



Universidad de Zaragoza  
Centro Politécnico Superior



---

# **Catalizadores de rutenio soportado en monolitos recubiertos de alúmina o de nanofibras de carbono para la producción in-situ de H<sub>2</sub> por descomposición de NH<sub>3</sub>**

**Proyecto Fin de Carrera**

Ingeniería Química

Mayo 2011

**Autor:** Alba Bailo Fajarnés

**Director:** Dr. Enrique García-Bordejé. Dpto. de Procesos Químicos y

**Codirector:** Sabino Armenise Nanotecnología. Instituto de Carboquímica.

**Ponente:** Dr. Javier Herguido Huerta. Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del  
Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.

Agradecimientos:

Especial gratitud a Enrique García Bordejé por darme la posibilidad de realizar este proyecto, y por su dedicación al mismo. A Sabino Armenise por su supervisión y apoyo en laboratorio. Por último agradezco a mi familia, amigos y novio su apoyo a lo largo de estos años de carrera. Muchas gracias a todos.

# **Catalizadores de rutenio soportado en monolitos recubiertos de alúmina o de nanofibras de carbono para la producción in-situ de H<sub>2</sub> por descomposición de NH<sub>3</sub>**

El declive de las reservas mundiales de petróleo y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero, han llevado a las comunidades científicas del mundo a buscar una alternativa energética eficiente y económicamente viable. Entre todas las fuentes de energía que en la actualidad se investigan como posible sustituto de los combustibles fósiles, el hidrógeno, se presenta como un vector energético prometedor y alternativo para su uso en pilas de combustible. Su combustión genera solamente vapor agua, no obstante, existen ciertas limitaciones en cuanto a su almacenamiento. Una de las formas más seguras y económicas para su transporte es en forma de amoniaco (NH<sub>3</sub>). Contiene 17.7% peso de H<sub>2</sub> y la tecnología asociada a su producción, almacenamiento y transporte se encuentra plenamente desarrollada, lo cual lo sitúa como candidato ideal como “carrier” de H<sub>2</sub> para su uso en celdas de combustible.

El objetivo de este Proyecto es desarrollar un catalizador activo para la obtención de hidrógeno a partir de amoniaco. Durante este trabajo, se estudió la reacción de descomposición de amoniaco sobre catalizadores estructurados de rutenio, soportados en alúmina o en nanofibras de carbono. Se observó el efecto del precursor de rutenio en la actividad catalítica del mismo, así como el papel inhibidor del hidrógeno en la reacción de descomposición de amoniaco. Se comparó el efecto que tienen las diferentes configuraciones geométricas en el rendimiento de la reacción y por último se investigó el efecto de las nanofibras como soporte para el catalizado de rutenio.

El catalizador de rutenio sintetizado a partir del precursor “nitrosil” mostró mayor conversión que su análogo clorado, adicionalmente, se verificó que el hidrógeno inhibe la descomposición de amoniaco y que el uso de N-CNFs se sitúa como un soporte prometedor, incrementando la conversión del catalizador en más de un 10% de la mostrada con un soporte tradicional como alúmina.

# ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Contexto.....	4
1.2 Objetivos y Contenido.....	4
1.3 Antecedentes.....	5
1.3.1 Impacto medioambiental.....	5
1.3.2 El hidrógeno como alternativa energética respetuosa con el medio ambiente.....	6
1.3.2 Reacción de Descomposición del NH <sub>3</sub> .....	8
2 METODOLOGÍA.....	11
2.1 Preparación de los catalizadores.....	11
2.1.1 Catalizadores soportados en alúmina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	11
2.1.2 Catalizadores soportados en nanofibras de carbono (CNFs).....	13
2.1.3 Catalizadores de Ru/CNFs (Polvo).....	15
2.2 Ensayo de descomposición de amoníaco.....	16
2.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores.....	17
3 RESULTADOS.....	19
3.1 Catalizadores soportados en alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	19
3.1.1 Efecto de la temperatura de reducción.....	19
3.1.2 Técnicas fisicoquímicas de caracterización.....	20
3.2 Catalizadores soportados en alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	24
3.2.1 Efecto del precursor.....	25
3.2.2 Técnicas fisicoquímicas de caracterización.....	26
3.2.3 Test de estabilidad.....	29
3.2.4 Efecto de la concentración.....	31
3.2.5 Efecto inhibidor del hidrógeno.....	32

3.2.6 Influencia de la geometría del reactor.....	34
3.3 Catalizadores soportados en nanofibras de carbono.....	36
3.3.1 Efecto del soporte.....	36
4 CONCLUSIONES.....	44
5 BIBLIOGRAFÍA.....	46
6 ANEXOS.....	51
Anexo I-Técnicas de caracterización.....	51
Anexo II-Espectros XPS Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
Anexo III-Efecto de la concentración de níquel.....	56
Anexo IV-Espectros XPS Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
Anexo V-Modelos cinéticos.....	59
Anexo VI-Influencia de la dilución del lecho fijo.....	62
Anexo VII-Tratamientos térmicos.....	63

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Contexto

Este proyecto ha sido realizado en el Departamento de Procesos Químicos y Nanotecnología del Instituto de Carboquímica (CSIC) y financiado por el Proyecto del Plan Nacional (MAT 2008-02365) MICATNAN titulado “Desarrollo de microreactores catalíticos recubiertos de materiales carbonosos nanoestructurados para la generación in-situ de H<sub>2</sub> a partir de almacenamiento químico para alimentación de pilas de combustible”.

## 1.2 Objetivos y Contenido

El objetivo de este proyecto se basó en sintetizar catalizadores estructurados de rutenio activos para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de amoniaco. Este catalizador consistirá en la deposición de partículas nanométricas de rutenio en distintos soportes, alúmina, nanofibras de carbono (CNFs) entre otras. Adicionalmente se optimizó el estudio de catalizadores estructurados basados en níquel llevados a cabo en investigaciones previas. Para alcanzar dicho objetivo se fijaron diversos objetivos específicos:

- Estudiar el efecto de la temperatura de reducción en los catalizadores estructurados de níquel (continuación de investigaciones previas).
- Estudiar el efecto del precursor de rutenio en la reacción de descomposición catalítica de amoniaco.
- Caracterizar el catalizador de rutenio mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, XPS, TPR y TEM y determinar su estabilidad bajo prolongados periodos de reacción.
- Determinar el efecto de la concentración de amoniaco en la actividad catalítica y verificar el papel inhibidor del hidrógeno en la reacción de descomposición de amoniaco.
- Comparar el rendimiento que tienen las diferentes configuraciones geométricas del reactor en la actividad del catalizador de rutenio.

-Investigar el efecto que tiene el uso de materiales nanocarbonosos (CNFs) como soporte catalítico de rutenio en la reacción de descomposición de amoniaco.

La presente memoria se compone de los siguientes apartados: En la Introducción se describe el contexto en el que está enmarcado este proyecto. Los antecedentes en los que se apoya, el impacto medioambiental de los combustibles fósiles, el hidrógeno como fuente energética y el amoniaco como medio de almacenamiento del hidrógeno. A continuación en la Metodología, se describen los métodos de preparación de los catalizadores empleados, los sistemas experimentales utilizados, los ensayos realizados en laboratorio y una breve descripción de las técnicas de caracterización de los catalizadores. En el apartado de Resultados, se muestran los resultados obtenidos durante la investigación así como una discusión de los mismos. Finalmente se exponen las conclusiones del proyecto. La Memoria se acompaña de una serie de Anexos que amplían la información contenida en la Memoria facilitando su comprensión.

## 1.3 Antecedentes

### 1.3.1 Impacto Medioambiental

Hoy en día los combustibles fósiles suponen alrededor del 90% de la energía comercial empleada en el mundo, de ellos depende la mayor parte de la industria y el transporte en la actualidad [1]. Sin embargo, en las últimas décadas el uso masivo de los combustibles fósiles ha contribuido a la aceleración de problemas medioambientales, tales como el calentamiento global, el cual está asociado mayoritariamente al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero, la lluvia ácida, la contaminación del aire y del agua, entre otras [2].

La figura 1.1 muestra un histograma de la evolución de los principales gases de efecto invernadero en las últimas décadas. Se puede observar que el CO<sub>2</sub> es el principal gas de efecto invernadero el cual es mayoritariamente generado por la quema de combustibles fósiles y cuyas emisiones se han multiplicado por la acción humana en los últimos años [3].

Debido a esto y a que existen claros signos en la actualidad de que las fuentes de combustibles fósiles son limitadas, se ha centrado la atención en el desarrollo de nuevas

fuentes de energía alternativas, como pueden ser la nuclear, hidroeléctrica o las llamadas "fuentes de energía renovables" (eólica, solar, geotérmica y biomasa) [4].

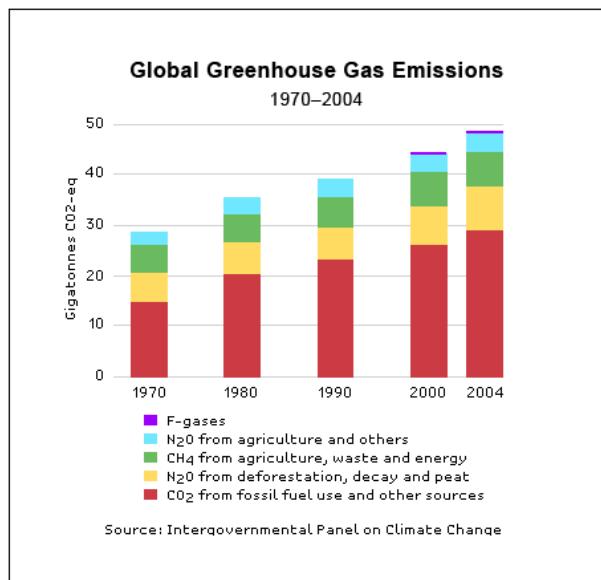


Fig.1.1 Evolución de los GEI durante las últimas décadas

### 1.3.2 El Hidrógeno como alternativa energética respetuosa con el medio ambiente

Entre las distintas fuentes de energía estudiadas como alternativa a los combustibles fósiles, el hidrógeno es el combustible más conveniente para mejorar la eficiencia energética y la conservación del medio ambiente [5]. La característica fundamental del hidrógeno es que no es en sí una fuente energética, sino un portador de energía como la electricidad [6]. Asimismo, el hidrógeno es un elemento ubicuo en la naturaleza y cuando se utiliza como fuente de energía se convierte en un combustible eterno, aunque éste no sea una fuente primaria de energía y tenga que obtenerse a partir de otras fuentes [7].

