



Centro Politécnico Superior

Ingeniería Química

Ingeniería de Procesos

ANEXOS

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

Anexo I – Estudio Termodinámico

Una de las primeras acciones realizadas en el proyecto, fue comprobar si en el rango de temperaturas de trabajo, se alcanzaba el equilibrio termodinámico. Para ello, se utilizó el programa informático “HSC chemistry”, desarrollado por la empresa Outotec. Para realizar los cálculos se utilizó un reactor de Gibbs, es decir, se minimizaba la energía libre de Gibbs del sistema. Se simuló una corriente de amoniaco puro de 100 ml/min, y se representaron los resultados.

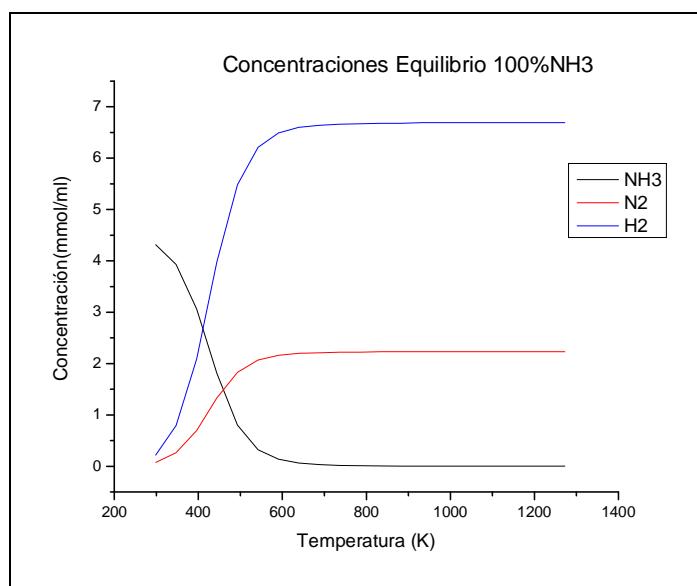


Fig. I.1 Concentraciones de equilibrio en una corriente de NH₃ puro

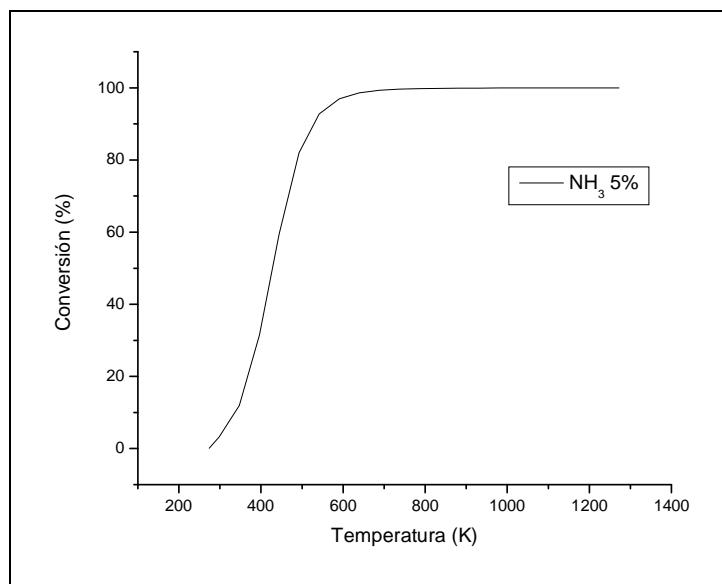


Fig. I.2 Conversión de equilibrio en una corriente de NH₃ puro

En las gráficas anteriores se puede observar que a 600 K se alcanza una conversión de equilibrio prácticamente del 100%. Los catalizadores preparados comienzan a mostrar actividad a una temperatura de aproximadamente 650 K. Esto significa que en las condiciones de reacción consideradas, no hay impedimento de tipo termodinámico, siendo una reacción gobernada por la cinética.

Anexo II – Técnicas de Caracterización

En este apartado se explican con detalle las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores preparados, así como los equipos utilizados.

II.1 Fisisorción de N₂, BET

El método de BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) es el método más comúnmente utilizado para la determinación del área superficial de materiales porosos. Se basa en el concepto de que los gases adsorbidos no forman una monocapa, si no que se adsorben formando una multicapa con varias moléculas de espesor. La isoterma de adsorción BET tiene la siguiente forma:

$$\frac{P}{[n(P^0 - P)]} = \frac{1}{(n_m * c)} + \left[\frac{c - 1}{n_m * c} \right] * \frac{P}{P^0}$$

donde

n: es la cantidad de gas adsorbido a la presión de trabajo P

P⁰ : presión de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción

n_m: cantidad adsorbida cuando una monocapa cubre toda la superficie.

c: constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida.

