



Centro Politécnico Superior

Ingeniería Química

Ingeniería de Procesos

---

# DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE AMONIACO SOBRE REACTORES ESTRUCTURADOS PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO “IN-SITU”

**Autor:** Carlos Plana Turmo

**Director:** Dr. Don Enrique García-Bordejé

**Ponente:** Dr. Don Javier Herguido Huerta

Dpto de Procesos Químicos y Nanotecnología

Instituto de Carboquímica

Septiembre 2010



## Agradecimientos:

Me gustaría agradecer al Instituto de Carboquímica por permitirme realizar mi Proyecto de Fin de Carrera allí. También me gustaría agradecer a Enrique García-Bordejé por su supervisión durante la realización de este Proyecto, y a Sabino Armenise y David Villellas por su ayuda en el trabajo de laboratorio.



# **Descomposición Catalítica de Amoniac sobre Reactores Estructurados para producción de Hidrógeno “In-Situ”**

## **- RESUMEN -**

Un modelo energético basado en la combinación hidrógeno/pilas de combustible se presenta como una alternativa prometedora al modelo actual basado en combustibles fósiles, insostenible a largo plazo. Sin embargo, las dificultades asociadas al almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma de  $H_2$  han obligado a buscar soluciones alternativas. Una de las soluciones propuestas es el almacenamiento químico de hidrógeno en forma de compuestos más fáciles de manejar, que son descompuestos “in-situ” para obtener  $H_2$ . Dentro de este planteamiento, el amoniac es una opción prometedora por diversas razones. Es uno de los productos químicos industriales más importantes, por lo que la tecnología asociada a su producción, manejo y transporte está muy desarrollada. Por otra parte, su descomposición produce una corriente rica en  $H_2$  y libre de  $CO_x$ , productos que envenenan las pilas de combustible.

El objetivo de este proyecto es sintetizar un catalizador activo para la descomposición de amoniac, que sea económicamente viable para su aplicación a gran escala. Se ha estudiado la descomposición de amoniac sobre un catalizador de níquel impregnado sobre alúmina soportado sobre un reactor estructurado de cordierita. Se ha analizado el comportamiento del catalizador en condiciones reales de reacción, y la influencia de las diversas variables de operación sobre la actividad del catalizador. Se ha comprobado la estabilidad del catalizador en condiciones de operación e investigado el efecto que los productos de la reacción tienen sobre la actividad. Asimismo, se ha comparado el rendimiento del catalizador estructurado con un catalizador en forma de lecho fijo y con un catalizador monolítico impregnado con rutenio. Se ha caracterizado el catalizador preparado para estudiar su composición y sus características texturales.

El catalizador sintetizado demostró actividad bajo las condiciones de reacción y mostró una mayor conversión que el lecho fijo en el rango de temperaturas estudiado. Se demostró que el hidrógeno inhibe la descomposición de amoniac. Adicionalmente se observaron evidencias de la existencia de SMSI, asociados posiblemente al bajo contenido de níquel. Finalmente, al comparar los catalizadores de rutenio y níquel, el primero demostró una mayor actividad intrínseca, mientras que el segundo una mejor relación actividad/coste.



## TABLA DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN.....	5
1.1	Objetivo y Alcance.....	5
1.2	Contexto.....	5
1.3	Contenido del Proyecto.....	6
1.4	Antecedentes.....	7
1.4.1	Consideraciones Medioambientales:.....	7
1.4.2	El hidrógeno como vector energético. ....	8
1.4.3	Descomposición de NH <sub>3</sub> .....	9
2	METODOLOGÍA.....	11
2.1	Preparación de los catalizadores.....	11
2.1.1	Preparación de los monolitos.....	11
2.1.2	Preparación del Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (polvo).....	13
2.2	Ensayo de descomposición de amoníaco.....	14
2.3	Ensayo TPD-NH <sub>3</sub> (desorción a temperatura programada).....	15
2.4	Técnicas de caracterización de catalizadores.....	16
3	CARACTERIZACIÓN.....	19
3.1	BET.....	19
3.2	Difracción de rayos X (XRD).....	20
3.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	21
3.4	Quimisorción de H <sub>2</sub> .....	23
3.5	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	24
3.6	Desorción a Temperatura Programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	25
3.7	Plasma de Acoplamiento Inductivo- Espectroscopía de adsorción atómica (ICP-AES) 27	
3.8	Resumen.....	28
4	RESULTADOS.....	29
4.1	Influencia de las variables de reacción.....	30
4.1.1	Efecto de la temperatura.....	30
4.1.2	Efecto de la concentración.....	31
4.1.3	Efecto del caudal.....	33
		3

4.2	Influencia de la geometría del reactor.....	35
4.2.1	Reactor Estructurado vs. Lecho fijo.....	35
4.2.2	Cálculo de las Energías de activación.....	37
4.3	Efecto inhibitor de los productos de reacción.....	38
4.4	Efecto de la longitud del monolito.....	39
4.5	Test de Estabilidad.....	43
4.6	Impregnación de Rutenio.....	44
4.7	Adición de Promotores de Bario y Cesio.....	47
5	CONCLUSIONES.....	50
6	REFERENCIAS.....	52
	Anexo I – Estudio Termodinámico.....	I
	Anexo II – Técnicas de Caracterización.....	III
	Anexo III – Estudio Económico de los monolitos de Al/Ni y Al/Ru.....	VII
	Anexo IV – Revisión de Modelos Cinético.....	IX
	Anexo V – Comparación con otros catalizadores de la literatura.....	XIII



# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Objetivo y Alcance

El objetivo de este Proyecto es desarrollar un catalizador activo en la reacción de descomposición de amoníaco, a la vez que sea económicamente viable. Este catalizador consistirá en partículas de níquel impregnadas sobre alúmina soportada en un reactor estructurado de cordierita. Para conseguir este objetivo, se han fijado varios objetivos parciales:

- Sintetizar un catalizador monolítico basado en níquel soportado sobre alúmina que presente actividad para la descomposición de amoníaco.
- Caracterizar el catalizador preparado mediante diversas técnicas fisicoquímicas, como fisisorción de  $N_2$ , XRD, TEM, TPR o quimisorción de  $H_2$
- Estudiar la influencia de las condiciones de operación en la reacción de descomposición de amoníaco sobre el catalizador sintetizado.
- Comparar el rendimiento de un reactor estructurado y un reactor en lecho fijo en la descomposición de amoníaco.
- Estudiar la estabilidad del catalizador preparado bajo condiciones de reacción.
- Comparar desde los puntos de vista de actividad y coste el catalizador de níquel con otro basado en rutenio.
- Estudiar el efecto de la adición de promotores de Cesio y Bario en la actividad del catalizador estructurado de níquel.

## 1.2 Contexto

Este Proyecto ha sido llevado a cabo en el Departamento de Procesos Químicos y Nanotecnología del Instituto de Carboquímica (CSIC). Forma parte del grupo de investigación "Materiales Estructurados para Aplicaciones Catalíticas." y está englobado dentro del proyecto del plan nacional MAT 2008-02365 "Reactores Nano y Microestructurados para la Producción de Hidrógeno"

### 1.3 Contenido del Proyecto

Este proyecto está formado por una Memoria, en la que se detallan los objetivos expuestos, y una serie de Anexos con contenido adicional.

La memoria se compone de las siguientes partes:

- Introducción: Describe el objetivo y alcance del proyecto, el contexto en el que se realiza y los antecedentes en los que se apoya.
- Metodología: Describe el método de preparación de los catalizadores y los ensayos realizados en el laboratorio. También incluye una breve descripción de las técnicas utilizadas para su caracterización.
- Caracterización: Expone los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores sintetizados, y la discusión que se deriva de ellos.
- Resultados: En esta sección se detallan y discuten los resultados obtenidos durante la realización de este Proyecto.
- Conclusiones: Describe las conclusiones obtenidas a partir de los resultados anteriores, así como una breve valoración del trabajo realizado.

Los anexos añadidos son los siguientes:

- Anexo I: Estudio termodinámico de la descomposición de amoníaco.
- Anexo II: Descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.
- Anexo III: Estudio económico detallado de la preparación de los catalizadores de níquel y rutenio
- Anexo IV: Breve revisión de algunos modelos cinéticos propuestos para la descomposición de amoníaco
- Anexo V: Comparación del catalizador sintetizado en el Proyecto con otros catalizadores descritos en la literatura.

## 1.4 Antecedentes

### 1.4.1 Consideraciones Medioambientales:

Durante las últimas décadas, los problemas medioambientales como el calentamiento global y el cambio climático han atraído una atención creciente. Es innegable que la causa de estos fenómenos radica en la acción humana, a través de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), tales como  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  o  $\text{CH}_4$ , entre otros. La emisión de estos gases a la atmósfera ha aumentado de manera dramática en las últimas décadas, como ponen de manifiesto diversos estudios [1].

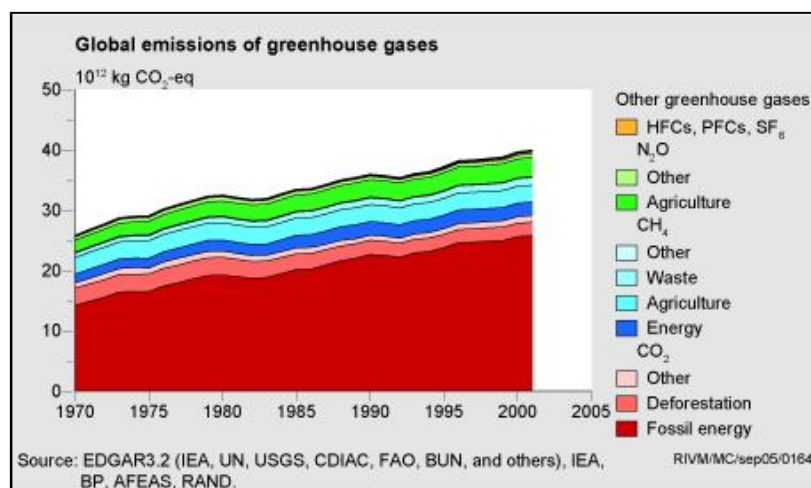


Fig. 1.1 Evolución de las emisiones de GEI durante las últimas décadas

Con la intención de reducir estas emisiones, en los últimos tiempos se han ratificado diversos tratados internacionales con el compromiso de reducir la emisión de estos gases, de los que el  $\text{CO}_2$  es el más representativo. Ejemplos de estos tratados son el protocolo de Kyoto [2] o la directiva europea 2009/28-CE, más conocida como 20/20/20, cuyo objetivo es la reducción en 20% de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , la obtención del 20% de la energía de fuentes renovables y el aumento de la eficacia energética en un 20% para el año 2020, con respecto a 1990 [3].

Como se puede comprobar en la figura 1.1, el principal responsable de la emisión de GEI es la combustión de combustibles fósiles. Debido a esto, se ha concentrado un gran interés en el desarrollo de fuentes alternativas de energía, como pueden ser las energías renovables o la energía nuclear.

#### 1.4.2 El hidrógeno como vector energético.

Dentro de las alternativas estudiadas para sustituir a los combustibles fósiles, una de las más prometedoras es el hidrógeno [4]. Utilizado para alimentar una pila de combustible resulta una fuente de energía totalmente limpia ya que el único producto de reacción es agua, la reacción se produce a baja temperatura y el rendimiento de la transformación de energía química a energía eléctrica es muy elevado, en torno al 30-40% [5].

Actualmente, el hidrógeno se produce a partir de diversas tecnologías, la mayor parte a través de procesos de reformado de hidrocarburos (reformado con vapor, oxidación parcial, reformado autotérmico o pirolisis entre otros) [6]. Estos procesos no eliminan la dependencia de los combustibles fósiles, aunque si reducen la emisión de gases contaminantes y podrían considerarse un paso intermedio hacia una economía basada en el hidrógeno. Sin embargo, el hidrogeno obtenido a partir de hidrocarburos como el bioetanol o el biogás, sí se podría considerar una fuente renovable de hidrógeno [7-8]. La alternativa a los hidrocarburos para la obtención de hidrógeno es la descomposición de agua, ya sea mediante técnicas de electrólisis, termólisis o fotoelectrólisis [6]. Estas técnicas parten con la ventaja de usar una materia prima barata y abundante, pero con el inconveniente de tener un gran consumo energético.

El uso del hidrógeno se podría combinar eficazmente con las energías renovables. Un ejemplo de esta asociación sería el almacenamiento en forma de hidrógeno, obtenido por descomposición de agua, de la energía sobrante producida por las energías renovables cuyos caudales son difíciles de controlar, como la eólica, ya que permitiría aprovechar una energía que de otra manera se desperdiciaría.

Sin embargo, la obtención del hidrógeno no es el único inconveniente a superar, pues el almacenamiento y transporte del hidrógeno también conlleva grandes desafíos técnicos. Su baja densidad de energía por unidad de volumen, así como su inflamabilidad, son factores que dificultan su almacenamiento en forma de gas a presiones normales [9]. Debido a esto, se han planteado diversos métodos para facilitar su almacenamiento y transporte, como lo son el almacenamiento en estado líquido, a altas presiones, o adsorbido en un sólido [10-12]. Otra de las posibilidades exploradas es su almacenamiento químico, en forma de compuestos más fácilmente almacenables y ricos en hidrógeno, como hidrocarburos ligeros o amoníaco, que se descomponen *in-situ* para obtener el hidrógeno que alimenta las pilas de combustible.

Importantes esfuerzos a nivel científico se han realizado en torno a la obtención de hidrógeno *in-situ* a partir de hidrocarburos de cadena corta, como metano, etano o etanol [4-6,13]. Sin embargo, estos compuestos tienen el grave problema de que es inevitable la formación de CO y CO<sub>2</sub>, compuestos que incluso en concentraciones bajas como unas pocas ppm envenenan el metal que actúa como ánodo de la pila [14]. La concentración de estas especies tiene que

reducirse por debajo de 10 ppm para que el proceso sea viable. Esta purificación puede llevarse a cabo mediante diferentes procesos físicos o químicos. Algunos ejemplos son la oxidación catalítica selectiva o la metanación del CO, combinada con el uso de absorbedores de CO<sub>2</sub> [15]. También se están desarrollando membranas selectivas para la separación del H<sub>2</sub> [14]. Sin embargo, todos estos procedimientos encarecen el proceso y dificultan su implantación en algunas aplicaciones, como vehículos o generadores portátiles.

El amoníaco se presenta como una excelente alternativa para almacenar el hidrógeno, ya que contiene un elevado porcentaje de hidrógeno (17 wt%) y su descomposición produce una corriente rica en H<sub>2</sub> libre de CO<sub>x</sub>. La industria de producción de amoníaco se encuentra muy desarrollada, al igual que las tecnologías para su almacenamiento y transporte, y es fácil de almacenar en forma líquida a presiones moderadas (6 bar). Adicionalmente, se está investigando la posibilidad de almacenarlo como un sólido en forma de complejos metal-amina [16-17].

### 1.4.3 Descomposición de NH<sub>3</sub>

La reacción de descomposición de amoníaco ha sido extensamente estudiada durante las últimas décadas, principalmente para ayudar a comprender la síntesis de amoníaco, que históricamente ha tenido una mayor relevancia a nivel industrial. Debido a esto, los primeros estudios se llevaron a cabo en condiciones diferenciales y a bajas presiones parciales de NH<sub>3</sub> [18-20]. Sólo durante los últimos años, se ha investigado la reacción de descomposición de NH<sub>3</sub> en condiciones reales de reacción [21-24]. En estos trabajos, en los que se ha estudiado la cinética de la reacción, generalmente se acepta que la descomposición de amoníaco es una reacción de primer orden para el amoníaco, mientras que el papel inhibitor del hidrógeno aun no está aclarado, siendo dependiente de factores como la temperatura y las presiones parciales de hidrógeno y amoníaco [19,24]. También es opinión general que los N\* (átomos de nitrógeno adsorbidos sobre centros activos del catalizador) son el MARI (More Abundant Reactive Intermediate). Sin embargo, se han propuesto varios mecanismos de reacción diferentes, dependiendo de las condiciones de reacción, en los que la ruptura del enlace NH<sub>2</sub>-H y/o la desorción asociativa del nitrógeno adsorbido en los centros activos suelen ser consideradas las etapas limitantes [18-20]. En el anexo IV se adjunta un pequeño resumen de algunos de los mecanismos propuestos.