Una de las tecnologías desarrolladas más prometedora, son las pilas de combustible alimentadas por hidrógeno, en las que los únicos subproductos generados son vapor de agua y calor, lo que la convierte en una tecnología limpia, a diferencia de los motores de combustión en los cuales se producen emisiones de CO. Adicionalmente, esta tecnología es medioambientalmente menos agresiva y potencialmente más económica que las baterías y con ella se consigue una alta eficiencia en la generación de electricidad, con rendimientos en torno al 40% [6,8].

El hidrógeno puede producirse a partir de diversas fuentes de energía, actualmente la principal materia prima son los combustibles fósiles (reformado de vapor, reformado autotérmico, y oxidación parcial de gas natural u otros hidrocarburos) sin embargo, por razones económicas y medioambientales, se persiguen fuentes de energía alternativas para la producción de hidrógeno [9-11].

La obtención de hidrógeno a partir de la pirolisis o la gasificación de biomasa así como el reformado de biogás se podría considerar una fuente renovable de energía, sin embargo tienen lugar emisiones de gases de efecto invernadero durante el proceso y en el caso de la producción de hidrógeno in-situ como alimentación a pilas de combustible a partir de biogás, el CO, producto del proceso de reformado, actúa como veneno para el metal del ánodo de la celda de combustible [9,12].

Una alternativa medioambientalmente atractiva, abundante y limpia para la producción de hidrógeno es la descomposición del agua mediante electrólisis, termólisis o fotoelectrólisis, sin embargo estos métodos requieren un gran aporte de energía, aporte que podría ser cubierto mediante el uso de energía solar o eólica [9-11].

Por otro lado, el almacenamiento y el transporte del hidrógeno son importantes retos en el desarrollo de la economía del hidrógeno. El hidrógeno ocupa un volumen muy grande en condiciones normales, tiene baja densidad en estado gaseoso y bajo punto de ebullición por lo que el diseño de los dispositivos de almacenamiento es complicado [13]. El hidrógeno puede ser almacenado como gas comprimido en cilindros a alta presión, como líquido en tanques criogénicos adecuados o en estado sólido (hidruros complejos: alanatos, borohidruros, amidas.etc.) [14,15]. Otra posibilidad es el almacenamiento químico en forma de compuestos ricos en hidrógeno, como hidrocarburos de cadena corta, metano (25%wt H<sub>2</sub>), metanol (12%wt H<sub>2</sub>) [16] o etanol. Sin embargo, los procesos de obtención de hidrógeno a partir de estos compuestos dan lugar a la formación de CO, el cual envenena el ánodo de las pilas de combustible causando una degradación en el rendimiento del proceso. Así mismo otras impurezas como el CO<sub>2</sub> o el metanol sin reaccionar también podrían reaccionar con el catalizador del ánodo, envenenándolo [17]. La concentración máxima de CO para que el proceso sea viable está entre 10-20 ppm [18]. Por ello, son necesarios métodos físicos y químicos para llevar a cabo esta purificación, entre ellos se encuentra la metanación catalítica del

CO, oxidación catalítica preferencial, PSA (Pressure Swing Adsorption), sistemas de difusión de membranas a alta y baja temperatura o el uso de disolventes para la absorción de CO y CO<sub>2</sub> entre otros. Sin embargo estos métodos encarecen el proceso debido al complejo diseño de los sistemas utilizados para llevarlos a cabo y las condiciones requeridas, lo que hace inviable económicamente su aplicación para procesos a gran escala [17,19].

Por otro lado, el amoniaco se presenta como un medio prometedor para el almacenamiento de hidrógeno, tiene un alto contenido en hidrógeno (17%wt) y además la corriente del producto (hidrógeno /nitrógeno) está libre de CO y CO<sub>2</sub>. El amoniaco se encuentra en su forma líquida a temperatura ambiente a presiones moderadas (8 atm) por lo que su almacenamiento es sencillo. El amoniaco es producido de forma masiva en la industria química por lo que las cuestiones de seguridad relativas a su almacenamiento y manejo están bien establecidas. Aunque es considerado tóxico, su fuerte olor ayuda a la identificación de fugas incluso en concentraciones menores a 5 ppm, si se escapa a la atmósfera se disipa rápidamente ya que su densidad es menor que la del aire, tiene un reducido rango de inflamabilidad, generalmente es considerado no inflamable y no presenta riesgo de explosión durante el transporte y además se puede disolver en agua hasta niveles muy altos (30%v) lo cual ofrece ventajas adicionales para su almacenamiento y distribución [20-23].

### 1.3.3 Reacción de descomposición del NH<sub>3</sub>



El amoniaco es un compuesto de gran relevancia tecnológica, su síntesis es considerada uno de los desarrollos tecnológicos más importantes del siglo XX. Además de las aplicaciones tradicionales como compuesto básico para la producción de diversos productos químicos, recientemente el interés en la reacción de descomposición de NH<sub>3</sub> está relacionado con la tecnología de las pilas de combustible: el amoniaco es una fuente de hidrógeno libre de CO<sub>x</sub> [25,25]. Las primeras investigaciones se dirigieron al análisis de la reacción de descomposición de amoniaco a bajas concentraciones o lo que es lo mismo a bajas presiones parciales de NH<sub>3</sub>. Sólo recientemente se ha llevado a cabo un ensayo en condiciones reales de reacción [21]. En estos estudios, se ha llegado a la

conclusión de que la descomposición de amoniaco es una reacción de primer orden respecto al NH<sub>3</sub>, mientras que el hidrógeno tiene un efecto inhibidor que depende de la presión parcial del amoniaco y de la temperatura de reacción [21,26-29]. De acuerdo a Egawa et al. y a Vitvitskii et al, el efecto inhibidor del H<sub>2</sub> es consecuencia del equilibrio establecido entre los átomos de N adsorbidos, NH<sub>3</sub> en fase gas y H<sub>2</sub> en fase gas [26]. Dependiendo de las condiciones de reacción, se han propuesto varios mecanismos de reacción, donde la escisión del enlace N-H y la desorción asociativa de los átomos adsorbidos de N son las etapas limitantes siendo los átomos de N el intermediario de reacción más abundante [26,30]. Algunos de los mecanismos de reacción propuestos están plasmados en el Anexo V.

Entre los diferentes metales, aleaciones y compuestos con carácter de metal noble que han sido probados en la reacción de descomposición de NH<sub>3</sub>, el rutenio es el catalizador que muestra mayor actividad [26,31], también ha sido considerado el metal más activo en la catálisis de la reacción de síntesis del amoniaco. Además es un catalizador muy estable tanto para la reacción de descomposición como para la síntesis, ya que no forma nitruros de rutenio. Sin embargo, a pesar de ser el catalizador más activo, el níquel puede considerarse una alternativa atractiva desde el punto de vista económico, puesto que es un metal de bajo coste y su actividad sólo está por debajo de la del Ru, Ir, Rh. Investigaciones previas realizadas por el grupo de investigación del Instituto de Carboquímica demostraron que catalizadores estructurados de níquel soportados en monolitos cerámicos, presentaron excelentes resultados en la reacción de descomposición de amoniaco [32], así como también se demostró el efecto inhibidor que tiene el hidrógeno sobre dicho catalizador.

No obstante, también es conocido que la actividad del catalizador depende de la naturaleza y la estructura del material del soporte. Se ha demostrado que un buen soporte para la reacción de descomposición de NH<sub>3</sub>, debe poseer propiedades de conductividad térmica y electrónica, alta superficie específica para mejorar la dispersión y debe ser estable bajo las condiciones de reacción [33,34].

Algunas investigaciones han demostrado que los nanotubos de carbono (CNTs) y las nanofibras (CNFs) muestran una actividad mayor en catalizadores con Ru que el carbón activo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub> [26,31].

Las nanofibras de carbono son estructuras fibrosas de carbono conformadas por capas de grafeno apiladas, estas estructuras difieren de acuerdo a las condiciones de crecimiento (composición de la alimentación, temperatura y tiempo de reacción) y el metal utilizado como catalizador. En los últimos años, las nanofibras han recibido mayor atención debido a su potencial uso como soportes catalíticos debido a sus excelentes propiedades. (Pureza, alta superficie geométrica, buena conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica.etc) [35,36]. Las CNFs son materiales hidrofóbicos. La ausencia de grupos funcionales en la superficie externa de las CNFs puede restringir su aplicación, por lo tanto, la modificación de la superficie de estos materiales es actualmente un punto clave para la investigación [36].

La síntesis de nanofibras dopadas con nitrógeno N-CNFs, consiste en la inserción de átomos de nitrógeno en la red grafítica de las nanofibras lo que conduce a la formación de sitios de adsorción en la superficie de las CNFs, a la modificación de la estructura electrónica, a una mayor actividad catalítica y mayor conductividad. La dispersión de las partículas metálicas en la superficie de las nanofibras se debe a su interacción con los grupos funcionales que se encuentran en la superficie, por tanto la presencia del nitrógeno en los sitios de adsorción superficiales de las nanofibras hace que la distribución de los componentes activos sea más uniforme, lo que da lugar a una alta dispersión [35,37].