Normalmente, para determinar el área superficial se trabaja en el rango en que se cumple la linealidad de la ecuación 3.1. en función de la relación P/P⁰ que suele corresponder al rango de P/P⁰ entre 0.05 y 0.3.

El método consiste en medir la cantidad de nitrógeno adsorbido por la muestra y la presión de gas resultante. Con estos datos se puede estimar la superficie específica de la muestra, así como el volumen y el diámetro medio de poro.

En nuestro caso se llevó a cabo en el rango de presión relativa de 0,01-0,1 siguiendo el estándar ASTM-4365 en un aparato Micromeritics ASAP 2020 a 77 °K.

II.2 Difracción de rayos-X (XRD)

Esta técnica es una de las más utilizadas, y de mayor prestigio en la caracterización de catalizadores heterogéneos. Como ya se ha explicado, su funcionamiento se basa en la ley de Bragg, que predice las direcciones a las que la difracción producida por los átomos produce interferencias constructivas. En la XRD (también llamada Powder diffraction), la muestra a analizar está en forma de polvo, por lo que todas las orientaciones posibles del cristal están presentes de la misma manera. Esto permite proyectar en una sola dimensión el espectro resultante, en lugar de las tres necesarias para los monocróstales.

Esta técnica permite obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra, siempre y cuando ésta tenga una cristalinidad elevada. Otro uso de esta técnica es el análisis cualitativo, ya que cada material tiene un espectro de difracción característico, almacenado en bases de datos como la del Centro Internacional para los Datos de Difracción. (ICDD). También puede proporcionar información del tamaño de partícula, calculada a partir de la anchura de los picos, según la expresión:

$$d = \frac{k * \lambda}{B * \cos(\theta)}$$

donde:

k : es la constante de ensanchamiento, dependiente del tipo de cristal considerado

λ : es la longitud de onda de emisor utilizado

B : es la anchura media a la mitad del pico (FWHM, por sus siglas en inglés)

θ : es el ángulo de reflexión del pico

El equipo utilizado para realizar la caracterización por DRX fue un difractómetro Bruker AXS D8ADVANCE, con una configuración $\theta-\theta$ y equipado con un cátodo de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de níquel.

II.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El TEM (Transmission Electron Microscope), es un tipo de técnica de microscopía electrónica. En ella se recogen los electrones transmitidos, es decir, los que traspasan la muestra. Esto hace que la preparación y manejo de la muestra sea complicado. Para un análisis por TEM, la muestra tiene que prepararse de tal manera que apenas tenga unos miles de angstroms de espesor, para ser transparente al paso de los electrones. En comparación con otras técnicas de microscopía, como el SEM, el TEM tiene una mayor resolución, llegando a un millón de aumentos. Otra gran diferencia es que puede proporcionar información sobre la composición química de la muestra, añadiéndole un detector EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), que bombardea la muestra con rayos X, y determina su composición según el espectro emitido en respuesta.

En nuestro caso, se utilizó el TEM para obtener imágenes de alta resolución de la muestra, con la cual se calculó la distribución de tamaño de partícula y elucidar el tipo de interacción entre metal-soporte.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico JEOL 2010F, equipado con un cañón de emisión de campo. Las muestras se prepararon por dispersión ultrasónica en etanol del polvo procedente de la superficie de los monolitos.

II.4 Quimisorción de H₂

Esta técnica se utilizó para calcular la dispersión del metal activo, y el tamaño de partícula medio. Esta prueba consiste en introducir una corriente conocida de H₂ a baja temperatura para que se adsorba sobre la muestra a analizar. Midiendo la diferencia entre la cantidad de hidrógeno introducida y la que sale, se calcula el hidrógeno adsorbido. Esta adsorción se lleva a cabo únicamente sobre los átomos superficiales, así que conociendo la estequiometría de la adsorción (normalmente 1:1) y la masa de metal activo en la muestra, se puede calcular la superficie específica de metal, y su dispersión sobre el catalizador.

El experimento fue llevado a cabo en un aparato Micromeritics AUTOCHEM 2920 CRYOCOOLER II.