Generalmente, está aceptado que el rutenio es el catalizador más activo para la descomposición de amoníaco, siendo el níquel el segundo en actividad. Otros metales como iridio, hierro, rodio o platino han demostrado ser mucho menos activos que los dos primeros [25,26]. También se ha estudiado la influencia de las propiedades del soporte sobre la actividad del catalizador. Se ha comprobado que soportes con una elevada conductividad y basicidad

mejoran la actividad catalítica [25]. Se han estudiado soportes como alúmina, sílica o zirconia [22,25]. Sin embargo, el soporte que mejor comportamiento ha mostrado hasta ahora han sido los nanotubos de carbono (CNTs) [27-29]. Otra consideración a tener en cuenta es la adición de promotores para mejorar la actividad del catalizador, siendo Ba, Cs, La o K algunos de los más investigados [30-32]. El principal efecto de estos promotores es aumentar la labilidad de los enlaces M-X, mejorando la movilidad de los electrones enlazados a los átomos de metal activo.

Todos los trabajos comentados hasta ahora sobre la descomposición de amoníaco han sido realizados en reactores de lecho fijo. En ellos, el reactor se compone de un lecho formado por las partículas del catalizador. Estas partículas suelen estar compuestas por un soporte sobre el que se ha impregnado el metal activo, y su tamaño varía desde unas pocas micras hasta varios centímetros, dependiendo del tipo y la escala del proceso. Este tipo de reactor es el más extendido en catálisis heterogénea. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes, como una elevada pérdida de carga (si las partículas son pequeñas) o unos coeficientes de transferencia de materia globales bajos (si las partículas son grandes).

En este proyecto se estudiará la reacción de descomposición de amoníaco en un reactor estructurado, el cual consiste en un monolito cerámico donde se depositará el catalizador. Estos monolitos están conformados por varias docenas de canales de unos cientos de micras de diámetro. Este tipo de reactores tienen diversas características favorables, como una distribución de flujo uniforme, una baja pérdida de carga, y unos coeficientes de transferencia de masa y energía elevados [33-34].

## 2 METODOLOGÍA

### 2.1 Preparación de los catalizadores

#### 2.1.1 Preparación de los monolitos

La preparación de los catalizadores monolíticos constó de varias etapas claramente diferenciadas [35]. En primer lugar se cortó y se dio forma a los monolitos a partir de un bloque único de cordierita, un material cerámico de fórmula  $(Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O)$ . Los monolitos fueron cortados en piezas de 6,5 cm de largo, y 1 cm de diámetro. Una vez cortados, fue necesario realizar un proceso de desbastado para eliminar rugosidades.

Posteriormente, se preparó un sol-gel a partir de pseudoboehemita (AlOOH, pural, de Sasol), urea y ácido nítrico 0,3 M, en proporción 2:1:5. Después de mantener la solución 24 horas en agitación, se sumergieron en ella los monolitos varias veces, hasta asegurar la ausencia de burbujas de aire dentro de los canales. Seguidamente se eliminó el exceso de líquido en los canales utilizando aire a presión. En este momento, se dejó secar los monolitos durante 24 h, mientras rotaban lentamente a lo largo de su propio eje, y finalmente se calcinaron en aire, en un flujo de 100 ml/min, a una temperatura de 873 K durante 2 horas, con una rampa de 1 K/min, para evitar la fractura de la capa de alúmina depositada

La deposición de níquel se realizó por el método de adsorción electrostática. En teoría, este es un método de deposición regido exclusivamente por la atracción "electrostática" entre los sitios cargados de una superficie con las moléculas y/o iones en solución con carga opuesta. Este tipo de adsorción líquido-sólido está fuertemente condicionado por el pH de la solución y el punto isoeléctrico del soporte. De modo que si el pH está por debajo del punto isoeléctrico ( $pH < pzc$ ) del soporte, éste estará cargado positivamente favoreciendo la adsorción de especies aniónicas. En el caso contrario ( $pH > pzc$ ), el soporte se cargará negativamente y adsorberá preferentemente especies catiónicas [36]. Sin embargo, algunos estudios realizados sobre el uso de este método para la impregnación de níquel sobre alúmina, señalan que las interacciones no son exclusivamente de tipo electrostático, encontrándose un máximo de adsorción de níquel en el rango de pH entre 6,5-8,5, es decir, alrededor del punto isoeléctrico de la alúmina, de 7,3 [37].

Se preparó una disolución amoniacal de níquel 0,1M como con un pH de 6,5 con las siguientes proporciones: 7.41 g  $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 20 g  $(NH_4)NO_3$  (95%) y 1 ml  $NH_3$  (25%) en 250 ml  $H_2O$ . Los monolitos se sumergieron en la disolución previamente preparada durante 24 h con agitación elevada, de tal manera que se estableciera un flujo constante a través de todos los canales. El dispositivo utilizado para conseguir dicho flujo se puede observar en la figura 2.1. Posteriormente se aclararon los monolitos durante 30 minutos en agua destilada con el mismo

sistema, con la finalidad de eliminar el níquel que no estuviera adsorbido a la alúmina y se secaron durante 24 horas girando sobre su eje a bajas revoluciones. Finalmente, se calcinaron en  $N_2$  a 873 K durante 2 h, con rampa de 1 K/min. La calcinación se realizaba en gas inerte para minimizar la formación de óxidos de níquel.

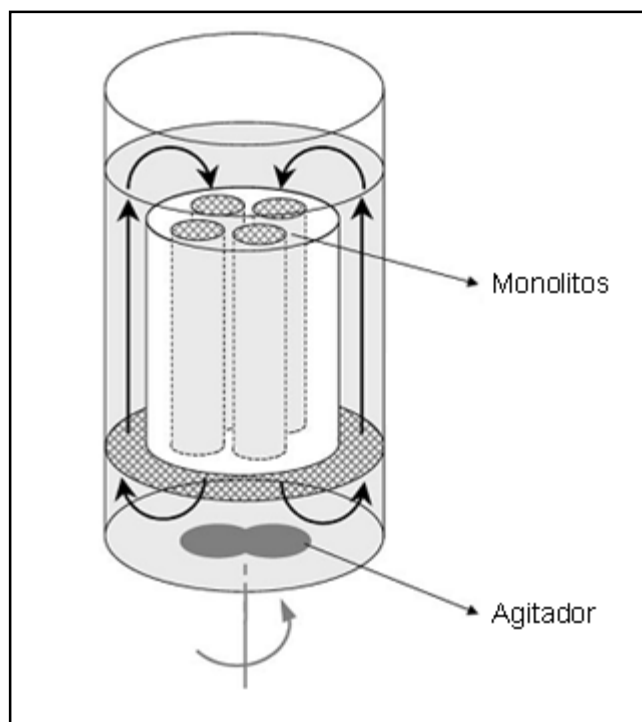


Fig. 2.1 Dispositivo para la adsorción electrostática de níquel

Durante todo el proceso de síntesis, se pesaron los monolitos tras cada etapa, para determinar el porcentaje de alúmina y níquel incorporados. Las ganancias tanto de alúmina como de níquel tuvieron un margen de variación menor al 10%. El peso final de los monolitos se encontró entre 2.5 y 2,7 g, el porcentaje de alúmina alrededor de 6% y el porcentaje de níquel en torno al 1,3%. Al comparar el rendimiento de los diferentes monolitos, como se podrá observar más adelante, se comprobó que todos tenían un comportamiento similar.

Para la adición de los promotores (Cs, Ba) se utilizó el método de impregnación incipiente. Este método se emplea para depositar pequeñas cantidades de metal y/o promotor. El método consiste en disolver la cantidad deseada de precursor en un volumen de disolución igual al volumen de poro calculado de la muestra donde se va a depositar. Una vez disuelto el promotor, se pone en contacto con la muestra y se deja evaporar el disolvente. En nuestro caso, se introdujo el monolito en un pequeño tubo de ensayo sellado junto con el disolvente y se dejó en contacto, girando sobre su propio eje durante 24 horas. Seguidamente, el monolito



fue retirado y se dejó secar hasta evaporar todo el disolvente. Finalmente, se calcinó el monolito de la misma manera que los impregnados con níquel.

### 2.1.2 Preparación del Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (polvo)

Adicionalmente, se prepararon catalizadores de níquel soportados en alúmina en polvo, con el objetivo de simular un reactor de lecho fijo. La preparación del polvo de alúmina fue similar a la descrita para los monolitos. Se preparó el sol-gel de la manera descrita anteriormente, y se dejó secar a temperatura ambiente. Una vez seco, se trituroó en un mortero y se tamizó a un tamaño de partícula de 200 µm. El polvo resultante se calcino siguiendo el mismo procedimiento descrito para calcinar la alúmina en catalizadores estructurados. La impregnación de níquel se realizó de manera similar a la de los monolitos. El polvo de alúmina ya calcinado se añadió sobre una cantidad similar de la disolución de níquel, y se dejó en agitación la suspensión durante 24 horas. Posteriormente, se filtró y el polvo obtenido se calcinó en N<sub>2</sub> durante la noche de la manera descrita para los monolitos impregnados en níquel.

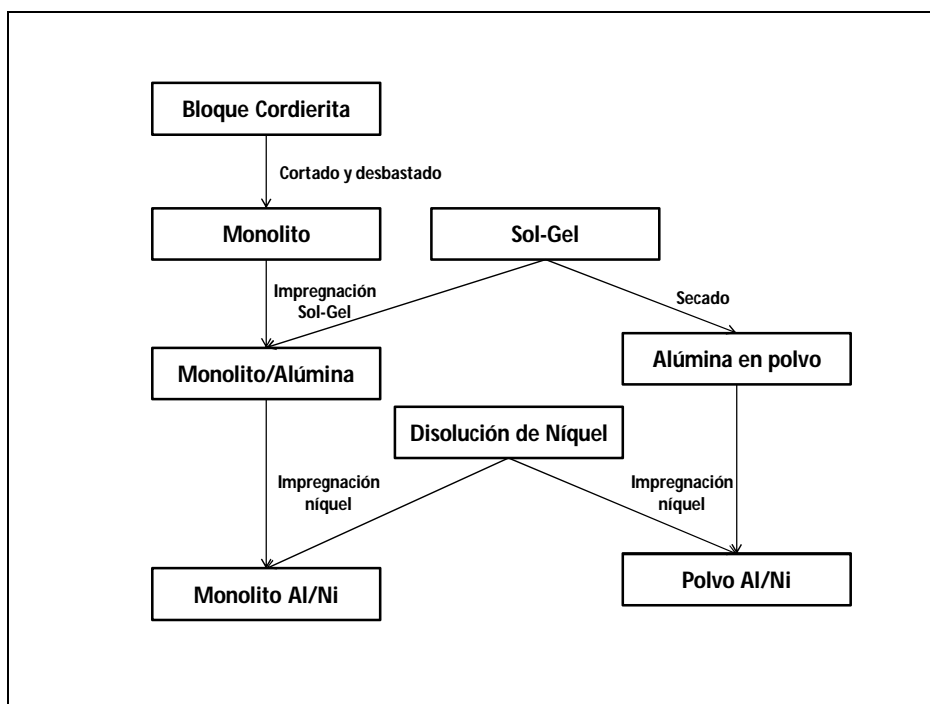


Fig. 2.2 Esquema el proceso de síntesis de los catalizadores

En la figura 2.2 se presenta un esquema de los pasos seguidos para la preparación de los catalizadores, desde el cortado del bloque de cordierita original hasta la impregnación del níquel.

## 2.2 Ensayo de descomposición de amoníaco

Este experimento se utilizó para determinar y comparar el rendimiento de los diferentes catalizadores preparados. El monolito se colocó en un reactor tubular de cuarzo dentro de un horno horizontal, en la zona de temperatura constante. Para asegurar que el monolito ajustaba perfectamente a las paredes del reactor y evitar un posible bypass, se enrolló alrededor del monolito una cinta de fibra cerámica, capaz de resistir altas temperaturas. La temperatura se midió con un termopar, acoplado a un controlador automático de temperatura (Eurotherm 3216). Los caudales de gases de entrada se regularon mediante un caudalímetro digital (Bronkhors). En la figura 2.3 se detalla un esquema del montaje utilizado. La conversión se calculó midiendo la concentración de los gases a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases (Agilent Micro GC 3000A), y teniendo en cuenta la expansión intrínseca producto de la descomposición del amoníaco. La conversión se calculó según la siguiente fórmula:

$$X_s = \frac{C_o - C_s}{C_o * C_s + C_o}$$

$X_s$ : Conversión  $\text{NH}_3$

$C_o$ : Concentración  $\text{NH}_3$  a la entrada del reactor

$C_s$ : Concentración  $\text{NH}_3$  a la salida

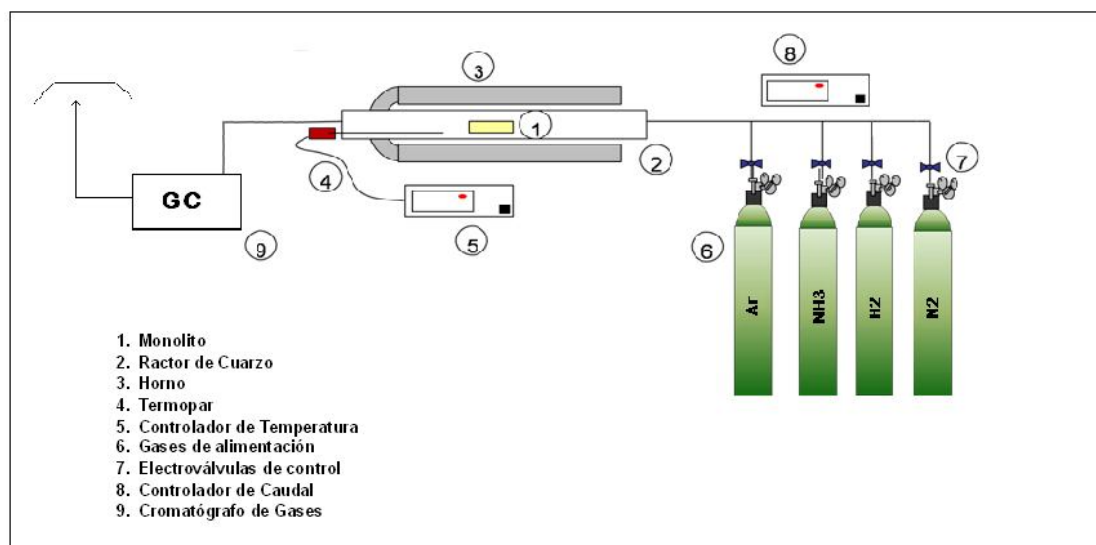


Fig. 2.3 Esquema del montaje de descomposición de amoníaco

El procedimiento experimental consistió en un primer calentamiento con una rampa de 10 K/min hasta 773 K en 50 ml/min de N<sub>2</sub>. En este momento se llevó a cabo una reducción en 100 ml/min de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 50:50 durante 30 min. Posteriormente se realizó otra rampa hasta 873 o 973 K (dependiendo del experimento y del rendimiento esperado del catalizador) en las mismas condiciones que la anterior. Finalmente, se introdujo la mezcla de reacción pertinente en cada experimento y se realizó un barrido de temperatura descendente hasta que la conversión detectada fuese cero. Este ensayo permitió una gran flexibilidad, ya que se pudieron modificar diversos parámetros, como la temperatura o el caudal y composición de la alimentación, modificando los controladores de temperatura y caudal.