Así mismo es ampliamente conocido que la introducción de grupos que contienen oxígeno en la superficie de las CNFs, incrementa la hidrofilicidad de estas. Existen diversos tratamientos de oxidación para funcionalizar la superficie carbonosa de las nanofibras: la exposición a productos químicos gaseosos (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>) o líquidos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), oxidación electroquímica, tratamiento del plasma, bombardeo de iones, etc. [38]. La formación de estos grupos en la superficie aumenta las propiedades de humectabilidad de las CNFs, facilitando la dispersión de catalizadores y mejorando las propiedades de adsorción, en especial para los compuestos polares [36].

## **2 METODOLOGÍA**

### **2.1 Preparación de los catalizadores**

#### **2.1.1 Catalizadores soportados en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

La preparación de los catalizadores cerámicos constó de varias etapas. En primer lugar se cortaron los monolitos en piezas de 65 mm de longitud y 10 mm de diámetro a partir de un bloque de cordierita, (mineral formado por un silicato de magnesio y aluminio, de fórmula Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> \* nH<sub>2</sub>O). Los monolitos obtenidos fueron lijados para eliminar las rugosidades, finalmente se dejaron secando durante 24 h a 373 K.

Posteriormente se preparó un sol-gel de alúmina a partir de ácido nítrico 0.3M, pseudo bohemita (PURAL) y urea en una proporción 5:2:1. La solución se dejó en agitación a 100 rpm durante 24 h y tras esto los monolitos fueron sumergidos en la solución varias veces, hasta asegurar la ausencia de burbujas en el interior de los canales. En seguida, el exceso de solución de los canales fue removido mediante aire a presión, para evitar conglomerados de alúmina en el interior de los canales que pudieran obstruir los mismos. A continuación los monolitos se dejaron secar durante 24 h rotando sobre su propio eje a 1 rpm y finalmente fueron calcinados a 873 K con una rampa de 1 K/min durante 2 h introduciendo un flujo de aire de 100 ml/min.

La deposición de la fase activa níquel o rutenio se realizó mediante adsorción electrostática. La principal consideración de este método es que los grupos hidroxilo de la superficie del soporte se pueden protonar o desprotonar de acuerdo al pH de la solución de impregnación. El pH al cual los grupos hidroxilo presentan carga formal cero se denomina punto de carga cero PZC. A un pH<PZC los grupos hidroxilo se protonan, es decir se cargan positivamente, por tanto la superficie adsorberá iones aniónicos de complejos metálicos. Si el pH>PZC, los grupos hidroxilo se desprotonan, se cargan negativamente, así que los cationes se adsorben fuertemente a la superficie electrostáticamente [39,40,41]. Existe un pH en el que la fuerza electrostática de adsorción es máxima. Algunos estudios realizados sobre este método de impregnación entre el níquel y la alúmina, señalan que la máxima adsorción del níquel se produce a pH 6.5-8.5, es decir valores de pH cercanos al punto isoeléctrico de la alúmina (pH=7.2) [42].

Para la deposición de níquel, se prepararon 250 ml de una disolución de níquel 0.1 M a partir de 20 g de nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), 7.41 g de nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \*6H<sub>2</sub>O) y 1 ml de NH<sub>3</sub> (25%). Se sumergieron los monolitos en la disolución y se mantuvieron en agitación durante 24 h en el dispositivo que muestra la figura 2.1, luego se lavaron en agua destilada durante 30 minutos a 900 rpm para eliminar el níquel que no había sido absorbido, el exceso de agua se eliminó con aire a presión y se dejaron secar durante 24 h girando sobre su propio eje. Tras esto se calcinaron en 100 ml de N<sub>2</sub> a 873 K con una rampa de 1 K/min durante 2 h (Se calcinaron en atmósfera inerte para evitar la formación de óxidos de níquel).

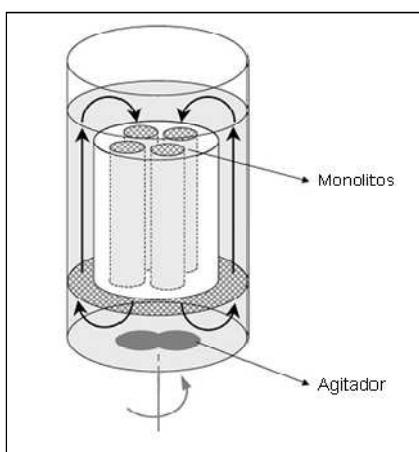


Fig. 2.1 Dispositivo para la adsorción del Ni

El catalizador de rutenio también se preparó mediante adsorción electrostática. Para ello, se disolvió en 8 ml de H<sub>2</sub>O la cantidad necesaria de nitrosil nitrato de rutenio Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o tricloruro de rutenio RuCl<sub>3</sub> para obtener un 3% y un 5% de rutenio en masa respectivamente sobre la alúmina. El monolito impregnado en alúmina se sumergió en la solución de rutenio (en un vial) y se mantuvo en constante rotación sobre su propio eje durante 24 h para asegurar que la disolución circulara a través de los canales. Posteriormente se sopló con aire a presión y se dejó secar durante 24 h a temperatura ambiente. Finalmente se calcinó en las mismas condiciones reportadas anteriormente para el níquel.

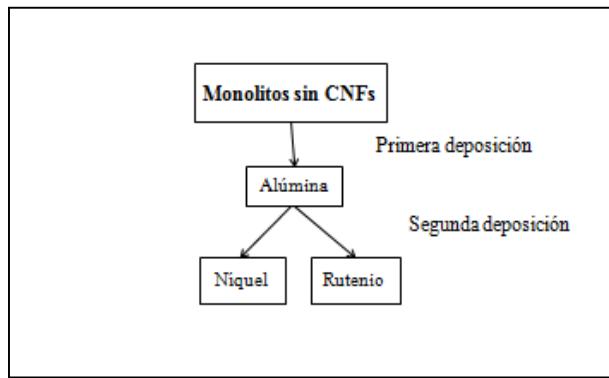


Fig. 2.2 Esquema del proceso de preparación

A lo largo de todo el proceso, se pesaron los monolitos después de cada etapa, para determinar el porcentaje de alúmina, níquel y rutenio incorporado, además la concentración de rutenio y níquel también se determinó mediante ICP.

### 2.1.2 Catalizadores soportados en nanofibras de carbono (CNFs)

La síntesis de los monolitos con nanofibras de carbono sin dopar (CNFs) y los monolitos dopados con nitrógeno (N-CNFs) se realizó mediante la descomposición de las mezclas de etano/hidrógeno y etano/amoníaco respectivamente sobre catalizadores estructurados de  $Ni/Al_2O_3$  cuya síntesis se explica en el apartado 2.1.1.

Inicialmente se colocó el monolito de  $Ni/Al_2O_3$  en un reactor tubular de cuarzo de 12 mm diámetro interno, en el interior de un horno horizontal en la zona de temperatura constante. Para evitar bypass se ajustó el monolito a las paredes del reactor con una cinta cerámica resistente a altas temperaturas. La temperatura se midió mediante un termopar acoplado a un controlador automático de temperatura (Eurotherm 3216) y el caudal de los gases se reguló mediante caudalímetros digitales (Bronkhors). La figura 2.3 muestra un esquema del sistema utilizado.

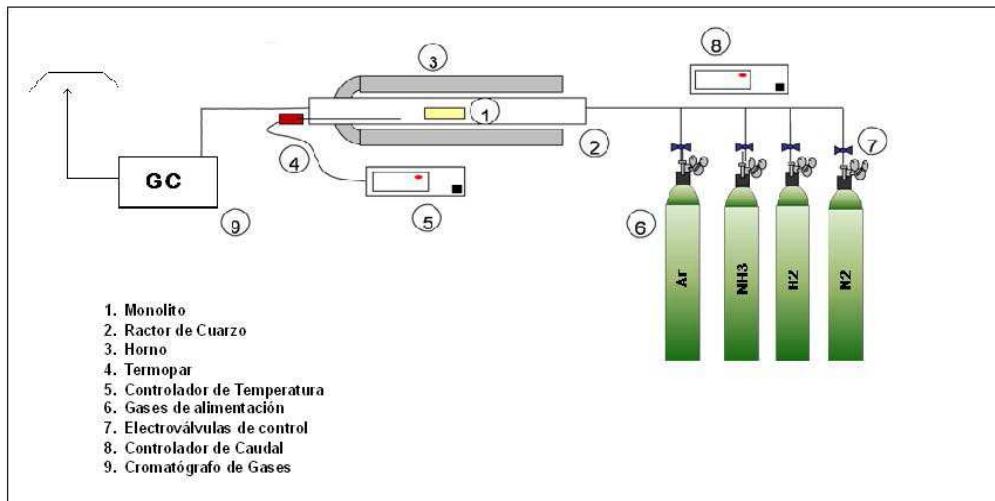


Fig.2.3 Esquema del sistema de síntesis de nanofibras de carbono

El proceso experimental de la síntesis de CNFs consistió en un primer calentamiento hasta 823 K con una rampa de 10 K/min introduciendo un flujo de 100 ml/min de  $\text{N}_2$ . En ese momento se llevó a cabo una reducción durante 1h en 100 ml/min de  $\text{H}_2:\text{N}_2$  50:50. Posteriormente, se realizó otro calentamiento hasta 873 K en las mismas condiciones que el primero y finalmente al alcanzar esa temperatura se introdujo un caudal de 100 ml/min de  $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2$  50:50 y se mantuvo durante 3h.

Una parte de estos monolitos fueron funcionalizados en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para ello se sumergieron los monolitos en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y se mantuvieron en agitación durante 20 h en el dispositivo que se observa en la figura 2.1. Tras este tiempo, los monolitos se lavaron sucesivamente con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro.

En el caso de la síntesis de N-CNFs el procedimiento es similar al de CNFs, sin embargo en la última etapa a 873 K se alimentaron 100 ml/min de  $\text{C}_2\text{H}_6:\text{NH}_3$  en diferentes proporciones dependiendo del experimento y se mantuvo durante 3h. La figura 2.4 muestra un esquema de la preparación de los monolitos con nanofibras.

