportadas sobre ceria, compuestas por Ni y un metal entre Ru, Cr, Mn, Fe, Co y Cu, Ni-Ru es la composición que ha presentado la mejor actividad catalítica en la descomposición de amoníaco. El mejor rendimiento catalítico se ha obtenido con catalizadores que contienen entre 3 y 6 % en peso de carga de metal con una relación Ni/Ru en peso de aproximadamente 7. Se han obtenido valores de TOF<sub>H<sub>2</sub></sub> superiores a 2 s<sup>-1</sup> a 400 °C.

7. Los catalizadores bimetalicos compuestos por Ni y Ru soportados sobre ceria han demostrado una excelente estabilidad en ensayos multiciclo y a largo plazo, superando a los de los homólogos monometálicos Ni/CeO<sub>2</sub> y Ru/CeO<sub>2</sub>, atribuida a un contacto íntimo entre Ni y Ru, y con el soporte de ceria.

8. El catalizador que se considera más interesante en términos de coste y estabilidad catalítica es el catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>, mientras que el catalizador bimetalico compuesto por Ni-Ru ha demostrado ser una opción adecuada para producir hidrógeno a partir de la descomposición del amoníaco en aplicaciones prácticas de dimensiones reducidas.

9. Las muestras de Ni/CeO<sub>2</sub> preparadas por impresión 3D han mostrado un excelente rendimiento catalítico, comparable al exhibido por los catalizadores en polvo en las mismas condiciones de reacción, y claramente superior al de un monolito de cordierita convencional.

10. Utilizando la misma estructura impresa en 3D hecha a partir de ceria en polvo con tamaño de partícula de 10 nm, se han preparado reactores con diferentes composiciones de Ni-Ru. Las pruebas catalíticas han mostrado que la composición de Ni-Ru con un contenido de 0.5 wt. % de Ni y 0.1 wt. % de Ru presenta el mejor rendimiento catalítico, y que este rendimiento es notablemente superior al obtenido con la misma estructura impregnada solo con Ni.

11. El análisis cinético sugiere que la deshidrogenación del amoníaco adsorbido en la superficie de los catalizadores bimetalicos Ni-Ru soportados sobre ceria con un contenido de 5-1 y 2.5-0.5 wt. % es el paso limitante de la reacción, y que la descomposición de amoníaco se inhibe por la presencia de H<sub>2</sub>, pero no depende de la presencia de N<sub>2</sub>.

12. Los valores estimados de la energía de activación para los catalizadores bimetalicos Ni-Ru/CeO<sub>2</sub> han sido de 107-124 kJ mol<sup>-1</sup>, intermedios entre los reportados en la literatura para catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> y Ru/CeO<sub>2</sub> monometalicos.

13. El modelo cinético se ha usado para simular la tasa de producción de hidrógeno bajo diferentes condiciones de operación, variando el tiempo de contacto entre el reactivo y el catalizador usando una corriente de amoniaco puro, obteniendo que la temperatura más baja a la que se alcanza la conversión completa de amoniaco es de 450 °C y un tiempo de contacto de 4.6 s con el catalizador compuesto por 2.5 wt. % de Ni y 0.5 wt. % de Ru soportado sobre ceria.

14. Teniendo en cuenta los resultados de la simulación a lo largo de los canales de la estructura de ceria impresa en 3D impregnada con el catalizador Ni-Ru, se ha impreso la estructura que ha representado el mejor compromiso entre las limitaciones internas de transferencia de masa y la capacidad de la impresora 3D, que tiene un diámetro de 14.5 mm, 76 canales, un ancho de canal de 0.78 mm, un espesor de pared de 0.46 mm y una longitud de 6 mm.

15. La estructura optimizada ha mostrado un rendimiento catalítico superior respecto a la estructura inicial, tanto en peso como en volumen, y una buena estabilidad.