### 2.3 Ensayo TPD-NH<sub>3</sub> (desorción a temperatura programada)

En estos ensayos, se adsorbe un gas hasta la saturación de la muestra a estudiar, y posteriormente se aumenta la temperatura de la muestra de manera controlada, monitorizando la cantidad de gas desorbido.

Los ensayos de TPD-NH<sub>3</sub> se realizaron para medir la acidez de las muestras de alúmina, antes y después de depositar níquel. El amoníaco, al comportarse como una base de Lewis, se adsorbe sobre los centros ácidos de la alúmina, relacionando directamente la cantidad de amoníaco adsorbido con la acidez de la muestra. El montaje fue similar al empleado para la descomposición de amoníaco, con la salvedad de que se utilizó como detector un espectrómetro de masas. Otra diferencia es que la muestra se colocó como lecho fijo, y por consiguiente el reactor se colocó en posición vertical.

El procedimiento llevado a cabo se detalla a continuación. Se realizó un calentamiento hasta 873 K con rampa de 10 K/min en 100 ml/min de N<sub>2</sub>. En este momento se redujo la muestra en 50 ml/min de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 50:50 durante 60 minutos y tras purgar durante 30 minutos en 50 ml/min de argón puro, se enfrió hasta temperatura ambiente en 50 ml/min de N<sub>2</sub>. Posteriormente, se introdujo NH<sub>3</sub> al 5% durante una hora (50 ml/min), con la finalidad de saturar la muestra. Finalmente, se introdujo un flujo de 50 ml/min de argón puro hasta conseguir una adecuada señal (en el espectrómetro de masa) como línea base. Hecho esto, se realizó un calentamiento hasta 973 K con una rampa de 10 K/min, registrando las intensidades de las masas correspondientes al NH<sub>3</sub>, así como las correspondientes a otras especies como N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

En la figura 2.4 se puede observar el esquema de montaje de un TPD.

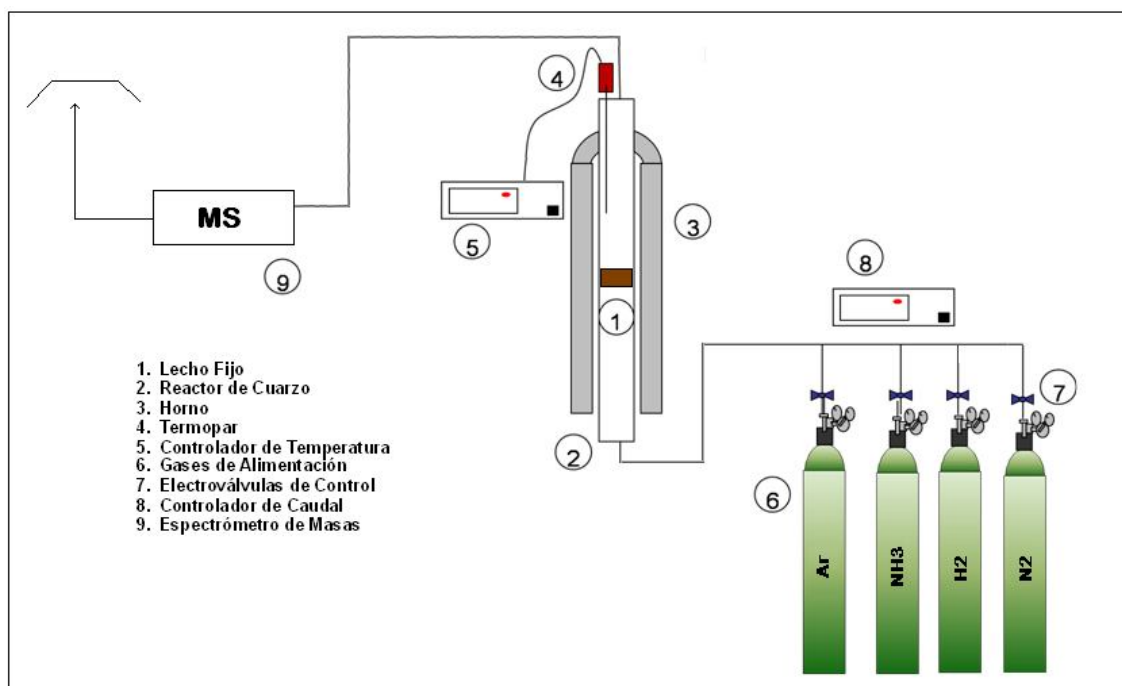


Fig. 2.4 Esquema del montaje de un ensayo de TPD

## 2.4 Técnicas de caracterización de catalizadores

En este apartado se enumeran las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores. Todas ellas se explican con mayor profundidad en el anexo II.

### Análisis de área superficial, BET

Esta técnica se utiliza para determinar la superficie específica ( $m^2/g$ ), la distribución de tamaños de poro (nm) y el volumen de poro ( $cm^3/g$ ) de una muestra sólida. Se basa en las isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$ .

### Difracción de rayos X (XRD)

La XRD es una técnica de análisis textural y estructural utilizada en la caracterización de sólidos cristalinos. Proporciona información acerca de la naturaleza cristalina de la muestra (tipo de estructura cristalina, distancia interplanar), y permite la identificación cualitativa de especies.

#### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se puede emplear para obtener información del espacio real (imagen) con resolución nanométrica, así como del espacio recíproco (difracción) junto con información química de la muestra (EDX). En este caso, se utilizó para conseguir imágenes que ayudaran a aclarar la interacción entre la alúmina y el níquel, y para hacer una estimación del tamaño de partícula de níquel.

#### Quimisorción de H<sub>2</sub>

Esta técnica se utiliza para calcular la dispersión del metal activo y el tamaño medio de partícula. Se basa en las interacciones entre las moléculas de hidrógeno y los átomos superficiales del metal activo.

#### Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica permite detectar la presencia de especies reducibles en el catalizador. Consiste en introducir un flujo de hidrógeno a la vez que se realiza una rampa de calentamiento, y se mide el consumo de hidrógeno mediante un detector TCD.

#### Plasma de acoplamiento inductivo – Espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES)

Esta técnica analítica se utiliza para realizar el análisis químico de una muestra hasta una concentración de trazas. Es una técnica precisa, pero un inconveniente es la necesidad de disolver la muestra con anterioridad al análisis, por lo que es destructiva. Se utilizó para medir la cantidad de níquel en los catalizadores sintetizados.



### 3 CARACTERIZACIÓN

#### 3.1 BET

En la figura 3.1 se detallan las isotermas de adsorción de un monolito sobre el que se ha soportado alúmina, otro al que adicionalmente se le ha impregnado níquel, y finalmente una muestra del polvo de alúmina impregnado con níquel. En la gráfica insertada, se muestra la distribución de tamaños de poro para las muestras mencionadas.

Se puede observar que en el caso de las muestras provenientes de un monolito, las cantidades de gas adsorbidas, y por tanto, la superficie específica medida son un orden de magnitud inferiores a las medidas de la muestra de polvo de alúmina. Esto se debe a la cordierita que compone la mayor parte de esas muestras. La cordierita es un material macroporoso, con una superficie específica inferior a  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por tanto, apenas contribuye al valor de área superficial de la muestra y hay que normalizar las medidas por la cantidad de alúmina.

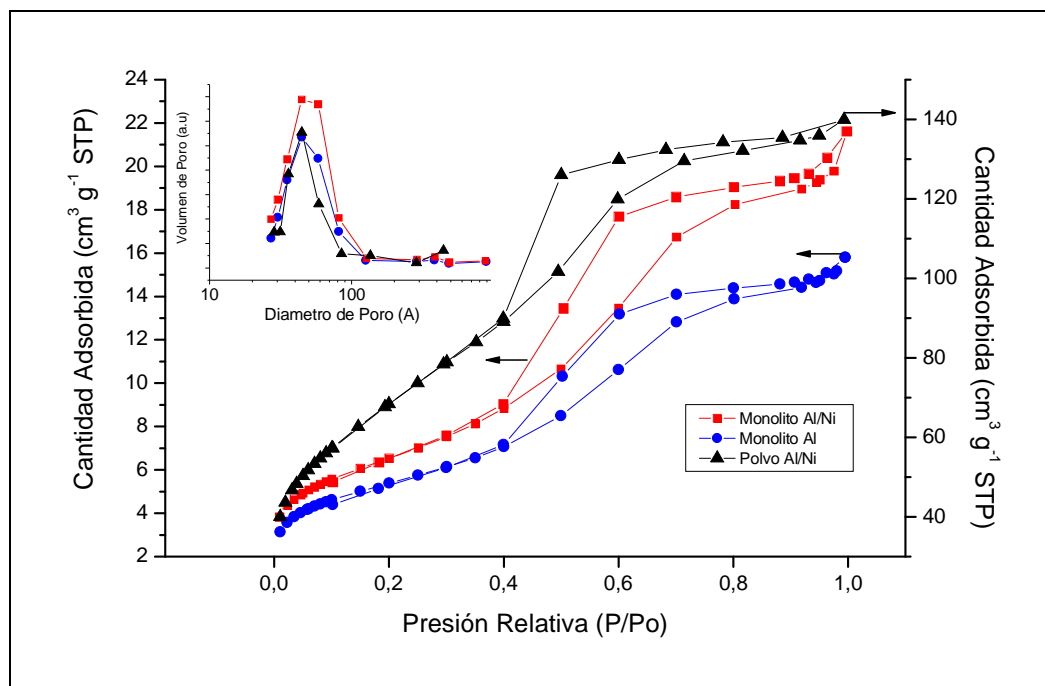


Fig. 3.1 Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y distribución de tamaño de poros de Monolito Al, Monolito Al/Ni y Polvo Al/Ni

Se puede observar que en los monolitos la adición del níquel no conlleva un cambio apreciable en el diámetro medio de poro, de unos 4-5 nm. No obstante, provoca un incremento de la superficie específica BET y del volumen total de poro, que pasa de unos  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$

a 256 m<sup>2</sup>/g y 0,36 cm<sup>3</sup>/g. En ambas muestras, tenemos principalmente mesoporos, con solo una pequeña cantidad de microporos (13 y 15 m<sup>2</sup>/g respectivamente).

Esto podría significar que la adición del níquel no conlleva un taponamiento de los poros de la alúmina, por lo que las partículas de níquel pudieran estar distribuidas uniformemente sobre la matriz de alúmina como pequeños cristales, depositándose sobre los bordes de los poros o embebidos dentro de la matriz. No está claro el motivo del incremento del volumen de mesoporos, pero es un incremento pequeño, pudiendo ser debido al error intrínseco del método de medida.

Al comparar las muestras del monolito de Al/Ni y el polvo de Al/Ni, se observa que ambas tienen una superficie específica parecida (258 y 246 m<sup>2</sup>/g respectivamente), así como volúmenes de poro similares (0,36 frente a 0,21 cm<sup>3</sup>/g). Sin embargo, el tamaño medio de poro del polvo es ligeramente inferior al monolito (3,6 en lugar de 4,5 nm). Esto se puede explicar atendiendo al encogimiento de los poros durante la calcinación. En el caso de la alúmina soportada, este encogimiento está más impedido que en el polvo de alúmina, dando como resultado poros de mayor tamaño.

### 3.2 Difracción de rayos X (XRD)

En las figuras 3.2 y 3.3 se pueden observar los patrones de difracción de rayos X de un monolito triturado y el polvo de níquel soportado sobre alúmina.

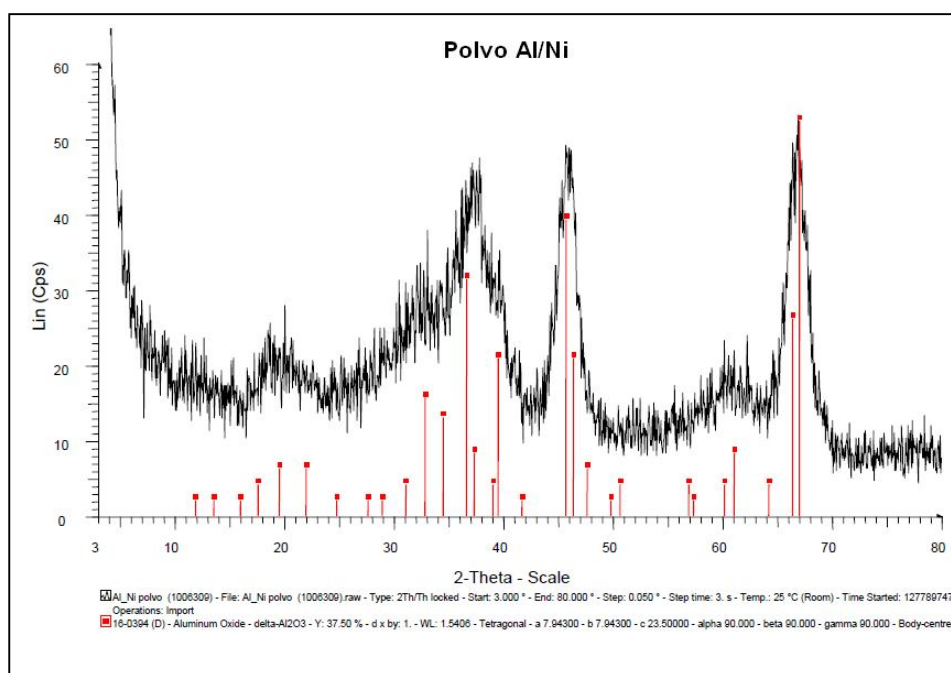


Fig. 3.2 Espectro XRD del polvo Al/Ni



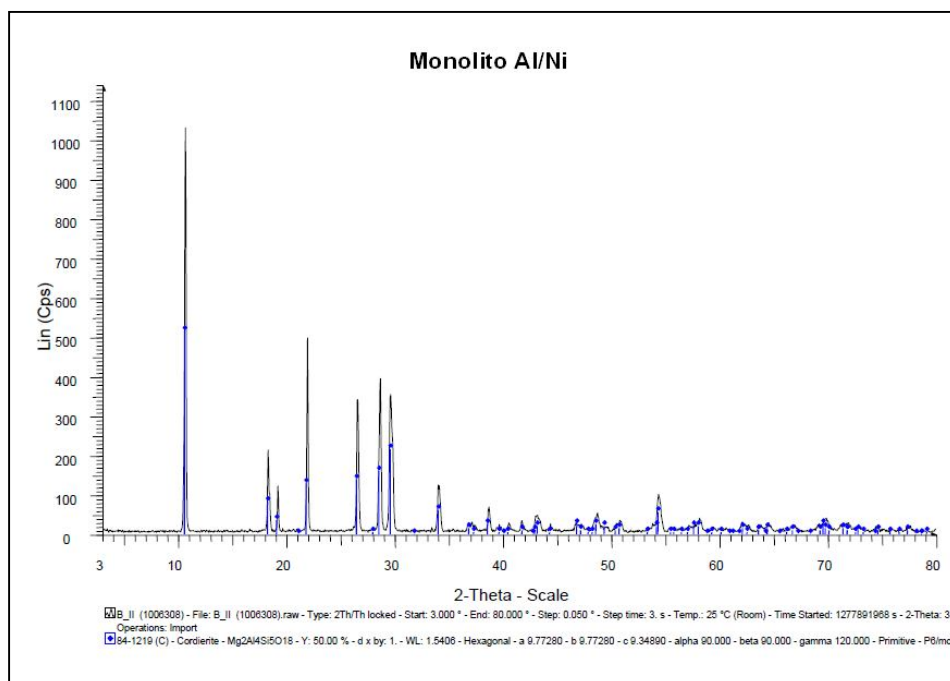


Fig. 3.3 Espectro XRD del monolito Al/Ni

En el espectro de la figura 3.2, perteneciente al polvo de alúmina impregnado con níquel, los tres picos más intensos y pocos definidos corresponden a la alúmina. La figura 3.3 corresponde a una muestra de monolito triturado, en el que se puede apreciar el espectro de difracción característico de la estructura de cordierita. En ninguna de las dos muestras analizadas se encontraron picos atribuibles a partículas de níquel. Esto puede ser debido a una alta dispersión, a tener unos tamaños de cristales pequeño o al enmascaramiento de la señal por parte de las señales del soporte. Este comportamiento en muestras de bajo contenido en níquel –como es este caso, con un contenido global entre el 1 y el 3%- ya ha sido observado con anterioridad [38].