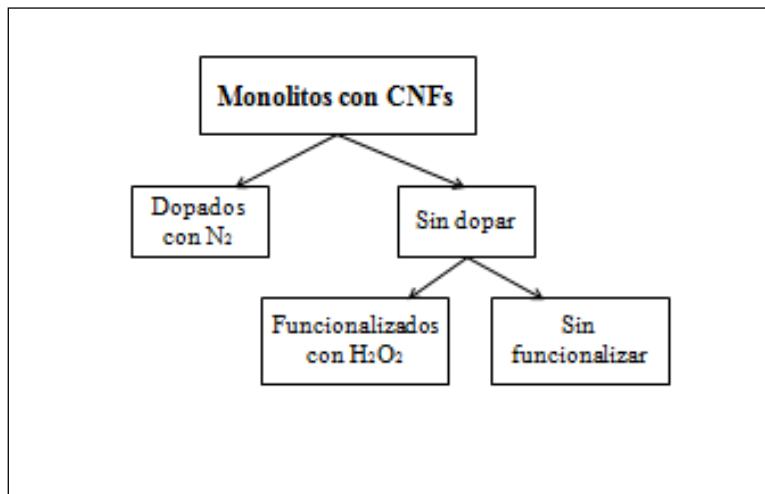


Figura 2.4 Esquema del proceso de preparación de los monolitos con nanofibras de carbono

### 2.1.3 Catalizadores de Ru/CNF (Polvo)

Los catalizadores estructurados con CNFs sintetizados anteriormente se trituraron en un mortero y se tamizaron a un tamaño de partícula de 200  $\mu\text{m}$ , se pesó 400 mg de cada uno de ellos, se depositó rutenio mediante impregnación incipiente usando etanol como disolvente debido al carácter hidrofóbico de las CNFs y dejándose secar a temperatura ambiente. El método de impregnación incipiente es una sencilla técnica en la que generalmente el precursor del metal se disuelve en una solución acuosa u orgánica, la cual es agregada al soporte en un volumen igual al del volumen de poro del soporte. El polvo resultante se calcinó en inerte a 473K durante 2h con una rampa de 1K/min para eliminar los componentes volátiles de la solución y así depositar el metal en la superficie del catalizador.

## 2.2 Ensayo de descomposición de amoníaco

Este experimento se realizó para determinar y comparar el rendimiento de los distintos catalizadores preparados. Este ensayo se llevó a cabo en catalizadores estructurados para los cuales se utilizó el sistema que se mostró en la figura 2.3 y en catalizadores en polvo para simular lecho fijo en cuyo caso el sistema utilizado fue el mismo que en el caso anterior salvo que en este el reactor medía 3mm de diámetro y se colocó en posición vertical como muestra la figura 2.5. El procedimiento experimental se basó en un primer calentamiento hasta 773 K con un flujo de N<sub>2</sub> 100 ml/min y una velocidad de 10 K/min. A continuación se llevó a cabo una reducción a distintas temperaturas dependiendo del experimento en 100ml/min de N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 50:50 10 K/min durante 30 min. Posteriormente se calentó o se enfrió dependiendo del experimento hasta 973 K con un caudal de 100 ml/min de N<sub>2</sub> a 10 K/min. Finalmente a 973 K se introdujo la mezcla de reacción pertinente en cada experimento y se realizó un barrido descendente de temperatura hasta que la conversión fuese cero. La conversión se calculó midiendo la concentración a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases de acuerdo a la siguiente fórmula:

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

Dónde

X<sub>s</sub>: Conversión de NH<sub>3</sub>

C<sub>o</sub>: Concentración de NH<sub>3</sub> a la entrada al reactor

C<sub>s</sub>: Concentración de NH<sub>3</sub> a la salida del reactor

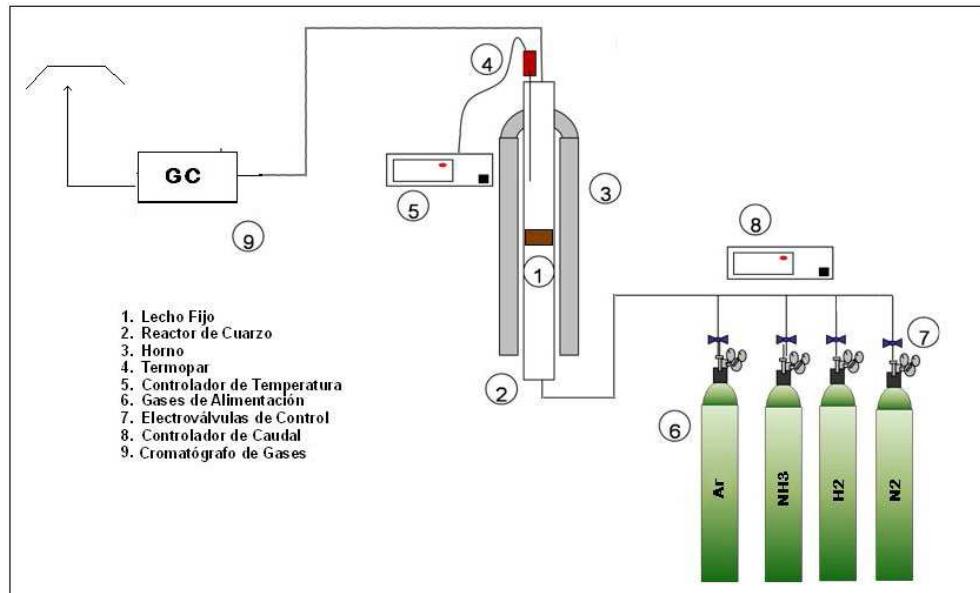


Fig.2.5 Esquema del sistema de descomposición de amoníaco para muestras en lecho fijo

### 2.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores

En este apartado se describen brevemente las técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores, en el Anexo I se explicarán cada una de ellas detalladamente.

#### Reducción a temperatura programada (TPR)

Permite detectar y cuantificar la presencia de especies reducibles en el catalizador así como la temperatura a la cual se reducen. Para ello se introduce un determinado de caudal de hidrógeno y se realiza una rampa de calentamiento y se mide el consumo de hidrógeno mediante un detector TCD.

#### Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se trata de una técnica superficial, por lo que la preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Permite identificar las especies de la muestra que se encuentran en la superficie así como su estado de oxidación y correspondiente composición atómica superficial

**Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Esta técnica se emplea para obtener imágenes de alta resolución de los rasgos topográficos superficiales de los catalizadores. Se basa en la interacción de un haz fino, intenso y estable de electrones con la muestra que se quiere estudiar.

**Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Al igual que SEM es una técnica que proporciona imágenes de alta resolución aunque en este caso se obtiene información sobre las características primarias estructurales de la muestra, en este caso el haz de electrones es de mayor potencia que el empleado en SEM, adicionalmente una característica importante es que la muestra ha de ser muy fina, por lo cual la su preparación es un aspecto importante a tomar en cuenta al emplear esta técnica.

**Análisis termogravimétrico (TGA)**

En el análisis termogravimétrico, consiste en registrar las variaciones de la masa de la muestra en función del tiempo o de la temperatura, bajo una atmósfera controlada. Nos proporciona información acerca de la estabilidad de la muestra. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización.

**Espectroscopía óptica por plasma acoplado inductivamente ICP-OES**

Es una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones que constituyen la muestra. Esta técnica permite obtener la concentración de determinados elementos presentes en la muestra.

## 3 RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados de descomposición catalítica de amoníaco, llevada a cabo sobre los diversos catalizadores sintetizados. En estos ensayos, se determinó el efecto que tiene en la actividad catalítica el soporte, entre los que se destaca la alúmina, las nanofibras de carbono así como el efecto de la funcionalización de estas. En todos los experimentos realizados, a no ser que se indique lo contrario se empleó un caudal de 100 ml/min de  $\text{NH}_3$  100%.

### 3.1 Catalizadores soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

En este primer apartado, se completó el trabajo realizado anteriormente por el grupo de investigación del Instituto de Carboquímica, dedicado al estudio de la reacción de descomposición de amoníaco sobre monolitos de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  cuya síntesis se explicó en el apartado 2.1.1 de la metodología.

#### 3.1.1 Efecto de la temperatura de reducción

En este experimento se profundizó en el efecto que tiene la temperatura de reducción en la actividad de los mismos. Las temperaturas de reducción tomadas en el ensayo de descomposición de  $\text{NH}_3$  100% fueron 773, 1073 y 1173 K.