16. Ensayando el reactor estructurado de ceria optimizado impregnado con Ni-Ru en un reactor de membrana en tres configuraciones diferentes se ha obtenido que todas las configuraciones probadas pueden aumentar la conversión del amoniaco respecto a un reactor de lecho fijo, y el incremento mayor se ha determinado con la configuración que utiliza el catalizador estructurado en serie con el catalizador en *pellets*.

17. El mayor incremento se ha determinado en el caso de aplicar una presión de 6 bar a 450 °C en el reactor de membrana, y el aumento es aproximadamente del 20 % respecto a la configuración de lecho fijo. El uso de un gas de barrido permite aumentar aún más la recuperación de hidrógeno y la conversión de amoniaco.

18. Los resultados obtenidos con el reactor de membrana utilizando una corriente de hidrógeno diluido con N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub> con diferentes caudales ha demostrado que el amoniaco, aunque presente en la corriente de entrada en elevadas concentraciones, no afecta la permeación de la membrana a una temperatura de 550 °C.

## 10.2 TRABAJO FUTURO

---

En cuanto al trabajo futuro que se puede realizar, éste se divide en un ámbito químico o experimental, y en un segundo ámbito relacionado con la sostenibilidad de la solución propuesta, en particular para la elección del sistema que presente el mejor compromiso entre las áreas ambiental, funcional y económica.

En lo que al área química se refiere, el objetivo del trabajo futuro a realizar debería ser un análisis más detallado del método de preparación mecanoquímico elegido, variando las condiciones del método de síntesis, ya que este método reduce considerablemente el tiempo de preparación de los catalizadores, es extremadamente fácil y no utiliza disolventes. En particular, debería investigarse un método de preparación del catalizador bimetalico de Ni-Ru soportado sobre ceria.

También debería investigarse la forma activa del catalizador bimetálico Ni-Ru, utilizando la técnica XPS *in situ*, para verificar la existencia de una posible diferencia con las correspondientes formas monometálicas. Asimismo, sería muy interesante utilizar técnicas *operando* para estudiar el comportamiento del catalizador durante la reacción de descomposición de amoníaco misma.

En cuanto al reactor estructurado, se propone estudiar un método de preparación de los monolitos compuestos por óxido de ceria con diferentes formas, como *nanorods* y nanocubos, para verificar si el comportamiento es el mismo que el de los catalizadores en polvo. Además, se debe mejorar el método de preparación de los monolitos, disminuyendo la energía requerida para la preparación y estudiando un método para evitar su retracción a consecuencia del tratamiento térmico, con la consecuente variación de la forma de los canales y la imprevisibilidad de la variación de la geometría de los mismos.

También se propone un análisis del rendimiento catalítico para la descomposición del amoníaco de los catalizadores Ni-Ru/CeO<sub>2</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub> en estructuras de microcanales con tamaño más reducido, como por ejemplo estructuras de microcanales de silicio que contiene alrededor de 40000 canales de 3.3 μm de diámetro por milímetro cuadrado.

En cuanto al área de la sostenibilidad, es importante analizar el costo de las soluciones estudiadas, como también su impacto ambiental, y evaluar el mejor compromiso entre estos ámbitos y la funcionalidad para las diferentes soluciones propuestas, siempre teniendo en cuenta el objetivo final de la aplicación: proporcionar el hidrógeno producido en la descomposición del amoníaco a una pila de combustible de tipo PEM para la generación de energía en pequeñas aplicaciones portátiles.

En particular, debería compararse la aplicación del reactor de lecho fijo con los catalizadores en polvo Ni-Ru y Ni soportados sobre ceria con los mismos catalizadores en forma estructurada. También es interesante estudiar la sostenibilidad de la aplicación del reactor de membrana, y compararla con la del reactor de lecho fijo. Finalmente, podría compararse la solución más sostenible obtenida con la actual producción de hidrógeno para la evaluación general de la viabilidad y sostenibilidad de la aplicación propuesta.