II.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica permite detectar la presencia de especies reducibles en el catalizador a la temperatura de reacción. 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. Cada pico a una temperatura determinada corresponde a una especie diferente.

El instrumento utilizado para este ensayo fue el mismo que en la quimisorción, un Micromeritics AUTOCHEM 2920 CRYOCOOLER II. El ensayo se compuso de dos partes. Un pretratamiento en Ar a 50 ml/min, a 110 °C con una rampa de 10 °C/min, mantenido durante 30 minutos, seguido del análisis, que consistía en un flujo de 50 ml/min de 10% H₂/Ar hasta 1050 °C con rampa de 10 ml/min mantenido durante 5 minutos.

II.6 Plasma de acoplamiento inductivo–Espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES)

La técnica conocida como ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) es una técnica analítica utilizada para medir trazas de metales. También es conocida como ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optic Emission Spectroscopy). En nuestro caso se utilizó para medir de manera exacta el contenido en níquel en los diferentes catalizadores. Puesto que esta técnica requiere que la muestra esté en disolución, un primer paso consistió en disolver una cantidad conocida de muestra en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico.

El equipo utilizado en esta técnica consta de dos partes. En primer lugar está la antorcha ICP, donde se crea el plasma a partir de argón, que es ionizado utilizando un intenso campo electromagnético. Este plasma consiste principalmente en una mezcla de cationes de Ar y electrones libres, a una temperatura muy elevada (unos 7000 °K). Aquí se inyectan las muestras atomizadas, donde son instantáneamente vaporizadas, y sus átomos resultan ionizados. Al sufrir esta ionización, cada elemento emite un espectro característico, que es detectado en el espectrómetro. Este espectrómetro es la segunda parte del aparato. En él se miden los espectros de emisión producidos por la muestra al ionizarse. Cada espectro es característico de una especie diferente, y su intensidad depende de la concentración de la especie.

El modelo utilizado fue un JY 2000 Ultrace.

Anexo III – Estudio económico de los monolitos Al/Ni y Al/Ru

Para realizar este estudio, se tomó de las páginas web de los distribuidores el coste de los diferentes reactivos utilizados. A partir de ese precio, y sabiendo la cantidad utilizada en cada caso, se calculó el coste de cada proceso:

Fabricación de los monolitos:

Precio de la cordierita: 26,47 €/kg

Cantidad de cordierita usada para fabricar un monolito: 6,03 g

Coste de la cordierita: $6,03 \times 26,47 \times 10^{-3} = 0,159$ €

Impregnación de alúmina:

Precio del plural: 0 € (la compañía la suministra gratis)

Precio de la urea: 12,2 €/500g

Acido Nitrico (65%): 19,2 €/L

Coste Urea: $6 \times 12,2 / 500 = 0,146$ €

Coste Acido Nítrico: $19,2 \times 1,21 \times 10^{-3} = 0,023$ €

Coste de preparación del sol-gel: $0,146 + 0,023 = 0,170$ €

Con esta cantidad de sol-gel se impregnan aproximadamente 8 monolitos:

Coste / monolito: 0,021 €

Impregnación de níquel:

Precio nitrato de níquel: 34,9 €/250 g

Precio nitrato de amonio: 26,8 €/500 g

Precio amoniaco: 13,8 €/L

Coste 250 ml disolución: $34,9 \times 7,41 / 250 + 26,8 \times 20 / 500 + 13,8 \times 10^{-3} = 2,12$ €

Con esta cantidad de disolución hay suficiente para impregnar 10 monolitos:

Coste/monolito: 0,212 €

Impregnación con rutenio:

Coste rutenio: 190 €/10 mg

Coste impregnar un monolito con rutenio: $190 \times 19,548 \times 1^{-4} = 0,371$ €

Coste total del monolito Al/Ni: $0,159 + 0,021 + 0,212 = 0,392$ €

Coste total del monolito Al/Ru: $0,159 + 0,021 + 0,371 = 0,551$ €

Sobrecoste del monolito de rutenio sobre el de níquel: $\frac{0,551 - 0,392}{0,392} \times 100 = 40,6\%$

Anexo IV – Revisión de Modelos Cinéticos

En este anexo se pretende hacer una breve revisión de los diferentes modelos cinéticos propuestos por los autores para explicar la descomposición de amoniaco. Los modelos propuesto varían dependiendo de la concentración de amoniaco, la temperatura o el catalizador utilizado.