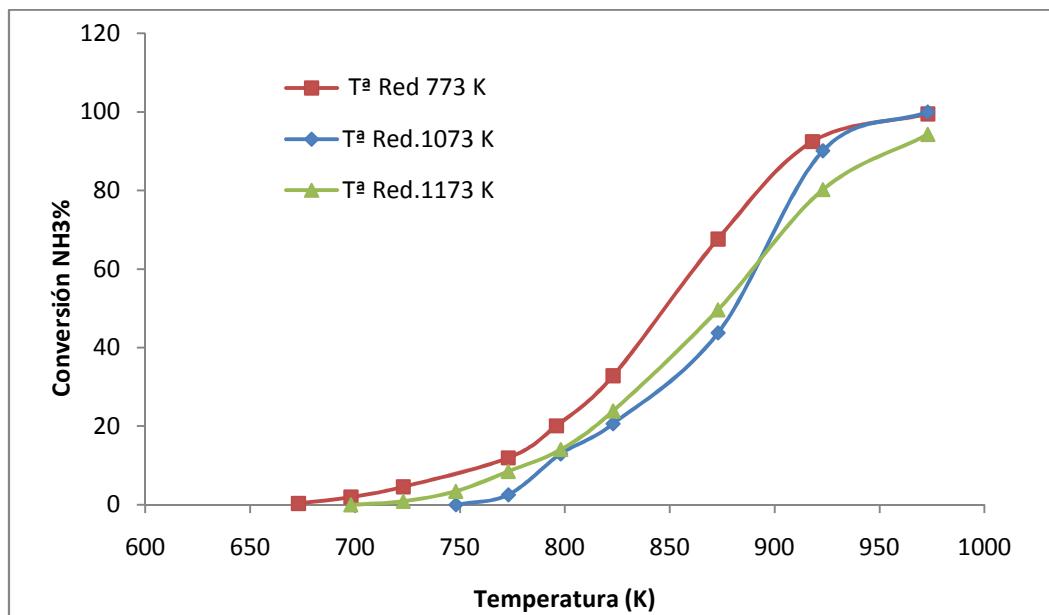


Fig.3.1 Efecto de la temperatura de reducción sobre la conversión

En la figura 3.1 se observa en líneas generales que al aumentar la temperatura de reducción, la conversión disminuye. Trabajos previos sobre el efecto de la temperatura de reducción en la reacción de descomposición de amoniaco han demostrado que las altas temperaturas de reducción dan lugar a catalizadores con gran SMSI (Strong Metal Support Interaction) efecto que produce la supresión en la capacidad de quimisorción así como una reducción de la actividad catalítica. El efecto de SMSI tiene gran influencia en reacciones sensibles a la estructura y un efecto menor en las reacciones insensibles a la estructura [43-46]. La reacción de descomposición de amoniaco es generalmente considerada una reacción sensible a la estructura y por tanto un aumento en la temperatura de reducción produce una supresión en la actividad. También se observa que cuanto menor es la temperatura de reducción, la conversión parte de temperaturas menores. Esto está asociado al efecto de sinterización. Al disminuir la temperatura, la sinterización es menor, las partículas son más pequeñas están más dispersas y por tanto son más activas [46].

### 3.1.2 Técnicas fisicoquímicas de caracterización

A continuación se muestran los resultados obtenidos de algunas técnicas de caracterización empleadas para determinar el efecto de la temperatura de reducción en los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Reducción a temperatura programada TPR

Todos los perfiles de TPR de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están recogidos en la figura 3.2. En todas las muestras aparece en un pico bien definido, centrado en 470 K que es característico de especies de NiO fácilmente reducibles, producto de una oxidación superficial de las partículas de Ni al ser expuestas al ambiente. En la figura 3.2 A se observa un pico adicional de menor intensidad centrado en 1000 K, el cual en un primer instante fue atribuido a aluminatos de níquel [47,48]. No obstante, al aumentar la temperatura de reducción (figura 3.2 B y C) este pico desaparece y en la figura 3.2 C se observa la aparición de un nuevo pico a 600 K. Por lo cual se puede concluir que el pico que aparecía en la figura 3.2 A a 1000K no se debe a la presencia de aluminatos de níquel sino que se debe a partículas de níquel con una interacción fuerte con el soporte

que al aumentar la T<sup>a</sup> de reducción sinterizan y por tanto se reducen a menor temperatura [49].

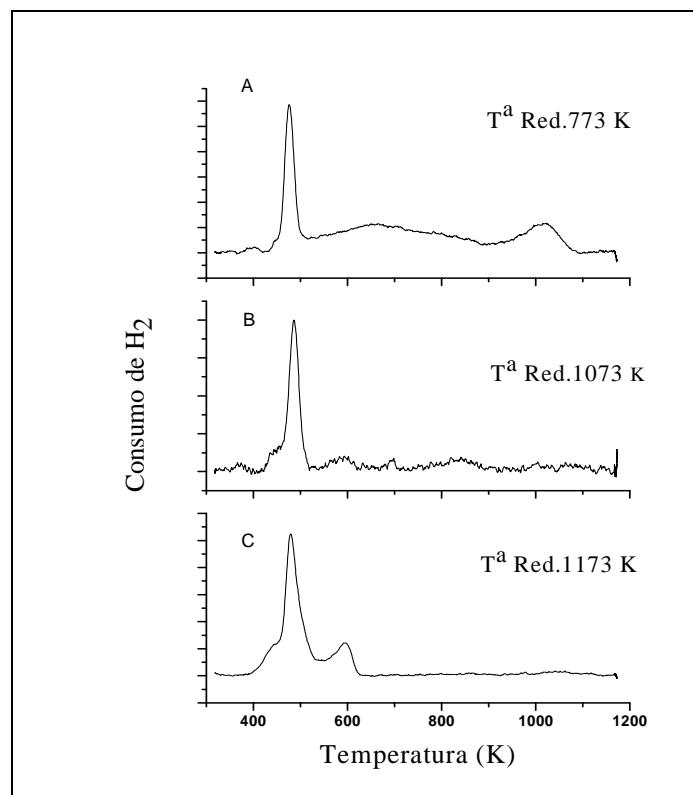


Fig.3.2 Perfiles TPR monolitos sometidos a distintas T<sup>a</sup> reducción

#### Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante XPS. El rango de la energía de enlace que contiene las líneas de emisión de Ni 2p<sub>1/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub> está comprendido entre 850-885 eV aproximadamente. La deconvolución de los espectros de níquel por XPS, fueron realizados tomando las siguientes consideraciones: En todos los catalizadores las líneas de emisión de Ni 2p<sub>1/2</sub> se encuentran a una energía de enlace 18 eV mayor que las de Ni 2p<sub>3/2</sub> y su área es la mitad del área de Ni 2p<sub>3/2</sub>. Además tanto en el caso de Ni 2p<sub>1/2</sub> como en Ni 2p<sub>3/2</sub> el shake-up está a una energía de enlace 5.7-5.3 eV mayor.

Todos los espectros fueron corregidos con la señal del carbono 1s a 284,6 eV y corroborados con la señal del aluminio 2p a 74 eV.

En la figura 3.3 se muestra el espectro del Ni 2p. De acuerdo a la literatura los picos 852,7-852,9 y 854,4-855,7 eV corresponden a níquel metálico y a  $\text{Ni}^{2+}$  respectivamente. El shake-up que aparece alrededor de 862 eV está asociado a las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  [50,51]. Además, así como se concluyó en el análisis de TPR, en este caso también se confirma la ausencia superficial de aluminatos de níquel. Ya que si existieran, se debería observar un pico en el nivel del Ni 2p así como en los niveles del oxígeno y del aluminio correspondiente a las interacciones propias de los aluminatos de níquel. En el Anexo II se recogen los espectros de del O 1s y Al 2p.

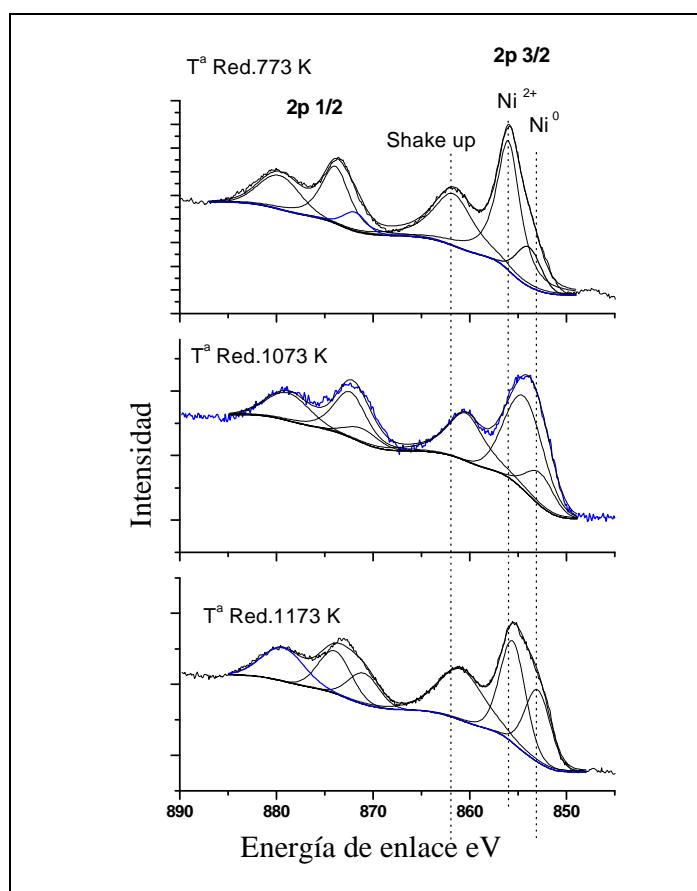


Fig.3.3 Espectro de XPS del Ni 2p

Adicionalmente en la Tabla 3.1 se detallan los resultados obtenidos mediante TPR y XPS. De acuerdo a los resultados obtenidos por TPR, se observa que la cantidad de níquel metálico respecto al níquel total aumenta al incrementar la temperatura de reducción como parece lógico y por consiguiente el efecto contrario tiene lugar en el caso de la relación del oxígeno con respecto al níquel total. Además se obtiene que O/Ni

total < 100% por lo que podemos descartar la presencia de Ni (OH)<sub>2</sub> y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por lo tanto corroborar los resultados obtenidos mediante XPS que determinaban la presencia de NiO superficial [48].

La composición superficial de los catalizadores se calculó a partir de los espectros obtenidos mediante XPS. Al aumentar la temperatura de reducción en los distintos catalizadores, disminuye %Ni, este efecto está relacionado con la sinterización de las partículas de níquel [51].

Catalizador	TPR		XPS		
	Ni <sup>0</sup> /Ni total	O/Ni total	%Ni	%O	%Al
Red.773 K	28.61	71.39	4.8	55.16	40.04
Red.1073 K	44.52	55.48	3.646	50.86	45.5
Red.1173 K	45.19	54.81	2.096	50.32	47.59

Tabla 3.1 Resultados de XPS y TPR

Para finalizar el estudio de catalizadores de níquel soportados en alúmina, se llevó a cabo un ensayo en el que se investigó el efecto de la concentración de níquel en la actividad del catalizador. Estos resultados se encuentran en el Anexo III.

### 3.2 Catalizadores soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Prácticamente la mayoría de los autores coinciden en que el rutenio es el catalizador más activo para la reacción de descomposición de amoniaco en comparación con la actividad que muestran otros metales [29,31]. Por consiguiente, en este apartado se comparó el rendimiento del monolito impregnado con rutenio con el impregnado con níquel.