### 3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

EN un intento de determinar la estructura y distribución de las partículas de níquel en los catalizadores preparados, se realizaron análisis por TEM de una muestra de monolito triturado después de reacción y del polvo de alúmina.

La figura 3.4 muestra imágenes representativas tomadas del monolito triturado.

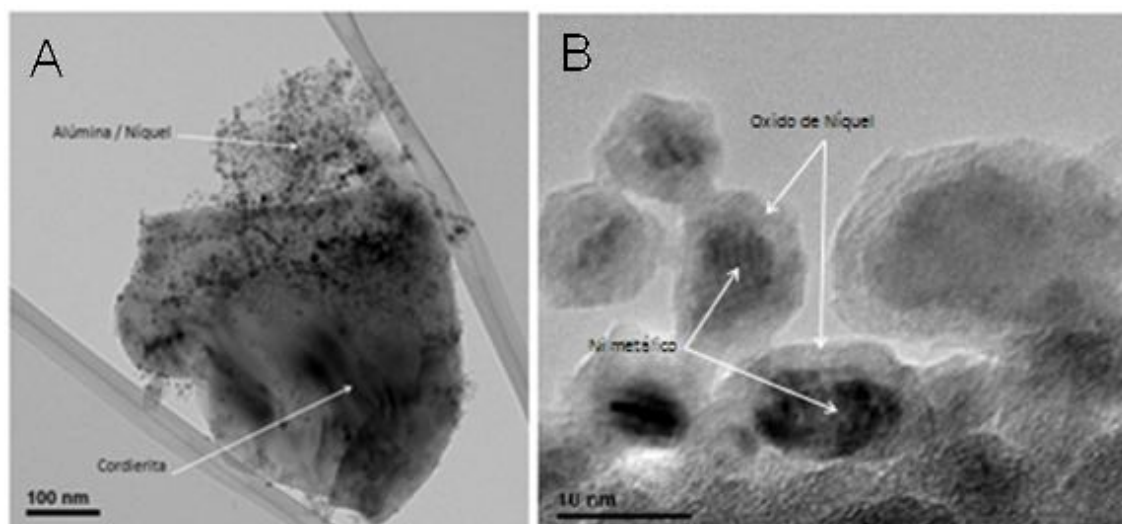


Fig. 3.4 Imágenes TEM de un monolito Al/Ni

En la figura 3.4 A se pudo comprobar, mediante EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy), que la partícula inferior es cordierita, mientras que el conglomerado superior está formado por alúmina con pequeñas partículas de níquel dispersas en él. Los pequeños puntos de contraste más oscuro se corresponden con las nanopartículas de níquel dispersas en la alúmina. Un cálculo estadístico de varias micrografías TEM permitió obtener un tamaño medio de partícula para el níquel de 5 nm.

La figura 3.4 B muestra un detalle de las partículas de níquel. Se puede observar una pequeña capa presumiblemente de óxido de níquel, formado probablemente por el contacto de las muestras con el aire durante su manipulación.

La figura 3.5 muestra imágenes TEM del polvo de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

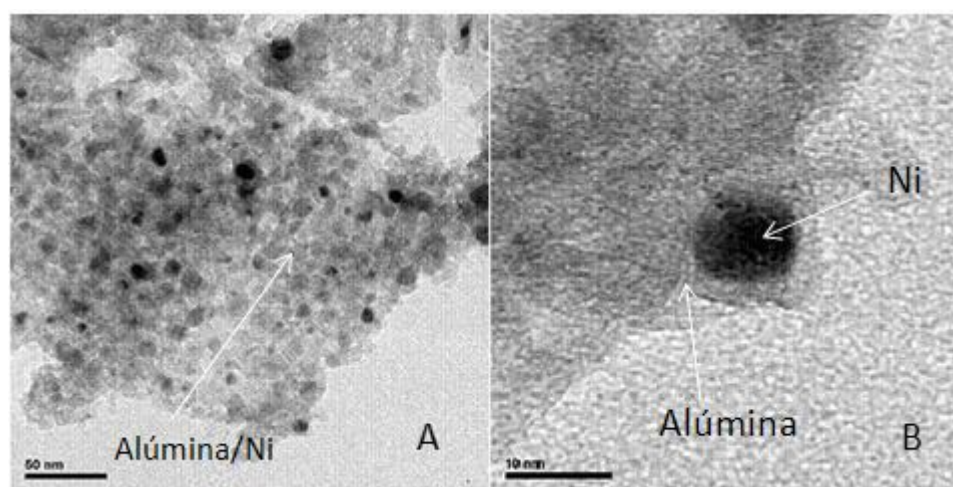


Fig. 3.5 Imágenes TEM del polvo de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La figura 3.5 A corresponde a un conglomerado de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la misma manera que en la imagen anterior. Se pueden apreciar las partículas de níquel en los puntos de contraste oscuro.

La imagen de la derecha (figura 3.5 B) muestra un detalle de una partícula de níquel, recubierta por una pequeña capa de lo que podría ser alúmina. Este fenómeno (el recubrimiento del metal por una delgada capa de soporte), ya ha sido reportado con anterioridad en los casos en los que existe fuertes interacciones metal-soporte (“Strong Metal-Support Interactions”) [39], siendo los sistemas alúmina/níquel con una baja carga de níquel un ejemplo característico de este fenómeno. Al igual que en el catalizador monolítico, se realizó un análisis estadístico para determinar el tamaño de partícula, dando un tamaño medio de 7 nm.

Estas observaciones descartan que la ausencia de señales de níquel sea debida al pequeño tamaño de partícula. Probablemente, como ya se ha comentado, no se aprecien las señales del níquel debido a su baja concentración y a que estén enmascaradas por las señales del soporte (alúmina y cordierita).

### 3.4 Quimisorción de H<sub>2</sub>

Esta técnica se ha empleado para determinar la dispersión del níquel en la muestra, así como el tamaño medio de partícula.

La dispersión calculada a partir de los datos de hidrógeno consumido y del porcentaje de níquel en la muestra, fue de aproximadamente 0,18%, con un tamaño de partícula medio extremadamente elevado (>100 nm), mucho mayor que el observado por TEM (4-7 nm). Como ya se ha comentado, trabajos previos sobre catalizadores de níquel soportado en alúmina demostraron la presencia de fuertes interacciones metal-soporte (Strong Metal Support Interaction, SMSI) en sistemas con baja carga de níquel (<3%). Se ha reportado que estas interacciones reducen drásticamente la cantidad de H<sub>2</sub> quimisorbido, y disminuyen la estequiometría de la interacción H/Ni por debajo de 1, que es la comúnmente aceptada. Todo esto provoca que la dispersión calculada mediante esta técnica sea inferior a la obtenida por otras técnicas [38,40-41].

### 3.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

En la figura 3.6 se muestran los perfiles de TPR de varias muestras de monolitos y alúmina en polvo.

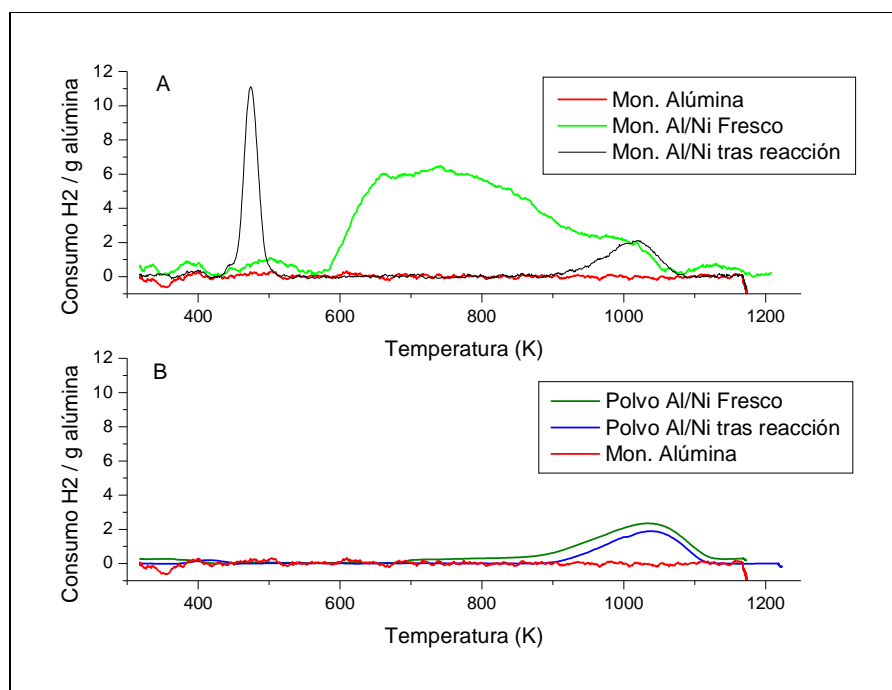


Fig. 3.6 Perfiles TPR de monolito y polvo, "fresco" y después de reacción

En la gráfica A, se muestran los perfiles del monolito de alúmina que actúa como blanco, del monolito de Al/Ni antes de reacción, llamado "fresco" y finalmente, del monolito de Al/Ni tras haber sido usado en un experimento de descomposición de amoníaco. Los perfiles representados en la gráfica B, corresponden al mismo blanco de la gráfica superior, así como dos muestras de polvo de alúmina impregnado con níquel, uno fresco y el otro después de reacción. Todas las señales están normalizadas por el contenido de alúmina de la muestra.

Para el caso del monolito "fresco" se pueden observar dos hombros claramente definidos. El primero en el rango de 600 K a 900 K, asociado por algunos autores [42] a níquel formando fuertes interacciones con centros de alúmina coordinada tetraédricamente ( $\text{Ni}_{[\text{tetra}]}$ ), características de muestras con bajo contenido de níquel. Un segundo pico de menor intensidad a 1000 K, prácticamente solapado con el anterior, atribuible a aluminatos de níquel [42]. No obstante, en el monolito después de reacción se puede observar que todas las especies de  $\text{Ni}_{[\text{tetra}]}$  han desaparecido, siendo sustituidas por un pico centrado a 470 K

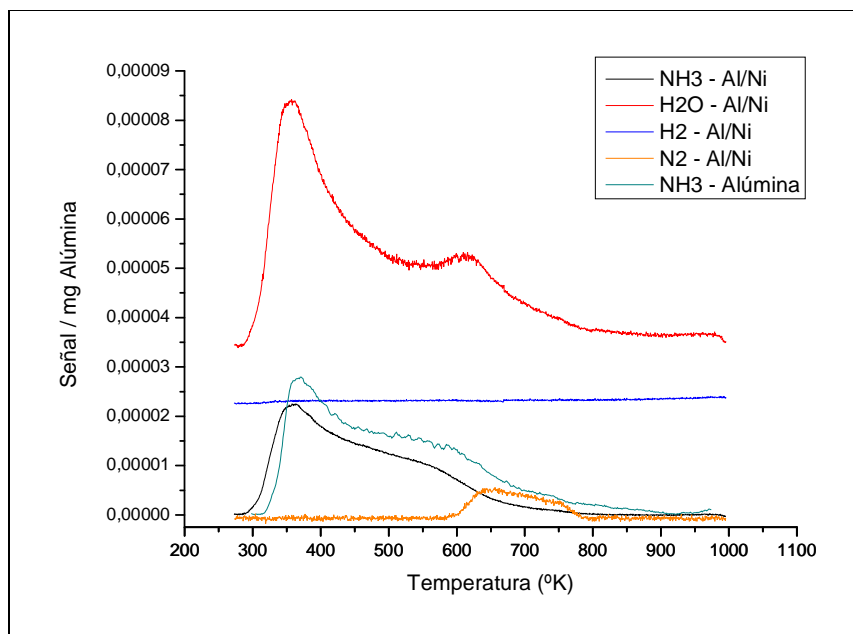
característico de especies de NiO, fácilmente reducibles [42]. Por otra parte, se observa que las especies de tipo aluminatos prácticamente no sufren cambio alguno.

De los resultados de los catalizadores en polvo (grafica B), se puede observar que tanto la muestra fresca como luego de reacción presenta un comportamiento similar, con un pico característico aluminatos de níquel (1000 K) y sin presencia de especies reducibles similares a las caracterizadas en los catalizadores monolíticos antes mencionados.

Combinando los resultados del TPR con las imágenes TEM, se puede deducir que las partículas de níquel en forma de Ni(tetra), formadas durante la impregnación del catalizador, se convierten durante la reacción en níquel metálico, que al ser expuestas al aire forman una pequeña capa de óxido de níquel, fácilmente reducible, responsables del pico a 470 K en el caso del monolito tras reacción, mientras que el níquel de la muestra en polvo se encuentra en forma de aluminatos, que no sufren cambios durante la reacción.

### 3.6 Desorción a Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

Los experimentos de desorción de amoníaco se realizaron para determinar la acidez del soporte, así como para comprobar el efecto del níquel sobre dicha acidez. Estas pruebas dan una medida de la acidez debido a que el amoníaco interacciona con los centros ácidos de la alúmina. A mayor número de centros ácidos, mayor es la cantidad de amoníaco se adsorbe en la muestra. Esta medida es importante, ya que se ha comprobado que la acidez del soporte tiene un efecto negativo sobre el rendimiento del catalizador [25]. Por otra parte, algunos autores dicen que los centros ácidos de la alúmina ayudan a estabilizar las partículas de níquel frente a la sinterización. De este efecto se hablará más adelante, en el apartado de estabilidad.

Fig. 3.7 Perfiles TPD-NH<sub>3</sub> del Monolito Al y Monolito Al/Ni

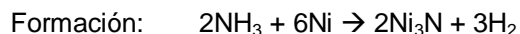
En la figura 3.7 se representan los perfiles registrados durante los experimentos. Todos los perfiles han sido normalizados según el contenido de alúmina. Adicionalmente, el perfil de nitrógeno se ha representado en una escala diferente (sus ejes están ocultos), pues era un orden de magnitud inferior. Comparando los perfiles del amoníaco desorbido, se puede apreciar que la adición de níquel conlleva una reducción de la acidez del soporte, como ya ha sido reportado con anterioridad [43]. Esto puede ser debido a que el níquel se deposita sobre los centros ácidos de la alúmina.

El pico de nitrógeno observado a partir de 650 K, puede deberse a la descomposición del amoníaco fuertemente adsorbido, ya que en ese rango de temperaturas el catalizador empieza a mostrar actividad. Sin embargo, el perfil registrado correspondiente al hidrógeno no presenta pico alguno. En cambio, se observa un segundo pico a esa temperatura en el perfil de la masa 18, que no se puede asociar al amoníaco, pues no se detecta ese pico en la masa 17. Esto lleva a pensar que el hidrógeno producto de la descomposición reacciona en la superficie de la alúmina, reduciendo alguno de los grupos funcionales presentes, para formar moléculas de agua, que son las responsables del pico en la masa 18.