Uno de los primeros autores en proponer un modelo cinético fue McCabe [18]. Este autor estudió la descomposición de amoniaco sobre hilos de níquel, en un intervalo de temperaturas entre 760 y 1430 K, con presiones parciales de amoniaco entre 133 y 5,4 Pa. Halló que la reacción seguía una cinética independiente de la concentración de amoniaco hasta una temperatura de 1000 K, convirtiéndose en una reacción de primer orden respecto al amoniaco a temperaturas superiores a 1300 K. También comprobó que la energía de activación variaba de un valor de 211 kJ/mol a bajas temperatura a menos de 25 kJ/mol a altas temperaturas. El autor propuso el siguiente mecanismo de reacción para explicar este comportamiento:

- (1) $\text{NH}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{ads})$
- (2) $\text{NH}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}_2(\text{ads})$
- (3) $\text{NH}_2(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}(\text{ads})$
- (4) $\text{NH}(\text{ads}) \rightarrow 2\text{N}(\text{ads})$
- (5) $2\text{N}(\text{ads}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$

Según este mecanismo, en un primer paso el amoniaco se adsorbía sobre el níquel, y tras varias etapas de deshidrogenación, se producía la desorción asociativa del nitrógeno. Según este mecanismo, y asumiendo que el nitrógeno es la única especie presente de manera apreciable en la superficie del níquel en las condiciones de reacción, el autor calcula la ecuación cinética general:

$$r = \frac{\frac{k_1 k_2 P_{\text{NH}_3}}{k_{-1} + k_2}}{1 + \frac{k_1 k_2 P_{\text{NH}_3}}{n_0 k_5 [k_{-1} + k_2]}}$$

Según el autor, a bajas temperaturas, la desorción del nitrógeno era la etapa limitante del proceso, y la velocidad de reacción se puede simplificar como:

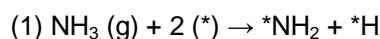
$$r_{NH_3} = n_0 \times k_5$$

siendo n_0 la densidad superficial de átomos (111), (110) y (100) del níquel, y k_5 la constante de velocidad de desorción del nitrógeno. Soportaba esta hipótesis con la energía de activación medida de 211 kJ/mol, consistente con la medida anteriormente para la desorción de amoniaco sobre cristales de níquel, entre 180 y 218 kJ/mol. A altas temperaturas, el autor sostiene que la adsorción del amoniaco sobre el níquel se convierte en la etapa controlante, pudiendo simplificarse la reacción como:

$$r_{NH_3} = k_1 \times P_{NH_3}$$

siendo k_1 la constante de velocidad de adsorción de amoniaco y P_{NH_3} su presión parcial.

Oyama estudió la descomposición de amoniaco sobre nitruro de vanadio [20], en el rango de temperaturas de 800-1100 K y variando la presión parcial de amoniaco entre 20,9 y 79,2 kPa. Sus resultados fueron parecidos a los obtenidos por McCabe, con una zona a baja temperatura donde la reacción era de orden cero, y otra zona a alta temperatura donde la reacción era de primer orden con respecto al amoniaco. Propuso un mecanismo en dos etapas significativas, la adsorción disociativa de amoniaco y la desorción asociativa de nitrógeno. La etapa determinante dependía de la temperatura de operación. La diferencia respecto al mecanismo propuesto por McCabe, radicaba en que la adsorción seguía un mecanismo de segundo orden, siendo una adsorción disociativa, mientras McCabe propuso que la adsorción de amoniaco y la ruptura del enlace NH₂-H tuviese lugar en dos etapas independientes.



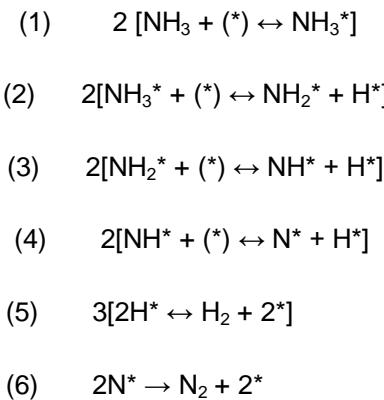
Según este mecanismo, a bajas temperaturas la desorción de amoniaco se ve dificultada, por lo que la etapa (2) es la etapa determinante y se observa una reacción de orden 0. Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de desorción de nitrógeno, y la etapa limitante pasa a ser la (1), observando una reacción de orden 1 respecto al amoniaco. Oyama también estudió la influencia de la presión parcial de hidrógeno y nitrógeno en la velocidad de reacción, obteniendo que para ambos compuestos el orden de reacción era 0.