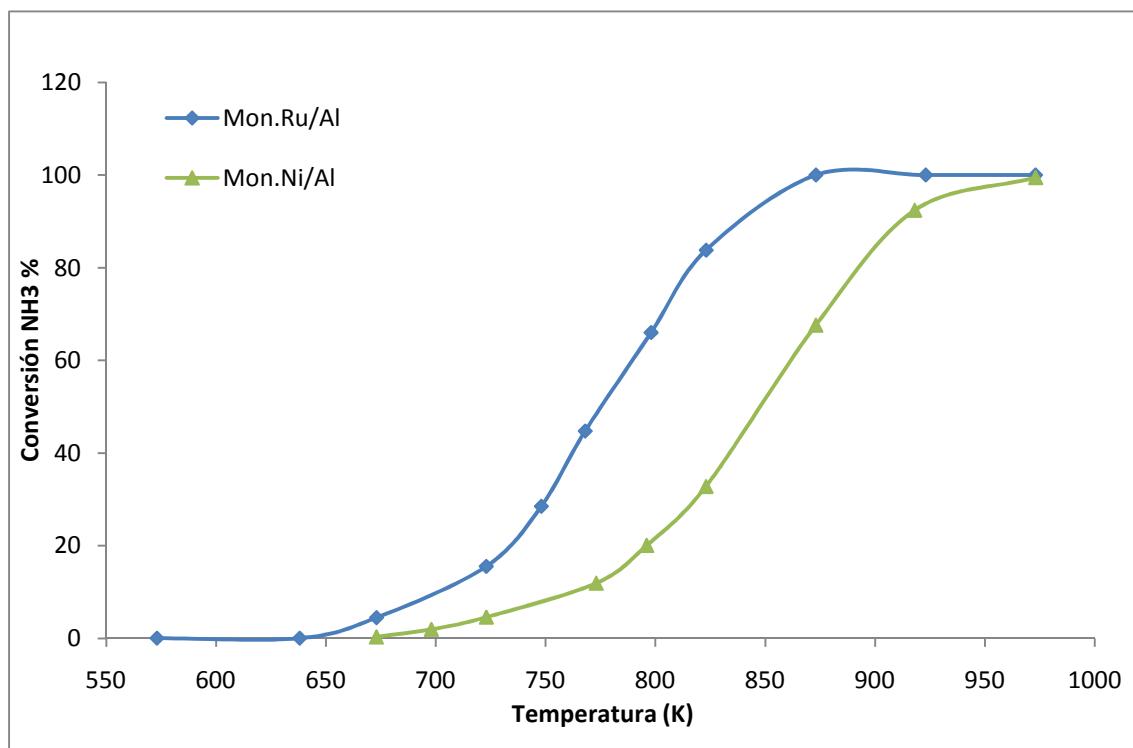


Fig.3.4 Comparación de los catalizadores Al/Ni y Al/Ru

En la figura 3.4 se observa que el rendimiento del catalizador de rutenio sintetizado a partir de  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  es mucho mayor que el del catalizador de níquel. A pesar de que la cantidad de níquel depositada en alúmina (15%) es mucho mayor que la de rutenio, (determinada por ICP-AES, 2,64%) la conversión a altas temperaturas aumenta en torno a un 40% en el catalizador de rutenio. Por lo tanto la actividad intrínseca del rutenio es significativamente mayor que la del níquel.

### 3.2.1 Efecto del precursor

Es bien conocido que la naturaleza del precursor del metal activo tiene gran influencia en las propiedades fisicoquímicas y en la actividad del catalizador [29,52]. Por tanto se comparó el catalizador de rutenio sintetizado a partir de nitrosil nitrato de rutenio  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , con otro preparado a partir de tricloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3$  de la misma forma que el anterior salvo que en este caso se disolvió en 8 ml de HCl la cantidad de Ru necesaria para conseguir un 5% en masa sobre la alúmina. Desafortunadamente no fue posible realizar el ensayo ICP-AES a esta última muestra, por lo que se desconoce la concentración real de rutenio depositado.

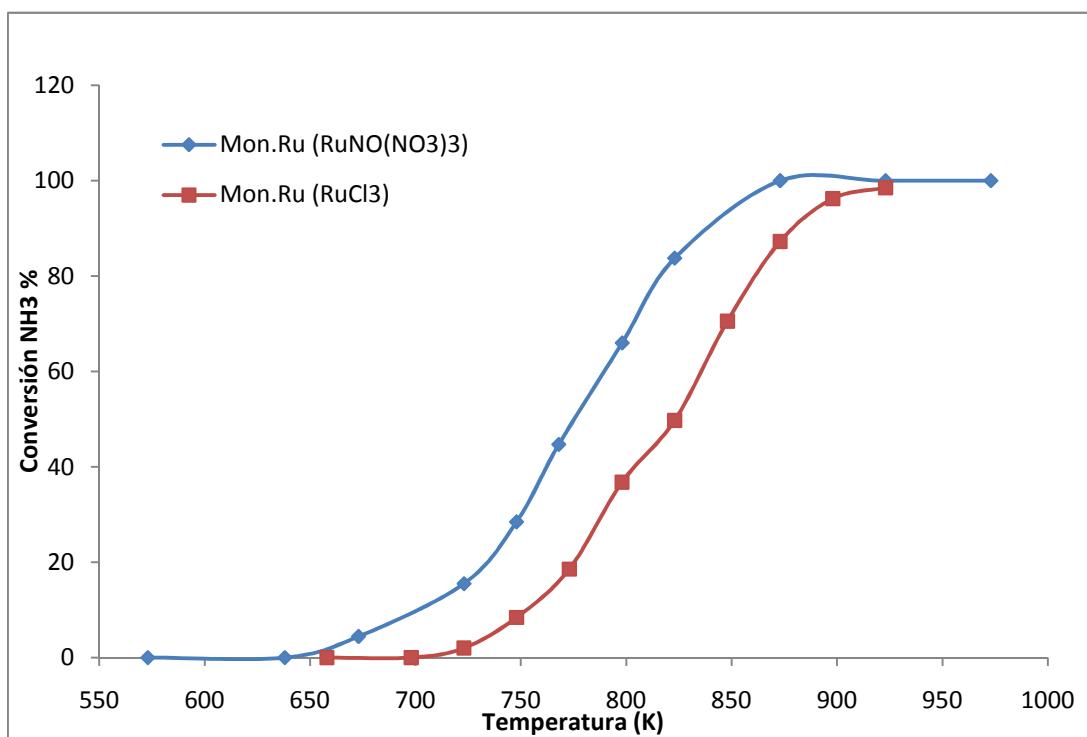


Fig.3.5 Comparación de los catalizadores Ru con diferente precursor

En la figura 3.5 se presentan los resultados de conversión de ambos catalizadores. Se puede comprobar que la actividad del catalizador preparado a partir de  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  es mayor que la del que se sintetizó a partir del precursor de  $\text{RuCl}_3$ . Aunque la concentración real de rutenio depositada en este último es desconocida, se puede suponer que se aproximará al 5% de rutenio nominal, contenido mayor que el depositado en el catalizador de nitrosilnitrato (que es 2.64%). A pesar de tener mayor concentración de rutenio presenta una actividad menor, este hecho, podría estar

relacionado con el efecto negativo que ha mostrado tener el cloro al ser utilizado como precursor catalítico [26]. Generalmente los compuestos que contienen cloro son raramente utilizados, ya que la presencia de cloro en el catalizador de Ru reduce su actividad catalítica de forma significativa incluso tras periodos de reducción a altas temperaturas. Se han reportado diversos estudios acerca del efecto del cloro en la descomposición de amoniaco en catalizadores como rutenio o hierro [53]. La alta electronegatividad del cloro puede retirar densidad electrónica de los átomos de rutenio, afectando o inhibiendo la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno. Una opinión algo diferente sobre este tema, es que el cloro actúa como un promotor de la adsorción de hidrógeno (cerca de seis sitios de adsorción para el hidrógeno son creados por un átomo de cloro), por lo tanto, restringe los sitios de activación N<sub>2</sub> [53,54,55].

### 3.2.2 Técnicas fisicoquímicas de caracterización

#### Reducción a temperatura programada TPR

En la figura 3.6 se exponen los perfiles de TPR del monolito de Ru/Al antes de reacción, llamado "fresco" y el monolito de Ru/Al tras haber sido usado en un experimento de descomposición de amoniaco. Tanto en la muestra fresca como en la tras reacción presentan un comportamiento prácticamente similar, con un hombro claramente definido entre 500-900 K asociado a la reducción de especies oxidadas de rutenio que interaccionan fuertemente con la alúmina [56]. En el monolito fresco se observa un pico de gran intensidad entorno a los 420 K asociado por algunos autores a partículas grandes de RuO<sub>2</sub> [56,57]. Sin embargo, en el monolito tras reacción este pico se desplaza a temperaturas menores y presenta una menor intensidad, este pico se encuentra a 373K y se asigna a la reducción de partículas RuO<sub>x</sub> bien dispersas en la superficie , principalmente RuO<sub>2</sub> [56].