También se consideró la posibilidad de que ese pico se debiera a nitrógeno adsorbido durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente, por lo que se repitió el experimento realizando el enfriamiento en hidrógeno en lugar de nitrógeno, obteniéndose un perfil muy similar, lo que descarta esa teoría.

Una tercera posibilidad que se tuvo en cuenta, fue la formación de nitruros de níquel. Se ha reportado la formación de estos compuestos a bajas temperaturas (unos 450 K) [43], que se

descomponen en atmósfera inerte a una temperatura de alrededor de 600 K, según el mecanismo:



Sin embargo, si se siguiera este mecanismo, tendría que verse un pico de hidrógeno (o posiblemente agua), a baja temperatura, debido a la formación de los nitruros. Puesto que no existe ese pico, esta posibilidad puede ser descartada.

### 3.7 Plasma de Acoplamiento Inductivo- Espectroscopía de adsorción atómica (ICP-AES)

Esta técnica proporcionó una medida mucho más precisa de la concentración de níquel presente en los monolitos y en el polvo de alúmina.

En el caso del monolito, los resultados fueron una concentración de un 15% de níquel sobre la alúmina, con pequeñas variaciones entre un catalizador y otro. Este resultado concuerda con el calculado por diferencia de peso.

En el caso del polvo de alúmina, el resultado fue de apenas un 3,3 % de níquel sobre la alúmina. Este valor es extremadamente bajo, teniendo en cuenta que el procedimiento de preparación de ambos catalizadores fue idéntico. Esta gran diferencia puede deberse a las diferencias físicas entre ambos catalizadores. En el caso del polvo de alúmina, la difusión está mucho más impedida que en el monolito, debido al menor tamaño de poro y a unos caminos difusionales mucho más largo, del orden de 100  $\mu\text{m}$  (el radio de las partículas), mientras que en el monolito, este recorrido es del orden de 2  $\mu\text{m}$  (el espesor de la capa de alúmina). Estos factores pueden dificultar la difusión del níquel dentro de los poros del polvo de alúmina, impidiendo que se alcance la misma carga de níquel que en los monolitos.

### 3.8 Resumen

Catalizador	Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro medio de poro (nm)	Contenido de Ni sobre alúmina (%)	Diametro medio de partícula de Ni (nm)
Monolito Al/Ni	258	0.36	4.5	15.0	5
Polvo Al/Ni	246	0.21	3.6	3.3	7

Tabla 3.1 Resumen de la caracterización de los catalizadores

En la tabla 3.1 se muestra un resumen de las características de ambos catalizadores. El monolito presenta un área superficial, un volumen de poro y un diámetro de poro ligeramente mayores, debido posiblemente, como ya se ha comentado, al hecho de que el encogimiento de los poros durante la calcinación sea menor por encontrarse la alúmina soportada sobre cordierita. Este mayor diámetro de poro, junto con caminos difusionales mucho más cortos, pueden ocasionar la mayor carga de níquel que presentan los monolitos sobre el polvo de alúmina. El tamaño de partícula, finalmente, no difiere demasiado en ambos catalizadores, entrando la diferencia dentro de la variación normal.



## **4 RESULTADOS**

En este apartado, la técnica que se utilizó mayoritariamente fue el ensayo de descomposición de amoniac, ya que daba de manera sencilla una visión del efecto de cada variable en el rendimiento global del catalizador.

Salvo que se especifique lo contrario, los monolitos utilizados en este apartado fueron recubiertos de alúmina, sobre la que se depositó el catalizador de níquel. Se utilizaron varios monolitos durante el desarrollo del proyecto. Sin embargo, todos tenían unas características y unos rendimientos similares, por lo que se tratarán de manera indistinta, sin distinguir un monolito de otro.

Cuando se hable de variables intensivas, como la velocidad de reacción aparente, se referirán siempre por gramo de (alúmina + níquel), que se calculó por diferencia de peso entre el monolito de cordierita fresco y el catalizador final.

En todos los ensayos realizados, a no ser que se indique lo contrario, se utilizó una alimentación de amoniac puro y un caudal de 100 ml/min.

## 4.1 Influencia de las variables de reacción

### 4.1.1 Efecto de la temperatura

Se realizó el montaje de descomposición de amoníaco y manteniendo constantes el caudal y la composición de la alimentación – 100 ml/min de  $\text{NH}_3$  puro– se varió la temperatura desde 973 K hasta 648 K, tomando datos en diferentes intervalos. En la figura 4.1 se representan los resultados obtenidos para 4 monolitos diferentes. Se comprueba que el comportamiento de todos los monolitos es casi idéntico.

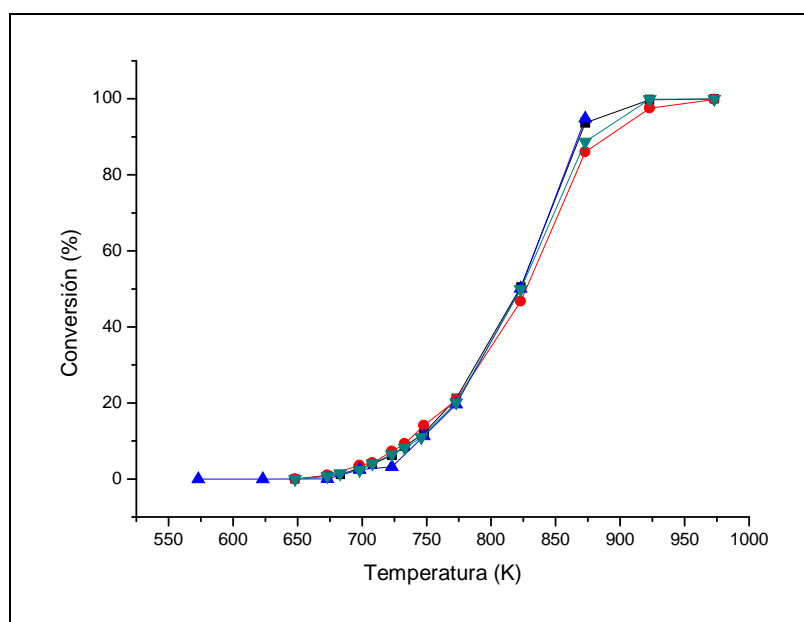


Fig. 4.1 Efecto de la temperatura sobre la conversión

Como se detalla en el Anexo I, en todo el rango de temperaturas estudiado durante el proyecto, se trabajó con conversiones de equilibrio cercanas al 100%. Esto quiere decir que se está en una situación gobernada por la cinética. Como era de esperar, se observa una relación directa entre la temperatura de reacción y la conversión, alcanzándose conversión total a unos 920 K.

#### 4.1.2 Efecto de la concentración

Para este experimento, sobre un mismo monolito se realizaron varios ensayos diferentes, en los que se varió la concentración de amoníaco manteniendo constante el caudal total alimentado (100 ml/min). Para completar el caudal se alimentó la cantidad necesaria de argón. Las concentraciones alimentadas fueron de 5, 25, 50, 75 y 100% de  $\text{NH}_3$ . Las temperaturas tomadas variaron de un experimento a otro, debido a que cada experimento alcanzaba la conversión completa a una temperatura diferente.

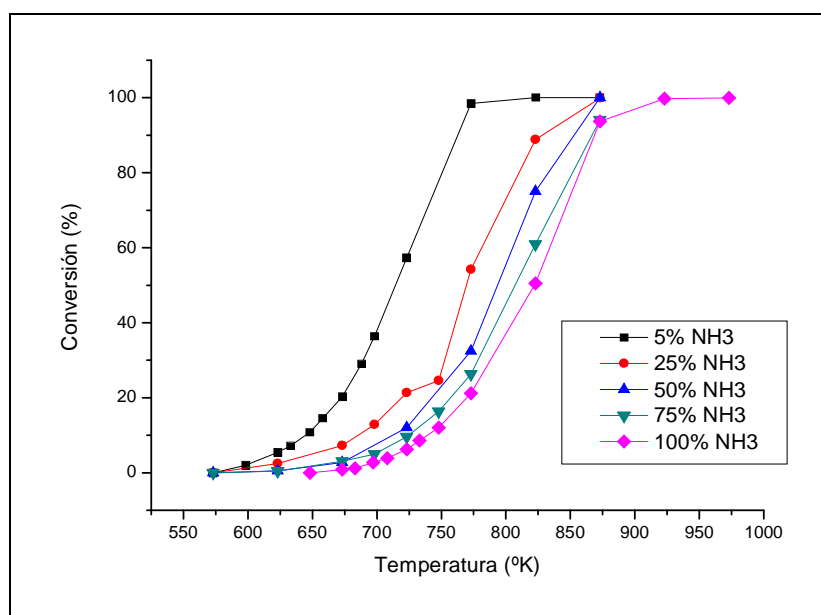


Fig. 4.2 Efecto de la concentración de  $\text{NH}_3$  sobre la conversión

En la figura 4.2 se puede apreciar que la conversión a una temperatura dada disminuye conforme aumenta la concentración de  $\text{NH}_3$ , desplazándose las curvas hacia la derecha, siendo este efecto muy pronunciado para bajas concentraciones y suavizándose a medida que aumenta la concentración.

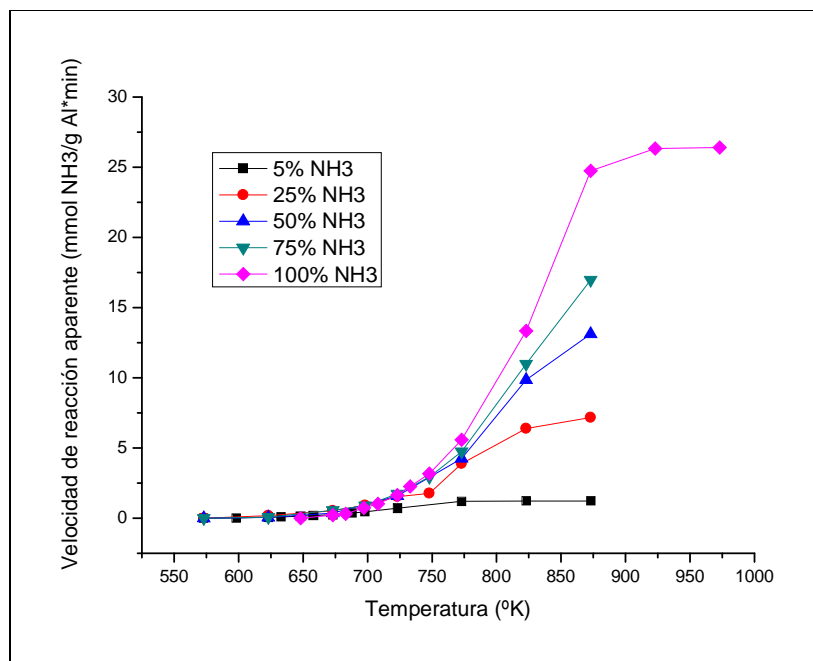


Fig. 4.3 Efecto de la concentración de NH<sub>3</sub> sobre la velocidad de reacción aparente

En la gráfica 4.3 podemos ver la relación entre concentración de NH<sub>3</sub> y la velocidad de reacción aparente. Es importante destacar que esta velocidad de reacción solo proporciona una media del perfil de velocidades que se establece a lo largo del monolito

Se comprueba de la gráfica 4.3 que hay una relación directa entre la velocidad de reacción aparente y la concentración. El hecho de que la curva del 5% sea plana a partir de 775 K es debido a que se alcanzó conversión completa, por lo que la velocidad de reacción aparente, al ser calculada a partir de la conversión de salida, se vuelve constante. El mismo efecto se podría apreciar en la curva del 100% a partir de 920 K. En el resto de curvas no se aprecia el efecto debido a que no se tomaron datos a temperaturas lo suficientemente altas. Se comprueba que a bajas temperaturas, todas las corrientes tienen una velocidad de reacción parecida, cercana a cero, ya que apenas hay actividad catalítica. Sin embargo, al aumentar la temperatura, la velocidad de reacción aumenta de manera apreciable con la concentración de amoníaco. Este efecto es congruente con una reacción de primer orden.

Como se puede ver, a no ser que se lleve a cabo la reacción a temperaturas muy elevadas, donde se da conversión completa para todas las concentraciones, hay dos efectos opuestos al aumentar la concentración de la alimentación. Por un lado, obtenemos una mayor producción de H<sub>2</sub>, ya que aumenta la velocidad de reacción, pero por otro lado, la calidad de la corriente de salida disminuye, puesto que se tiene más amoníaco sin reaccionar.

### 4.1.3 Efecto del caudal

En este experimento se introdujeron varias corrientes de amoníaco puro, en las que se variaba el caudal de alimentación, de 25 a 100 ml/min.

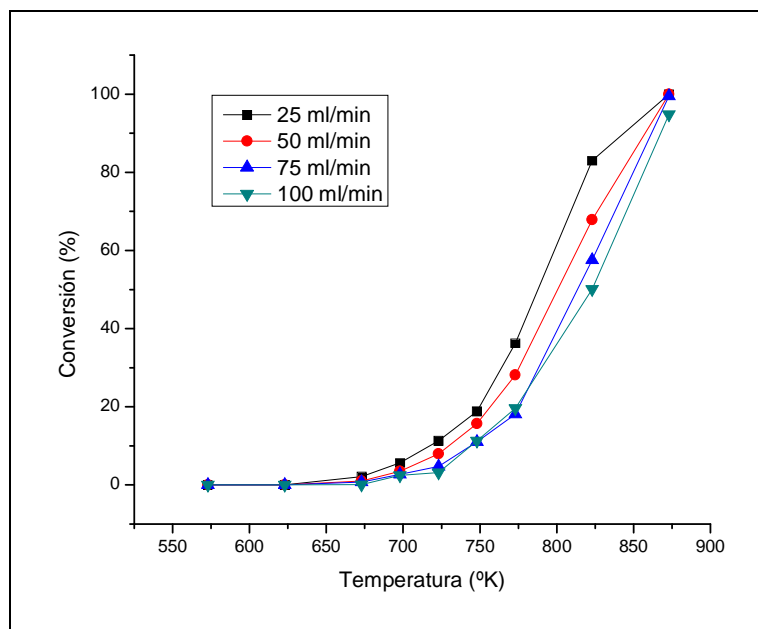


Fig. 4.4 Efecto del caudal sobre la conversión

La figura 4.4 muestra la dependencia de la conversión con el caudal introducido. Al igual que con la concentración, se comprueba que un aumento del caudal introducido conlleva una disminución de la conversión, aunque el efecto es menos pronunciado que en el caso de la concentración. Este efecto era el esperado, ya que al aumentar el caudal simplemente se está disminuyendo el tiempo espacial en el reactor.

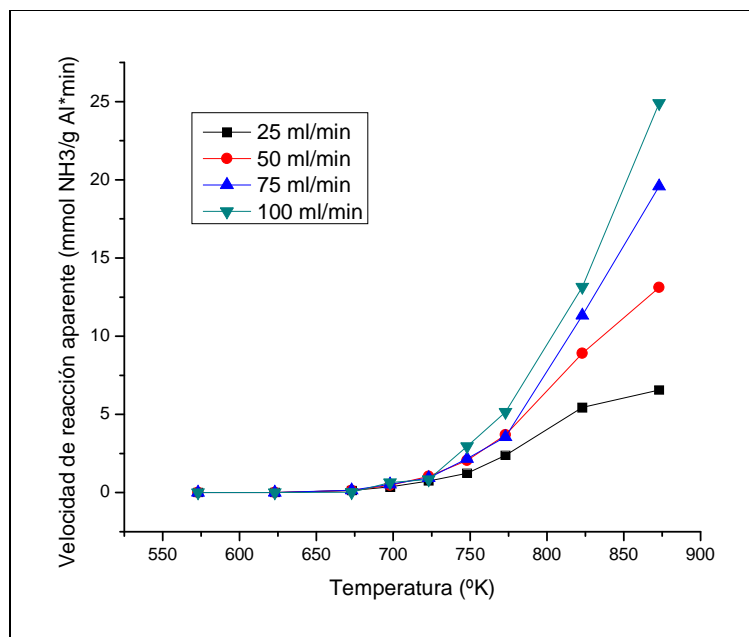


Fig. 4.5 Efecto del caudal sobre la velocidad de reacción aparente

Si observamos el efecto sobre la velocidad de reacción, representado en la figura 4.5, vemos nuevamente una tendencia parecida a la de la concentración, aumentando la velocidad de reacción al aumentar el caudal.