Bradford et al. estudiaron la descomposición de amoniaco sobre rutenio impregnado en carbón de elevada área superficial [19]. Estudiaron el efecto de la presión parcial de amoniaco variando la presión parcial de amoniaco entre 1,3 y 12 kPa. También estudiaron el efecto de la presión parcial de hidrógeno, manteniendo una presión de amoniaco de 6 kPa y variando la presión de hidrógeno entre 9 y 48 kPa. El estudio se realizó en un rango de temperatura entre 625 y 715 K. Ajustaron los datos obtenidos a una ley potencial de la forma:

$$r = k * P_{NH_3}^\alpha P_{H_2}^\beta$$

y encontraron que α variaba entre 0,75 y 0,69 y β entre -2,0 y -1,6.

Para explicar estos resultados, desarrollaron el siguiente mecanismo, donde (*) representa un sitio activo libre en el catalizador y X^* la especie correspondiente adsorbida.



En este modelo, los pasos (2) y (6), correspondientes a la ruptura del enlace NH_2-H y a la desorción de nitrógeno son las etapas controlantes. La etapa (6) es irreversible, como en los modelos anteriores, mientras que la etapa (2) no es irreversible, ni está en quasi-equilibrio, si no que es reversible. Se considera que el intermedio de reacción más abundante (MARI) es el N^* , correspondiente a átomos de nitrógeno adsorbidos sobre los centros activos del catalizador. A partir de este modelo cinético, incluyendo la aproximación de estado estacionario para $[N^*]$, y que el $[N^*]$ es el MARI en la reacción, se puede derivar la siguiente expresión cinética:

$$r_{NH_3} = \frac{zLk_6}{4} \left(\frac{-2aP_{NH_3} - bP_{H_2}^{\frac{3}{2}} + \sqrt{4aP_{NH_3} + b^2P_{H_2}^3}}{\left(1 - aP_{NH_3} - bP_{H_2}^{\frac{3}{2}} \right)} \right)$$

donde:

$$a = \frac{k_2 K_1}{k_6} \text{ (presión}^{-1}) \quad b = \frac{k_{-2}}{K_3 K_4 K_5^{3/2} k_6} \text{ (presión}^{-3/2})$$

Este mecanismo de reacción si predice el efecto inhibidor por parte del hidrógeno observado por estos autores.

Chellappa et al. estudiaron la reacción de descomposición de amoniaco sobre un catalizador de Ni-Pt/Al₂O₃ [24]. Utilizaron una alimentación de amoniaco puro, variando la presión entre 0,96 y 2 bar y realizaron su estudio en el rango de temperaturas entre 793 y 963 K. Encontraron que en todo el rango de temperatura y presión estudiado, la reacción seguía una cinética de primer orden para el amoniaco, siendo independiente de la presión de hidrógeno, según la forma:

$$r = k_0 * e^{-E_a/RT} * P_{NH_3}$$

Concluyeron que bajo esas condiciones, la ruptura del enlace NH₂-H no era una etapa limitante en el proceso. Apuntaron que el efecto inhibidor exhibido por el hidrógeno en trabajos previos, podía ser dependiente de la temperatura y las presiones parciales de amoniaco e hidrógeno, siendo más intenso a bajas temperaturas y con presiones de hidrógeno elevas y bajas presiones de amoniaco. Mantienen que a temperaturas inferiores a 793 K el efecto inhibidor del hidrógeno puede ser importante. Obtuvieron una energía de activación elevada, del orden de 209 kJ/mol, superior a la obtenida en otros trabajos cuando la reacción era de primer orden.

Anexo V – Comparación con otros catalizadores de la literatura

En este anexo se compara el catalizador preparado en este Proyecto sobre un reactor estructurado con otros catalizadores utilizados anteriormente para la literatura en la descomposición de amoniaco. Como se ve en la sección 4.1 de la memoria, la curva de conversión varía con la concentración y el caudal introducidos, por lo que no resulta fácil establecer comparaciones. Se han dejado fuera de la comparación los catalizadores probados con corrientes de amoniaco diluidas, pues la conversión aumenta enormemente en estos casos.