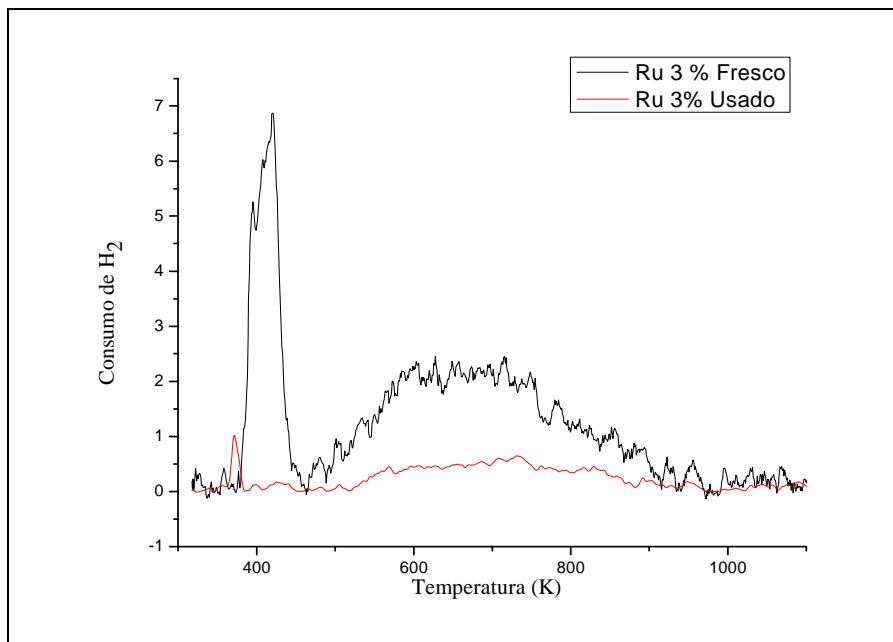


Fig.3.6 Perfiles TPR de monolito "fresco" y después de reacción.

#### Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El espectro de fotoemisión más intenso del Ru se localiza en el orbital 3d, cuyas líneas de emisión están comprendidas entre 290-275 eV, sin embargo, en este rango también se encuentra el espectro de emisión del C 1s 284,6 eV. Por esta razón, los espectros se corrigieron tomando como referencia el espectro del Al 2p que se obtiene en torno a 74 eV. En los espectros de ambos monolitos, las líneas de emisión de Ru 3d<sub>3/2</sub> se encuentran a una energía de enlace 4.2 eV mayor que las de Ru 3d<sub>5/2</sub> y su área es 2/3 del área de Ru 3d<sub>3/2</sub>.

En la figura 3.7 se puede observar que ambas muestras exhiben un pico a 280,6 eV, el cual puede ser atribuido a especies de rutenio con estado de oxidación +4 ( $\text{RuO}_2$ ) [58]. En el caso del monolito tras reacción que está más reducido, el pico que se encuentra a una energía de enlace de 279,5 eV se puede asociar a la presencia de rutenio metálico [58,59]. Un último pico en 282,19 eV aparece en el monolito fresco, de acuerdo a la literatura, está asociado a especies de rutenio con estado de oxidación +6 ( $\text{RuO}_3$ ) [58]. (Para mayor detalle puede consultar los espectros O1s y Al 2p, recogidos en el Anexo IV).

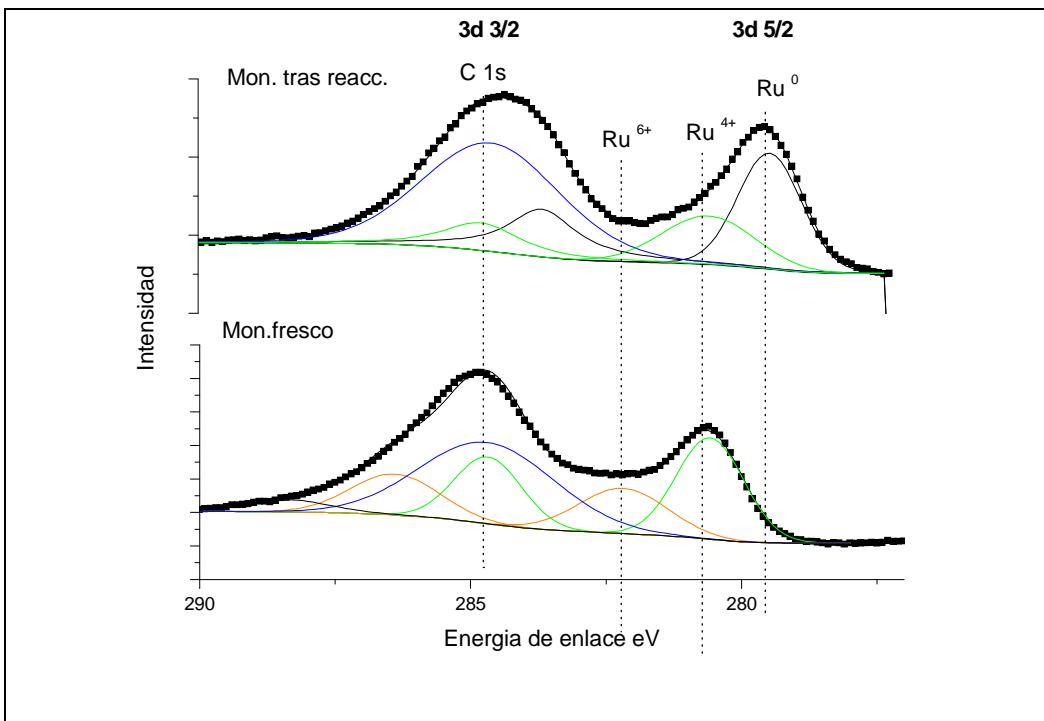


Fig.3.7 Espectro de XPS de Ru 3d de monolito "fresco" y después de reacción

#### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizó un análisis por TEM de una muestra de monolito de Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tras reacción con el objeto de determinar el tamaño y distribución de las partículas de rutenio en los catalizadores preparados.

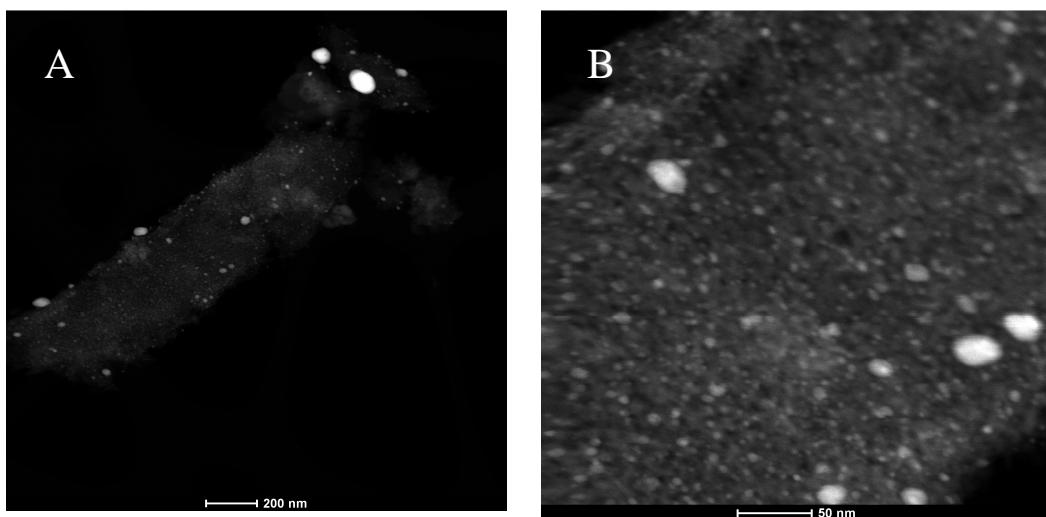


Fig.3.8 Imágenes TEM de un monolito Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

La figura 3.8 se muestran imágenes a diferentes magnificaciones del catalizador estructurado de rutenio. La imagen (B) muestra un detalle de la imagen (A), en ella se puede observar pequeños puntos “spots” brillantes relacionados con las partículas de rutenio (comprobados por EDX-Energy-dispersive X-ray spectroscopy) distribuidas de manera homogénea y de tamaño nanométrico dispersas en la alúmina. Un cálculo estadístico realizado con aproximadamente 300 partículas de varias micrografías de TEM, permitió estimar un tamaño medio de partícula entre 3-4 nm.

### **3.2.3 Test de estabilidad**

En la figura 3.13 se muestran los resultados de conversión de un catalizador de Ru/Al sometido a prolongados ciclos de reacción y de resistencia térmica. La estabilidad del catalizador fue determinada tras tratamientos a alta temperatura (15 h a 873K en N<sub>2</sub>). Se puede observar una pequeña disminución de la conversión tras haber sometido al catalizador al tratamiento térmico, posiblemente debido a la sinterización de las partículas de rutenio. Una forma empírica que existe para determinar la temperatura a la que sinterizan es a partir de las temperaturas de Tamman y Hüttig que están directamente relacionadas con la temperatura de fusión de acuerdo a las siguientes relaciones semi-empíricas [60]:

$$T_{\text{Tamman}} = 0.5 \times T_{\text{ fusión}}$$

$$T_{\text{Hüttig}} = 0.3 \times T_{\text{ fusión}}$$

Al aumentar la temperatura, aumenta la movilidad de los átomos. Cuando la temperatura de Hüttig se alcanza los átomos situados en los defectos de la estructura comienzan a moverse. Al alcanzar la temperatura de Tamman son los átomos situados en el seno de las partículas los que empiezan a moverse y a la temperatura de fusión la movilidad será tan alta que se observa un comportamiento similar a fase líquida. En el caso del rutenio estas temperaturas son:

$$T_{\text{ fusión}} = 2607 \text{ K}$$

$$T_{\text{Tamman}} = 1303.5 \text{ K}$$

$$T_{\text{Hüttig}} = 782.1 \text{ K}$$

Teniendo en cuenta que la temperatura del tratamiento fue 90 K mayor que la temperatura de Hüttig, se puede afirmar que la disminución de la conversión está relacionada con la sinterización de las partículas. Aunque el catalizador resultó poco afectado tras ser tratado a altas temperaturas ( $\pm 5\text{-}7\%$ ), es posible que su uso en condiciones normales de operación para esta reacción, no sea necesario alcanzar tan elevadas temperaturas, por lo cual podría posiblemente descartarse fenómenos de sinterización.