Este efecto puede ser debido a varios factores. Desde un punto de vista microscópico, un aumento del caudal (y por tanto de la velocidad espacial), favorece los efectos de difusión. El amoníaco llega con más facilidad a la superficie del catalizador, y los productos de reacción (que, como se verá más adelante, tienen un efecto inhibitor) son barridos más fácilmente, por lo que su concentración local será menor. Macroscópicamente, un aumento del caudal significa que aumenta la cantidad de amoníaco introducida. Esto hace que al consumir la misma cantidad de amoníaco, la caída de concentración sea menor. Al ser la reacción de primer orden respecto al amoníaco, una mayor concentración conlleva una mayor velocidad de reacción.

La combinación de estos dos efectos es probablemente la responsable del aumento de velocidad de reacción observado.

## 4.2 Influencia de la geometría del reactor.

### 4.2.1 Reactor Estructurado vs. Lecho fijo

Con estos experimentos, se intentó esclarecer que efecto tenía sobre la reacción el llevarla a cabo en un reactor estructurado. Para ello se preparó un monolito por el método habitual y se probó en reacción. Posteriormente, se trituró el monolito hasta un tamaño de partícula inferior a 200  $\mu\text{m}$  y se llevó a cabo la reacción en las mismas condiciones, con el monolito en forma de lecho fijo. Sorprendentemente, el rendimiento en forma de lecho fijo fue inferior al monolito. Una de las razones posibles para este efecto pudo ser una deficiente transmisión de calor, ya que un lecho compuesto de pequeñas partículas transmite peor el calor que un sistema compuesto por una sola pieza. Esto, combinado con una reacción endotérmica y la baja conductividad térmica de la cordierita, provocaría perfiles de temperatura y puntos fríos dentro del lecho. Así que, en un intento por eliminar este factor, se preparó un segundo lecho fijo. Como catalizador en este tercer experimento, se utilizó el polvo de alúmina preparado según la descripción vista en el apartado 2.1.2 y se diluyó con carburo de silicio, que tiene una elevada conductividad térmica. Los resultados se detallan en la figura 4.6.

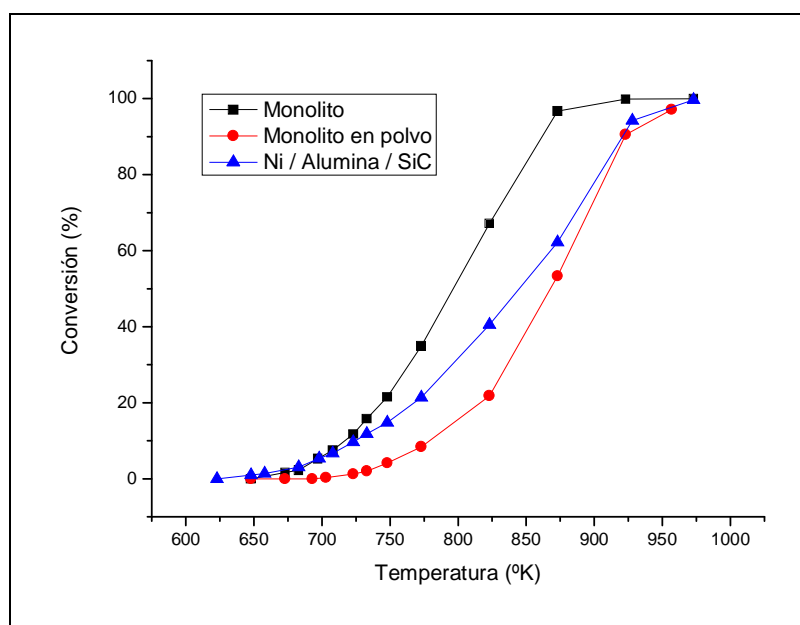


Fig. 4.6 Efecto de la geometría del sistema sobre la conversión la conversión

Se comprobó que al utilizar carburo de silicio como diluyente, en lugar de la propia cordierita del monolito, el comportamiento del lecho mejoró de manera notable, especialmente a bajas temperaturas, lo cual concuerda con la hipótesis de perfiles de temperatura dentro del lecho. Sin embargo, tanto el lecho de carburo de silicio, como el monolito en polvo, tienen un rendimiento inferior al monolito, especialmente a medias y altas temperaturas.

En el caso del monolito triturado, este comportamiento solo puede ser debido a efectos geométricos. Por un lado, ya se ha comentado la deficiente transmisión de calor en un lecho fijo de partículas de cordierita. Por otra parte, en un lecho fijo existe la posibilidad de tener caminos preferenciales y volúmenes muertos, que disminuirían el rendimiento global del reactor.

En el caso del lecho del polvo de alúmina y carburo de silicio, además de los ya mencionados efectos geométricos, hay que tener en cuenta el hecho de que los catalizadores, aunque preparados siguiendo un procedimiento similar, son diferentes. Por un lado, la carga de níquel del catalizador en polvo es menor, lo que puede afectar a su actividad. Por otro lado, el camino difusional del amoníaco en catalizador de polvo de alúmina es mucho más largo. Mientras que en los monolitos el camino máximo es de 2  $\mu\text{m}$  (el grosor de la capa de alúmina), en las partículas del polvo es de 100  $\mu\text{m}$  (el radio de las partículas). Esto puede dificultar la difusión, tanto de reactivos como de productos, y afectar al rendimiento, especialmente a altas temperaturas, cuando la velocidad de reacción intrínseca es mayor y aumenta la influencia de la difusión interna.



#### 4.2.2 Cálculo de las Energías de activación

En esta sección se calculan las energías de activación aparentes, obtenidas a partir de los datos de conversión en el rango de 3-20%, para mantener condiciones diferenciales.

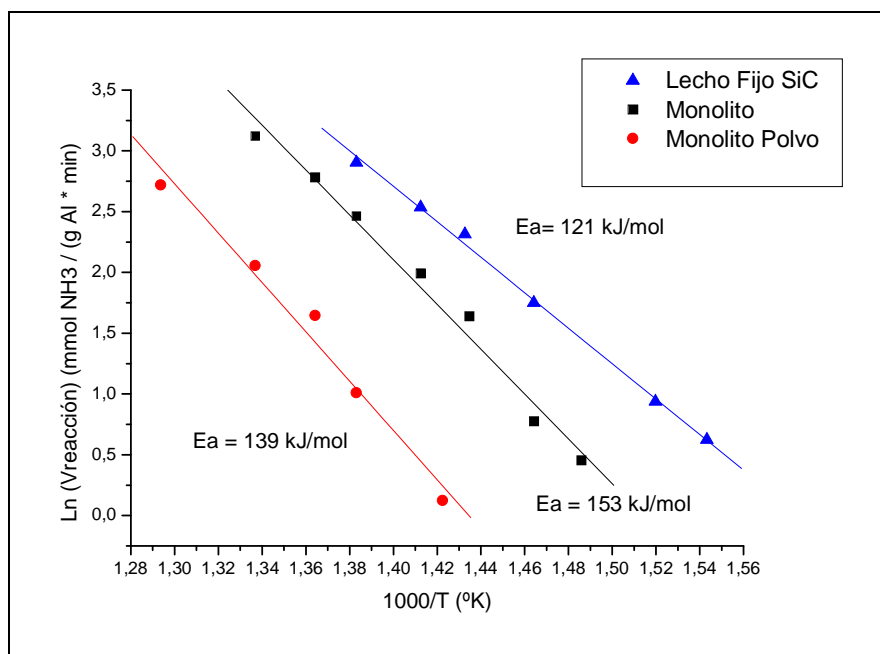


Fig. 4.7 Cálculo de las energías de activación para el monolito y ambos lechos fijos

En la figura 4.7 se puede observar la representación de Arrhenius de los diferentes sistemas del apartado anterior. A primera vista, estos resultados pueden parecer inconsistentes con los del apartado 4.4, ya que la línea del lecho compuesto por el polvo de alúmina y carburo de silicio aparece por encima del monolito, cuando el monolito presenta una mayor actividad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos datos están tomados en condiciones diferenciales, con una conversión inferior al 20%, donde el lecho fijo presenta una actividad ligeramente mayor. Las energías de activación obtenidas a partir de la figura 4.7 se encuentran entre los 120 y los 150 kJ/mol. Estos valores son superiores a los reportados para Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  y HZSM-5 (un tipo de zeolita, donde los centros activos están ocupados por  $\text{H}^+$ ), que son 84 y 92 kJ/mol, respectivamente [22]. En cambio, son menores que los valores reportados para hilos de níquel, de 211 kJ/mol [18]. Estas discrepancias pueden ser debidas a las diferencias en el tamaño de partícula, ya que algunos autores han reportado que la energía de activación es sensible al tamaño de partícula del níquel [44].

### 4.3 Efecto inhibitor de los productos de reacción

En la literatura se encuentran diversos estudios sobre el efecto inhibitor que los productos ( $H_2$  y  $N_2$ ) tienen sobre la velocidad de reacción. Dependiendo de las condiciones de operación (temperatura, presiones parciales de los gases), se ha observado en ocasiones una inhibición por parte del hidrógeno, mientras que el nitrógeno actúa como inerte [18-20,44,45]. Se han desarrollado diferentes modelos cinéticos para intentar explicar este comportamiento, algunos de los cuales están resumidos en el Anexo IV. El objetivo de este proyecto no es desarrollar un modelo cinético completo de la reacción, por lo que el estudio se limitará a una comprobación cualitativa del efecto de los productos de reacción.

Para confirmar la influencia de  $H_2$  y  $N_2$  sobre la actividad, se realizaron varios experimentos. Se comparó el rendimiento de un monolito sobre varias corrientes diferentes: Una corriente al 5% de  $NH_3$  diluido en argón, otra corriente al 5%  $NH_3$ , diluido en la mezcla que resultaría de la descomposición de amoníaco puro (23.75%  $N_2$ :71.25%  $H_2$ ), una tercera corriente compuesta por un 5% de  $NH_3$  diluido en 71,25% de  $H_2$  y completado con argón y finalmente una corriente al 5% de  $NH_3$  diluido en un 71,25% de  $N_2$  y completado con argón

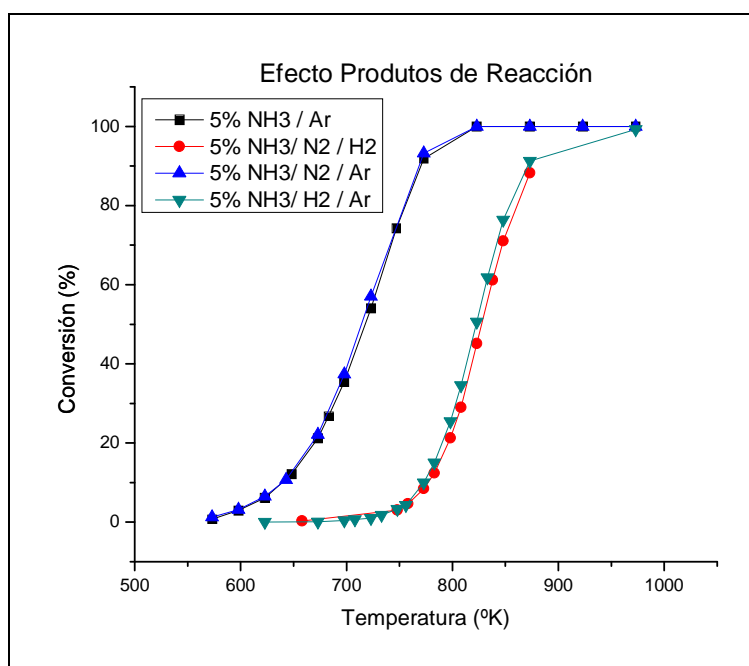


Fig. 4.7 Efecto de los productos de reacción sobre la conversión

En la figura 4.7 está representada la conversión obtenida por las diferentes corrientes. Se observan dos comportamientos claramente diferenciados. Por un lado tenemos la corriente

Esto demuestra, como se esperaba, que el nitrógeno es inerte, y su presencia no afecta a la velocidad de descomposición del amoníaco, mientras que el hidrógeno inhibe claramente la descomposición de amoníaco. Esto puede llevar a pensar en alternativas para aumentar el rendimiento de la reacción, como reactores con membrana o reactores en múltiples etapas con etapas de separación intermedias, para eliminar el hidrógeno de manera selectiva [46].

#### 4.4 Efecto de la longitud del monolito

En esta sección se estudió el efecto de la longitud del monolito sobre la conversión. Para ello, se realizaron varios cortes en un monolito, probando su rendimiento con longitudes sucesivamente más cortas. En teoría, eso es equivalente a disminuir la cantidad de catalizador. Sería de esperar una disminución de la conversión global, a la vez que un aumento de la velocidad de reacción aparente, ya que tendrá mayor peso en la reacción global la sección con mayor concentración de amoníaco.

En la figura 4.8 se presentan los resultados de conversión de los experimentos realizados a diferentes longitudes, y en la figura 4.9 se presentan los perfiles de velocidad de reacción aparente obtenidos a partir de los mismos experimentos.