| ID | Catalizador | Cantidad de Catalizador (mg) | Caudal (ml/min) | Área superficial del soporte (m ²) | Referencia |
|----|--|------------------------------|-----------------|--|---------------|
| 1 | 0.8 wt% Ru en N-CNT | 100 | 70 | - | [28] |
| 2 | 1 wt% Ni/Al microreactor | - | 92 | 25 | [50] |
| 3 | 65 wt% Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 100 | 50 | - | [22] |
| 4 | 10 wt% Ru/SiO ₂ | 100 | 50 | - | [22] |
| 5 | 3.5 wt% Ru-0.8 wt% K en Al microreactor | - | 145 | 2.4 | [51] |
| 6 | 15 wt% Ni/Al ₂ O ₃ soportado en monolito | 170 | 100 | 39.4 | Este Proyecto |

Tabla V.I Comparación con otros catalizadores sintetizados en la literatura

La tabla V.I muestra un resumen de los catalizadores utilizados en esta comparación, incluyéndose la composición del catalizador, la cantidad de catalizador utilizada, el caudal de amoniaco introducido y el área superficial del soporte utilizado.

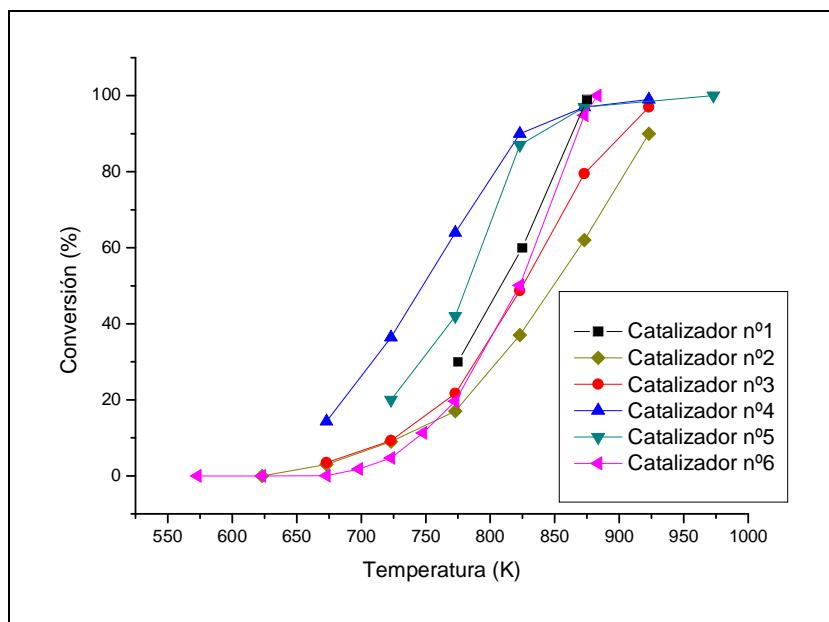


Fig. V.I Comparación con otros catalizadores sintetizados en la literatura

En la figura V.I se muestra una grafica comparativa con los perfiles de conversión de los diferentes catalizadores comparados. Se puede observar que nuestro catalizador (nº 6) alcanza una conversión comparable a la del catalizador nº1. Es probable que la mayor actividad intrínseca del rutenio se vea compensada con una mayor carga de níquel y una mejora en la transferencia de masa y energía debidas al monolito. Comparando nuestro catalizador con los catalizadores de níquel (nº2 y nº3), se observa un comportamiento parecido a bajas conversiones, mientras que en la zona de alta conversión, el monolito de Al/Ni sobrepasa a los otros dos. Respecto al nº2 (microreactor con 1% Ni), pudiera atribuirse esta diferencia a la mayor carga de níquel y mayor superficie específica del monolito respecto al microreactor con 1% Ni. Respecto al nº3 (lecho fijo 65% Ni/SiO₂/Al₂O₃), podría atribuirse la diferencia a la mejora en la transferencia de masa y energía. Los catalizadores que presentan un mejor comportamiento son el nº4 (lecho fijo 10% Ru/SiO₂) y el nº5 (microreactor 3,5% Ru), es decir, aquellos basados en rutenio, que se ha comprobado que tiene una mayor actividad intrínseca. Este efecto se observa especialmente a bajas conversiones, pues a altas conversiones disminuye la diferencia. En la zona de conversión del 97%, no se observan diferencias entre los tres catalizadores. Nuevamente, podría explicarse este comportamiento mediante la mejora de los fenómenos de transferencia de masa y energía, así como la mayor superficie específica del monolito comparado con el microreactor.