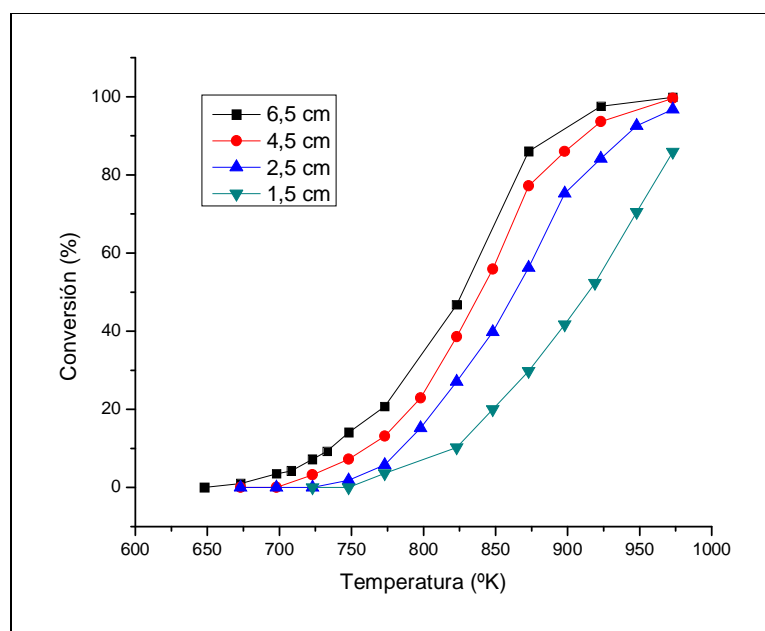


Fig.4.8 Efecto de la longitud del monolito sobre la conversión

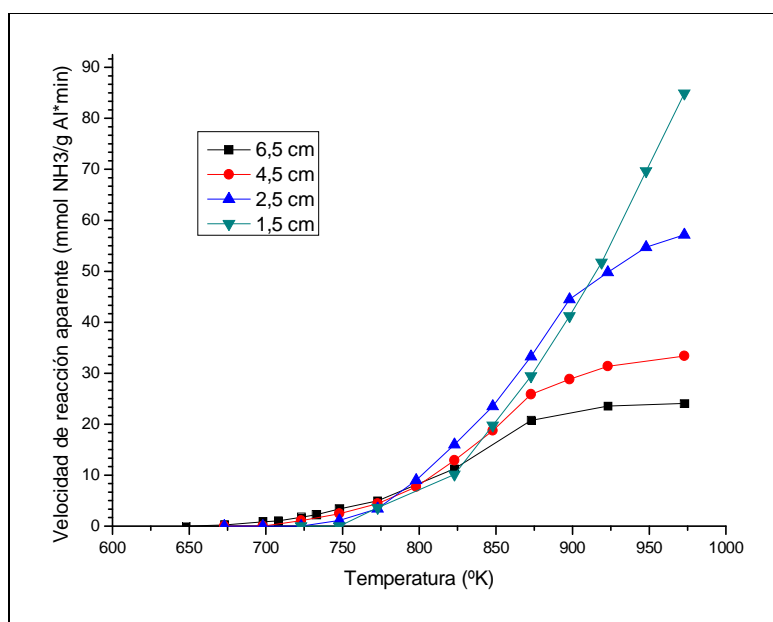


Fig. 4.9 Efecto de la longitud del monolito la velocidad de reacción aparente

Como se esperaba, al disminuir la longitud del monolito, disminuye la conversión, pero aumenta la velocidad de reacción aparente, ya que estamos introduciendo el mismo caudal, pero con una menor cantidad de catalizador, lo que disminuye el tiempo espacial del reactor. Es un efecto análogo al de variar el caudal de alimentación, con la salvedad de que en este caso la variación no afecta a los fenómenos de difusión.

Se observa que el monolito de 1,5 cm de longitud se aleja de la tendencia general en velocidad de reacción. Este comportamiento errático puede deberse a problemas de flujo por el pequeño tamaño del monolito.

Varios de los comportamientos vistos hasta ahora se pueden razonar fácilmente con un modelo sencillo de los perfiles de concentración del  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  dentro del monolito. Para realizar este modelo, se tuvieron en cuenta varias hipótesis. En primer lugar, se considera que el flujo se distribuye de manera uniforme en todos los canales, y que todos los canales son idénticos, con el níquel depositado de manera totalmente homogénea. No se toman en consideración los perfiles de concentración en la dirección perpendicular al flujo. Es seguro que éstos existen, ya que la reacción tiene lugar en las paredes de los canales, pero esto no afecta al razonamiento, ya que influye por igual a toda la longitud del monolito. Tampoco se tiene en cuenta la difusión en dirección axial. Finalmente, se asume que la reacción es de primer orden para el amoníaco y de orden negativo para el hidrógeno.

Según todas estas consideraciones, los perfiles de concentración dentro del monolito, a una temperatura dada, así como el perfil de velocidad de reacción intrínseca, tendrían una forma general similar a la representada en la figura 4.10.

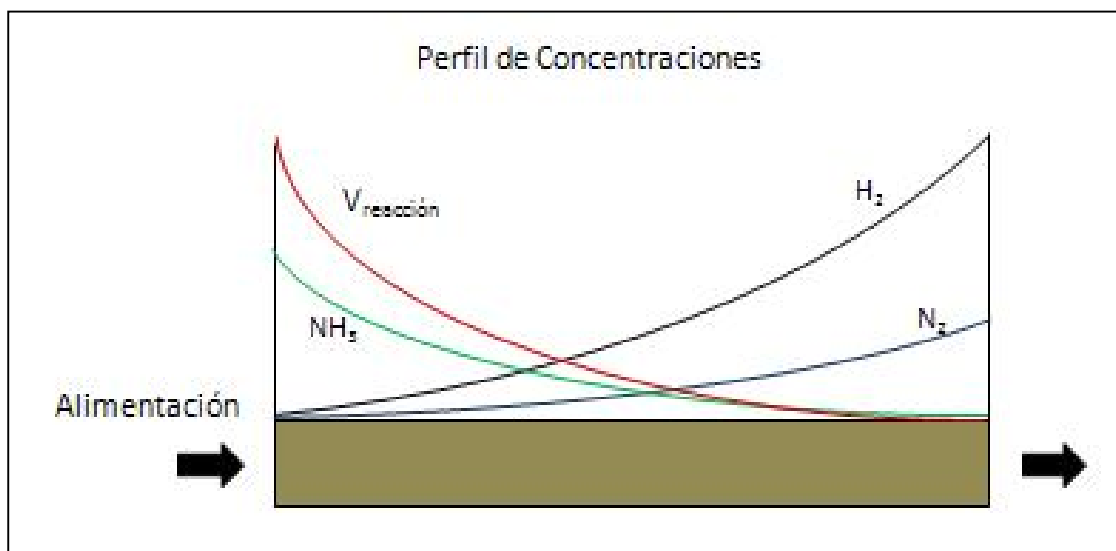
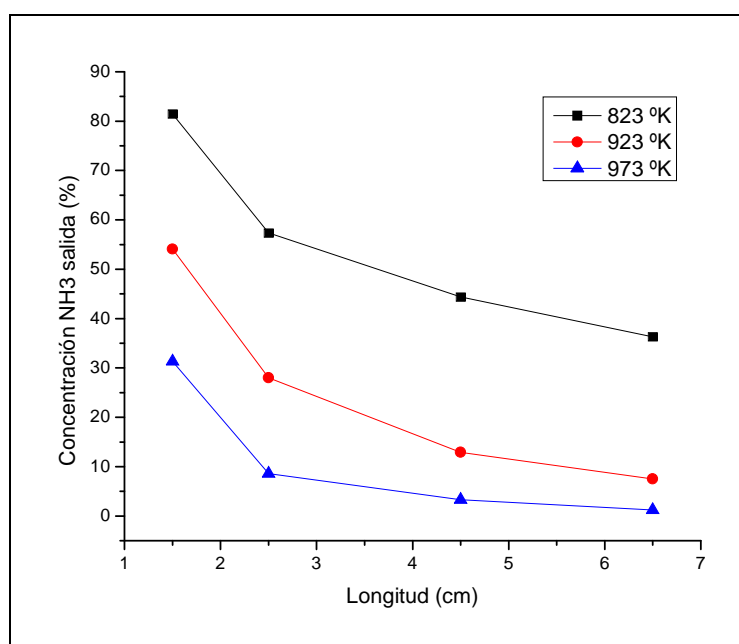


Fig. 4.10 Perfiles de concentración teóricos en el monolito.

En la figura 4.10 se observa que la concentración de amoníaco desciende rápidamente al principio, cuando la velocidad de reacción es elevada debido a la alta concentración de amoníaco y la ausencia de hidrógeno. A medida que el gas avanza por el monolito, la concentración de amoníaco disminuye y aumenta la de hidrógeno, por lo que la velocidad de reacción desciende. Al descender la velocidad de reacción, la pendiente de los tres perfiles de concentración desciende, no habiendo apenas conversión en la zona final de los monolitos.

En primer lugar, y para confirmar la validez del modelo, se representó la concentración de salida de amoníaco respecto a la longitud del monolito, a varias temperaturas.

Fig. 4.11 Concentración de salida de  $\text{NH}_3$  en función de la longitud.

Se puede observar que las curvas de la figura 4.11 se asemejan mucho al perfil dibujado en la figura 4.10. Por consiguiente, podemos asumir que los perfiles dibujados son válidos.

Al introducir amoníaco diluido en lugar de puro, la curva del perfil de amoníaco se desplaza hacia la izquierda (desde el principio estamos en la región de bajas concentraciones de amoníaco) y su pendiente se pronuncia, ya que la concentración de hidrógeno es menor, por lo que se consigue mucho antes la conversión total. Por otro lado, en ningún momento pasa por la región de altas concentraciones de amoníaco y bajas concentraciones de hidrógeno, que es cuando la velocidad de reacción es mayor, por lo que la velocidad de reacción aparente desciende bruscamente.

Al introducir mayores caudales de amoníaco, sin aumentar la concentración de níquel en el monolito, conseguimos que las cuatro curvas representadas en la figura 4.10 disminuyan su pendiente. El mayor caudal hace que la concentración de amoníaco, y con ella la velocidad de reacción, caiga más lentamente, aunque se conviertan los mismos moles. Por otro lado, la misma cantidad de productos disueltos en un caudal mayor también hace que estos estén menos concentrados. Por consiguiente, la conversión cae al aumentar el caudal, ya que una menor proporción del amoníaco introducido se descompone. Sin embargo, en toda la longitud del monolito la velocidad de reacción intrínseca es mayor, por lo que también lo es la velocidad de reacción observada.

Con respecto a la longitud del monolito, su efecto es muy fácil de explicar mediante el modelo. Un monolito más corto, recorre una menor longitud de la curva, por lo que su conversión es menor. Sin embargo, a menor longitud, más peso tiene sobre el total la región de mayor velocidad de reacción, y la velocidad de reacción aparente aumenta de manera espectacular.

## 4.5 Test de Estabilidad

En este apartado, se estudió la estabilidad de los catalizadores preparados. Por una parte, se compara el rendimiento de un catalizador fresco, siendo probado en reacción por primera vez, con otro que ha sufrido cinco ciclos de reducción, reacción, y reoxidación al contacto con la atmósfera. Por otro lado, y para comprobar la estabilidad ante periodos prolongados de exposición a altas temperaturas, se mantuvo el monolito durante 14 horas en una corriente de nitrógeno a 923 K.

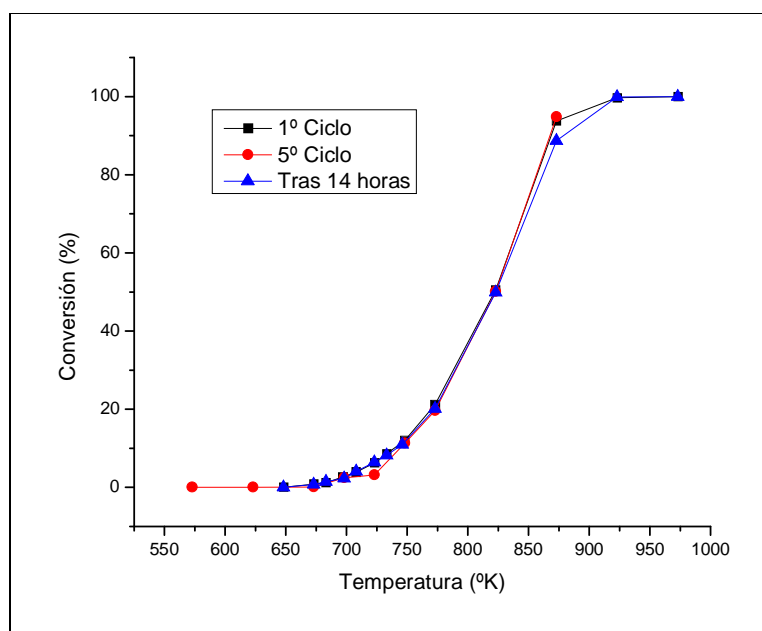


Fig. 4.12 Test de estabilidad del catalizador

En la figura 4.12 se representan los resultados de los experimentos. No se observa disminución de la conversión, ni en el monolito que ha sufrido varios ciclos de reacción, ni en el que ha estado sometido al tratamiento térmico, por lo que se puede concluir que no se produce la sinterización del níquel.

Una forma de estimar la temperatura de sinterización de un material es mediante las temperaturas de Tamman y Hüttig [47].  $T_{\text{Tamman}}$  es la temperatura a la que los átomos situados en los defectos de la estructura cristalina empiezan a ser móviles, y  $T_{\text{Hüttig}}$  es la temperatura a la que los átomos en el seno de las partículas se movilizan. Una fórmula semi-empírica para calcular estas temperaturas es la siguiente:

$$T_{\text{Tamman}} = 0,5 \times T_{\text{Fusión}}$$

$$T_{\text{Hüttig}} = 0,3 \times T_{\text{Fusión}}$$

En el caso del níquel, los valores de estas temperaturas son 863 y 518 K. La máxima temperatura alcanzada durante los experimentos fue de 973 K, superior en 100 K a  $T_{\text{Tamman}}$ . Por consiguiente, sería de esperar algún tipo de sinterización durante el proceso, y un descenso del rendimiento de los catalizadores. Sin embargo, la conversión permanece constante después de varios ciclos de reacción y después del tratamiento a 923 K. Esto puede ser debido a la fuerte interacción metal-soporte entre el níquel y la alúmina, que previene la sinterización de las partículas de níquel. Se ha comprobado que el soporte puede dificultar la sinterización mediante simple impedimento físico. También se ha reportado que la interacción entre el níquel y la alúmina se ve reforzada por la presencia de centros ácidos de Lewis fuertes,

que se dan en puntos de la alúmina con baja coordinación, muy numerosos en la  $\gamma$ -alúmina [48].

#### 4.6 Impregnación de Rutenio

Prácticamente todos los autores coinciden en que el rutenio es el metal más activo para la descomposición de amoníaco [25,26]. Por consiguiente, se preparó un monolito impregnado con rutenio en lugar de níquel, para comparar sus rendimientos. El catalizador se preparó por el método de adsorción electrostática. Se disolvió en 8 ml de HCl 0,1 M la cantidad necesaria de rutenio para conseguir un 5% en masa sobre la alúmina. En este caso, la impregnación se hizo a pH ácido porque en ese rango de pH, el rutenio forma clorocomplejos con carga negativa [49], que interaccionan con la alúmina cargada positivamente (por estar a pH ácido). La disolución se mantuvo 24 horas en contacto con el monolito impregnado con alúmina, girando sobre sí mismo para asegurar la circulación por los canales. Posteriormente se secó el monolito a temperatura ambiente, y se calcinó en las mismas condiciones que el de níquel.

Desafortunadamente, no fue posible realizar el ensayo de ICP-AES sobre estas muestras, por lo que se carece de datos sobre la concentración real de rutenio depositada.

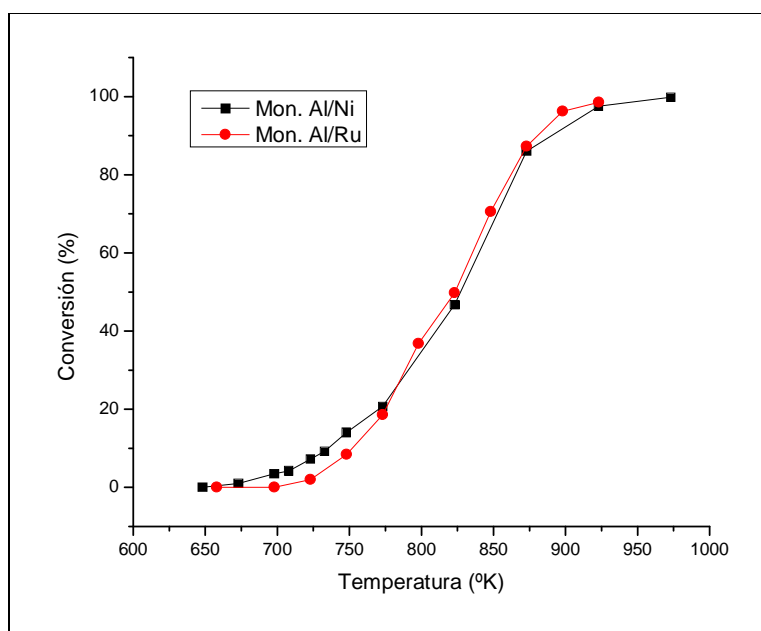


Fig. 4.13 Comparación de los catalizadores de Ni/Al y Ni/Ru



En la figura 4.13 se pueden observar los resultados del experimento de descomposición de amoníaco sobre el monolito impregnado con rutenio, comparado con un monolito de Al/Ni. Se puede comprobar que el rendimiento de ambos catalizadores es muy similar. Es seguro que la cantidad de rutenio depositada es muy inferior a la de níquel (que está en torno al 15% sobre la alúmina), pues la cantidad de rutenio máxima teórica es del 5% sobre la alúmina y la cantidad real impregnada tiene que ser menor, ya que la solución sobrante mantenía la coloración característica del rutenio. Por lo tanto, se demuestra que la actividad intrínseca del rutenio es significativamente mayor que la del níquel, aunque no se disponga de valores concretos.

Sin embargo, desde un punto de vista de ingeniería, la actividad no es el único factor a considerar, siendo el coste de preparación un factor igualmente importante. Por tanto, se realizó un pequeño estudio económico del coste de preparación de ambos catalizadores, calculando el coste a partir de sus componentes.

En la tabla 5.1 están reflejados los costes de cada etapa de la preparación. Una descripción más detallada del estudio realizado se puede encontrar en el anexo III.

Coste Cordierita: 0,159 €	
Coste Impregnación Alúmina: 0,021 €	
Coste Níquel: 0,212 €	Coste Rutenio: 0,371 €
Coste Monolito Al/Ni: 0,392 €	Coste Monolito Al/Ru: 0,551 €

Tabla 5.1 Resumen Estudio Económico

Se puede ver que el monolito de rutenio tiene un sobrecoste respecto al monolito de níquel de un 40,6%, teniendo ambos una conversión muy similar. Esto indica que, desde un punto de vista económico, el níquel puede resultar una opción mucho más interesante que el rutenio para catalizar la descomposición de amoníaco.

Por otra parte, no hay que desdeñar el incremento de complejidad que supone trabajar con metales nobles. Las pequeñas cantidades de precursor utilizadas hacen que la preparación de estos catalizadores requiera mucho más cuidado, y sea más laboriosa.

#### 4.7 Adición de Promotores de Bario y Cesio.

Muchos son los metales que se ha comprobado que actúan como promotores en la descomposición de amoníaco, como K, Ba, Cs, Ce, La, Na o Ca [25,29-322]. En esta sección se añadió un pequeño porcentaje de bario y cesio a los catalizadores de Alúmina/Níquel, para comprobar si realmente tiene un efecto positivo sobre el rendimiento de la reacción. Para la adición de ambos promotores, se utilizó el método de impregnación incipiente descrito en la sección 2.1.1. En el caso del bario, el promotor utilizado fue nitrato de bario  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y para el cesio se utilizó nitrato de cesio  $\text{CsNO}_3$ . Se calculó la cantidad de promotor necesaria para impregnar un 10% en masa sobre el soporte de alúmina/níquel, y se disolvió en 1,3 ml de agua.

En este caso, se tuvo el mismo problema que en el caso del monolito impregnado con rutenio y no se pudo hacer análisis de ICP-AES, por lo que no hay datos exactos de la concentración de cesio y bario en los monolitos.

En la figura 4.14 se representa la conversión obtenida con un monolito de Al/Ni junto con la conversión obtenida por ambos monolitos promovidos.

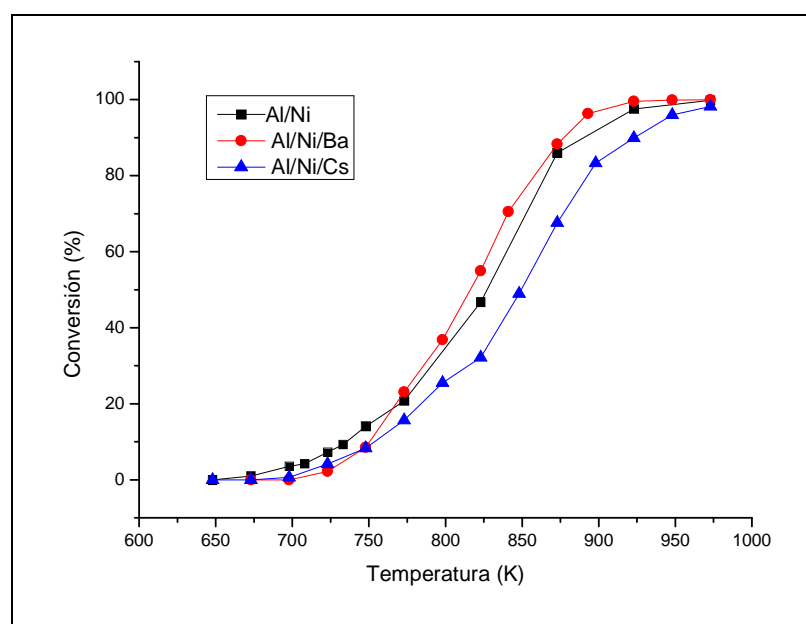


Fig. 4.14 Influencia de la adición de bario y cesio sobre la conversión

Como se puede comprobar, la adición de bario apenas conlleva una mejora a partir de los 775 K, mostrando una menor actividad a bajas temperaturas. Ambas diferencias son pequeñas, y podrían atribuirse a las diferencias intrínsecas entre monolitos. En el caso del cesio, su adición

influye negativamente en la actividad, produciéndose una disminución de la conversión en todo el rango de temperaturas.

El motivo de porqué la adición de una sustancia que se ha demostrado que mejora la reacción, no produce mejora alguna, o incluso la dificulta, puede estar relacionado con el método de impregnación del promotor. La impregnación incipiente es un método desarrollado para impregnar catalizadores en forma de polvo. Consiste en depositar sobre el soporte la mínima cantidad de disolución que contiene el precursor para llenar todo el volumen de poro del soporte. Posteriormente se deja evaporar la disolución, y el metal activo queda depositado sobre el soporte de manera homogénea. En el caso de los monolitos, es imposible cubrir todo el volumen de poro con la mínima disolución necesaria, ya que la propia tensión superficial del líquido impide que se introduzca en los canales, eso obliga a introducir una mayor cantidad de líquido, que no se deposita sobre los poros, sino que se mantiene fluyendo por los canales. Por otra parte, la evaporación del líquido no se produce de manera homogénea, y conlleva una migración del metal activo hacia los extremos del monolito [50]. Todo esto hace que el metal activo no se deposite de manera homogénea, concentrándose en los extremos. Esto combinado con una cantidad de promotor elevada, pudo causar que el bario y el cesio se depositaran directamente sobre las partículas de níquel, dificultando su accesibilidad.



## 5 CONCLUSIONES

Durante este Proyecto, se ha conseguido sintetizar un catalizador basado en un metal no noble (níquel), el cual ha mostrado ser activo en la descomposición de amoníaco, para ser usado como fuente de hidrógeno libre de COx, para pilas de combustible.

- Los resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica muestran evidencias sólidas de la existencia de una fuerte interacción entre el metal y el soporte (SMSI).
- El catalizador monolítico mostró ser más activo que su análogo en lecho fijo, resaltando así la importancia de la geometría del catalizador en la conversión de amoníaco.
- El catalizador presentó elevada estabilidad y resistencia tras varios ciclos consecutivos de oxidación, reducción y reacción.
- Se observó que el hidrogeno producto de la descomposición de amoníaco inhibe la reacción, mientras que el nitrógeno actúa como un inerte.
- Asimismo, se ha comparado el catalizador sintetizado con un catalizador basado en rutenio, tanto desde el punto de vista de actividad como de coste, obteniéndose una mejor relación actividad/coste para el catalizador basado en níquel.
- La adición de promotores (Cs y Ba) por el método de impregnación incipiente, no conllevó una mejora de la actividad del catalizador de níquel, posiblemente debido a problemas de dispersión en el soporte asociados al método de impregnación.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede apreciar que catalizadores de níquel basados en sistemas estructurados promete ser una posibilidad viable para el desarrollo de una fuente de hidrogeno basada en la descomposición de amoníaco. No obstante, las posibilidades de mejora de estos sistemas en cuanto al método de preparación son grandes. Como futuras investigaciones se pretenderá estudiar y mejorar los métodos de impregnación, el soporte y/o los promotores.



## 6 REFERENCIAS

- [1] <http://www.mnp.nl/mnc/i-en-0167.html> "Netherlands Enviromental Assesment Agency"
- [2] <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf> "Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático"
- [3] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:ES:PDF> "Directiva 2009/28/CE"
- [4] W. McDowall, M. Eames. *Energy Policy* 34 (2006) 1236 "Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature"
- [5] J.L.G. Fierro, L. Gómez, M.A. Peña Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1997 Vol. 119. p. 623
- [6] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang *Catalysis Today* 139 (2009) 244 "An overview of hydrogen production technologies"
- [7] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238 "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production"
- [8] A. Ranksale, J.N Beltramini, G.Q. Lu *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 166 "A review of catalytic hydrogen production processes from biomass"
- [9] D. Mori, K. Hirose *International Journal of Hydrogen Energy* 34(2009) 4569 "Recent Challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles"
- [10] L. Schlapbach, A. Züttel. *Nature* 414 (2001) 353 "Hydrogen-storage materials for mobile applications"
- [11] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. *International Journal of Hydrogen Energi* 32 (2007) 1121-1140 "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review."
- [12] F. Lamari-Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Targaglia. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 193-202 "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes"
- [13] T.V. Choudhary, D.W. Goodman. *Catalysis Today* 77 (2002) 65 "CO-free fuel processing for fuel cell applications"
- [14] J. Zhang et ál. *Journal of Power Sources* 165 (2007) 739 "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation"
- [15] F. Varela-Gandía, A. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 123 "Hydrogen purification for PEM fuel cells using membranes prepared by ion-exchange of Na-LTA/Carbon membranes"
- [16] T. Vegge et ál. *Journals of Material Chemistry*. 18 (2008) 2285. "Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities"
- [17] J. K. Nørskov. *Journals of Material Chemistry*. 15 (2005) 4106 "Metal ammine complexes for hydrogen storage"
- [18] R. W. McCabe *Journal of Catalysis*. 79 (1984) 445 "Kinetics of ammonia decomposition on Nickel"
- [19] M. Bradford, P. Fanning, M. Vannice. *Journal of Catalysis*. 172 (1997) 479 "Kinetics of ammonia over well-dispersed Ru"

- [20] S. Oyama. *Journal of Catalysis* 133 (1992) 358 “Kinetics of ammonia decomposition on vanadium nitride”
- [21] V. Alagharu, S. Palanki, K. N. West. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 829 “Analysis of ammonia decomposition reactor to generate hydrogen for fuel cell applications.”
- [22] T.V. Choudhary, C. Sivadinarayana, D.W. Goodman. *Catalysis Letters* 72 (2001) 197 “Catalytic ammonia decomposition: CO<sub>x</sub>-free hydrogen production for fuel cell applications”
- [23] A. Boisen, S. Dahl, J.K. Nørskov, C.H. Christensen. *Journal of Catalysis* 230 (2005) 309 “Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst.”
- [24] A.S. Chellappa, C.M. Fischer, W.J. Thomson. *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 231 “Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications”
- [25] S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au. *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 1. “A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications”
- [26] J.C Ganley, F.S. Thomas, E.G. Seebauer, R.I. Masel. *Catalysis Letters* 96 (2004) 117. “A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia”
- [27] F.R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Carbon* 48 (2010) 267. “The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction”
- [28] J. Chen, Z. Hua Zhu, S. Wang, Q. Ma, V. Rudolph, G. Qing Lu. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 404. “Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition”
- [29] S.J. Wang, S.F Yin, L. Li, B.Q. Xu, C. F. Ng, C.T. Au. *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 287 “Investigation on modification of Ru/CNTs catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia.”
- [30] W. Zheng, J. Zhang, Q. Ge, H. Xu, W. Li. *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 98 “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”
- [31] R. Z. Sorensen, A. Klerke, U. Quaade, S. Jensen, O. Hansen, C.H. Christensen. *Catalysis Letter* 112 (2006) 77 “Promoted Ru on high-surface area graphite for efficient miniaturized production of hydrogen from ammonia”
- [32] J. Zhang, H. Xu, X. Jin, Q. Ge, W. Li. *Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 87 “Characterization 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”
- [33] Cybulski A, Moulijn JA. *Catalysis Reviews – Science and Engineering* 36 (1994) 179 “Monoliths in heterogeneous catalysis”
- [34] M. Behl, S. Roy. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 7463 “Experimental investigation of gas-liquid distribution in monolith reactors”



- [35] E. García-Bordejé, I. Kvande, D. Chen, M. Ronning. *Carbon* 45 (2007) 1828. "Synthesis of composite materials of carbon nanofibres and ceramic monoliths with uniform and tuneable nanofibre layer thickness"
- [36] L. D'Souza, J.R. Regalbuto, J.T. Miller. *Journal of Catalysis* 254 (2008) 157 "Preparation of carbon supported cobalt by electrostatic adsorption of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ "
- [37] J.L. Paulhiac, O. Clause *Journal of American Chemical Society* 115 (1993) 11602 "Surface Coprecipitation of Co(II), Ni(II), or Zn(II) with Al(III) Ions during Impregnation of  $\gamma$ -Alumina at Neutral pH
- [38] D.G. Mustard, C.H. Bartholomew. *Journal of Catalysis* 67 (1981) 186 "Determination of Metal Crystallite Size and Morphology in Supported Nickel Catalysts."
- [39] X. Shen et al. *Applied Catalysis A: General* 335 (2008) 187 "Behavior of  $\text{H}_2$  chemisorption on Ru/TiO<sub>2</sub> surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses."
- [40] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell. *Journal of Catalysis* 65 (1980) 390 "The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption on Alumina- and Silica-Supported Nickel."
- [41] M.C. Ciocco, D.G. Blackmond. *Applied Catalysis*, 44 (1988) 105 "Support and Alkali Promotion Effects on the Surface Chemistry of Nickel/Silica Catalysts."
- [42] Ch. Li, Y-W. Chen. *Thermochimica Acta* 265 (1995) 457 "Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method"
- [43] M.J.F.M. Verhaak "Measuring the acid-base properties of supported nickel catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia
- [44] . Zhang, H. Xu, W. Li. *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 257 "Kinetic study of  $\text{NH}_3$  decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect"
- [45] W. Tsai, J.J. Vajo, W.H. Weinberg. *Journal Physical Chemistry* 89 (1985) 4926 "Inhibition by Hydrogen of the Heterogeneous Decomposition of Ammonia on Platinum"
- [46] M.R. Rahimpour, A. Asgari. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 557 "Modeling and simulation of ammonia removal from purge gases of ammonia plantas using a catalytic Pd-Ag membrane reactor"
- [47] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 3. "Catalytic deactivation: Is it predictable? What to do?"
- [48] J. Lif, I. Odenbrand, M. Skoglundh, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 62. "Sintering of alumina-supported nickel particles under amination conditions".
- [49] M. M. Taqui Khan,\* G. Ramachandraiah, and A. Prakash Rao. *Inorganic Chemistry*. 25 (1986) 665 "Ruthenium(III) Chloride in Aqueous Solution: Electrochemical and Spectral Studies
- [50] T.A. Nijhuis, A. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. Moulijn. *Catalysis Reviews* 43 (2001) 345 "Preparation for monolithic Catalysts"
- [51] J. C. Ganley, K. L. Riechmann, E. G. Seebauer, R. I. Masel, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 26. "Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors"

[52] J. C. Ganley, E. G. Seebauer, R. I. Masel, *Journal of Power Sources*, 137 (2004) 53. "Development of a microreactor for the production of hydrogen from ammonia"