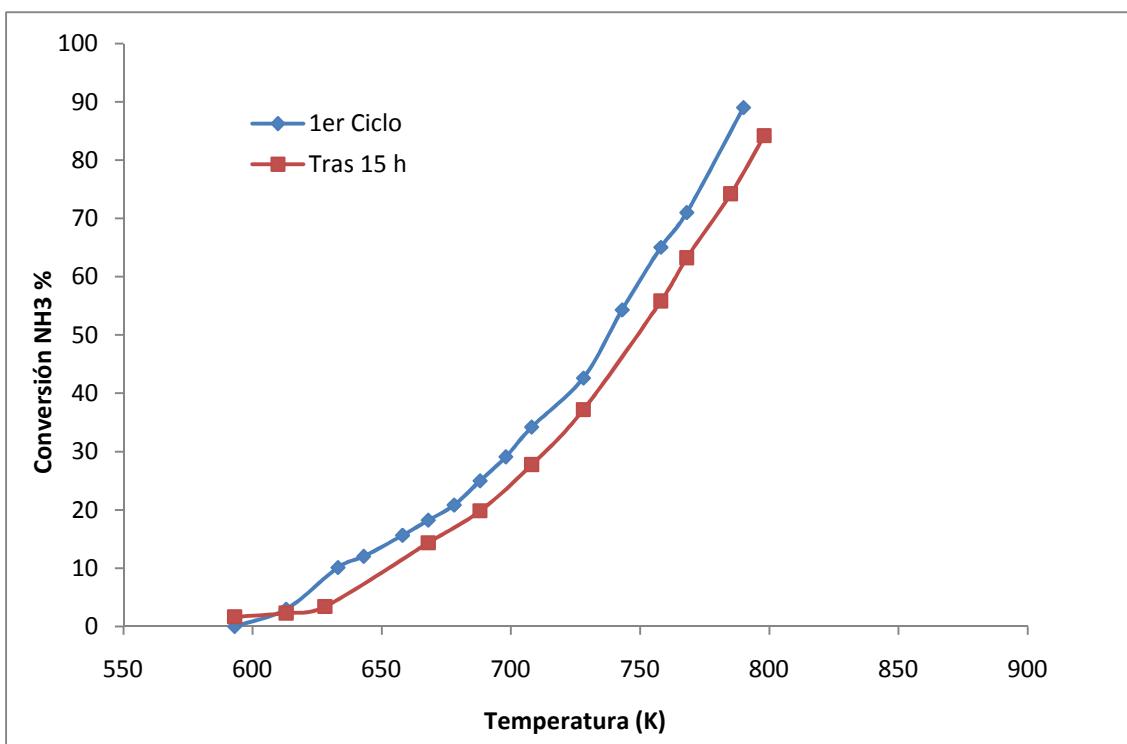


Fig.3.13 Test de estabilidad del catalizador de Ru/Al

### 3.2.4 Efecto de la concentración

En este experimento se utilizó el mismo catalizador de Ru/Al en ambos casos. Se varió la concentración de amoniaco manteniendo constante el caudal total alimentado (100 ml/min). Las concentraciones fueron 5 y 100% de  $\text{NH}_3$ . Las temperaturas tomadas variaron en cada experimento, debido a que se alcanzaba conversión completa a temperaturas diferentes.

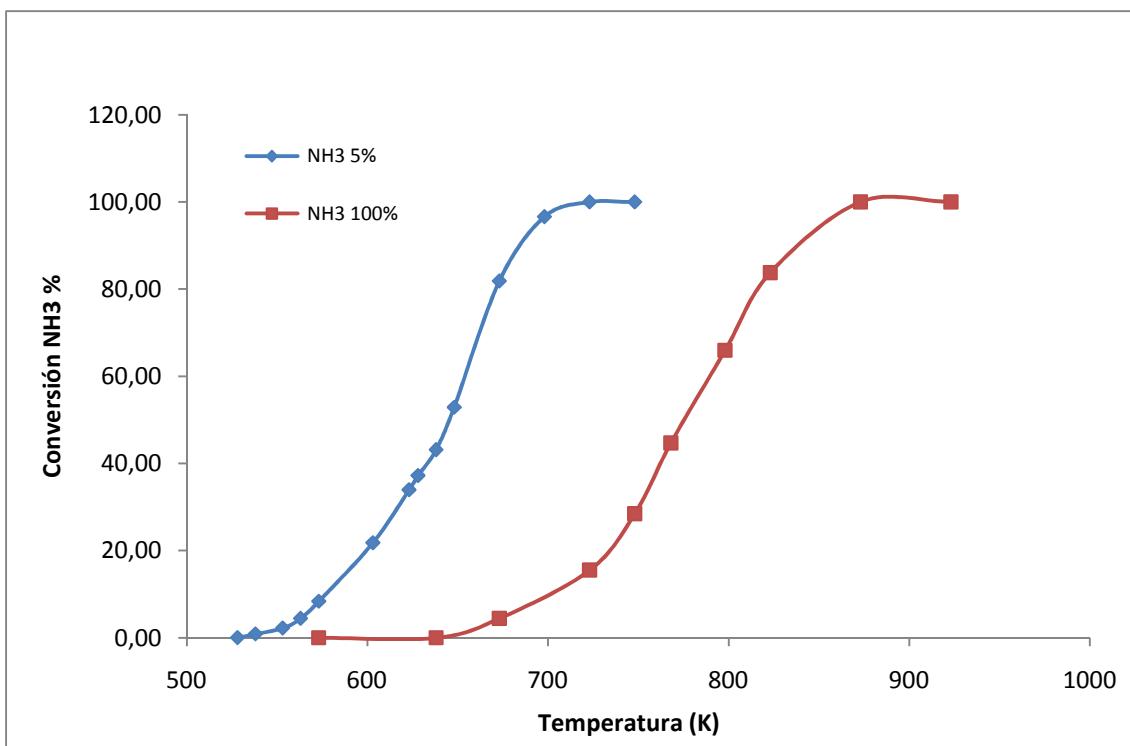


Fig.3.9 Efecto de la concentración de  $\text{NH}_3$  sobre la conversión

En la figura 3.9 se puede apreciar que al aumentar la concentración, la conversión a una temperatura dada disminuye, desplazándose la curva hacia la derecha. Con una concentración de  $\text{NH}_3$  5% se alcanza la conversión completa a 720 K mientras que con  $\text{NH}_3$  100% se alcanza 150 K por encima. Este efecto de la concentración está relacionado con el papel inhibidor del  $\text{H}_2$  producto de la reacción de descomposición del amoniaco. Al aumentar la concentración de  $\text{NH}_3$ , la velocidad de reacción aumenta y por tanto el hidrógeno producido es mayor por lo que disminuye la conversión.

### 3.2.5 Efecto inhibidor del hidrógeno

Muchos son los estudios cinéticos en los que se demuestra que dependiendo de las condiciones de operación (temperatura y presiones parciales de los gases) el hidrógeno tiene un efecto inhibidor en la reacción de descomposición del amoniaco, algunos de los cuales están resumidos en el Anexo V. No se pretende realizar un estudio cinético, por lo que en este experimento sólo se comprobará cualitativamente el efecto del hidrógeno. Para ello se llevaron a cabo 2 experimentos: En el primero de ellos se introdujo una corriente al 5% de  $\text{NH}_3$  mientras que en el segundo se alimentó al reactor una corriente compuesta por un 5%  $\text{NH}_3$  diluido en 71.25% de  $\text{H}_2$  y completado con argón.

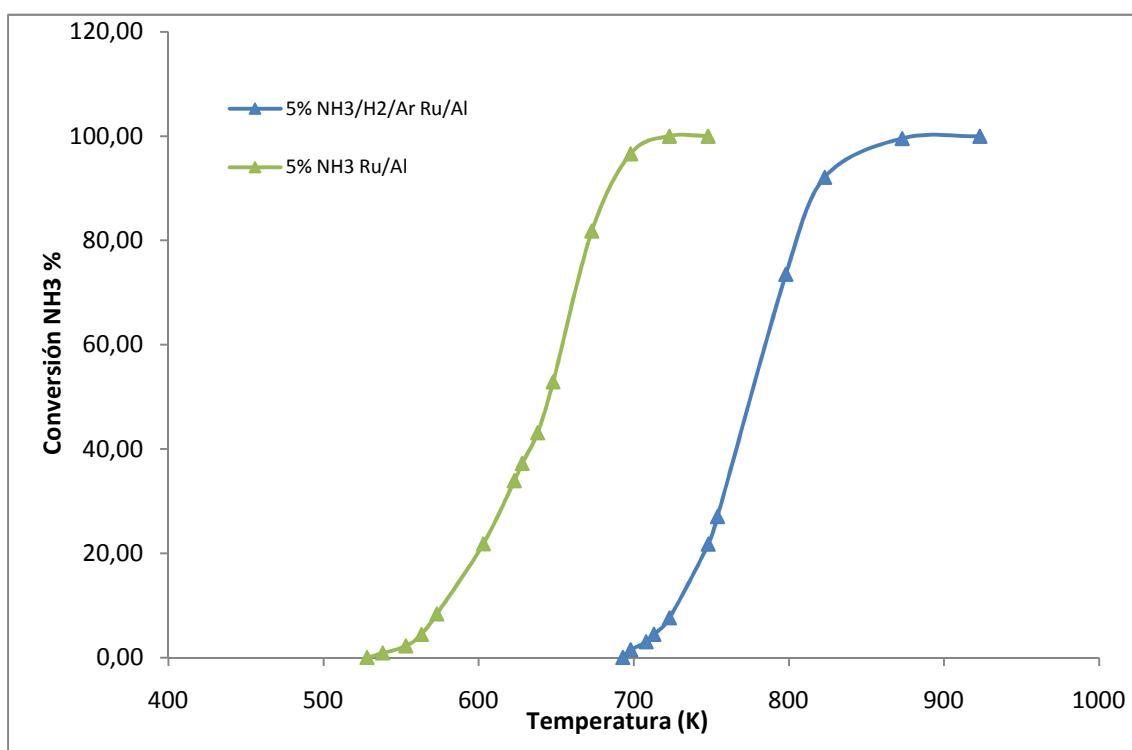


Fig.3.11 Efecto inhibidor del hidrógeno sobre la conversión

En la figura 3.11 se representan las conversiones obtenidas en ambos casos. Se puede observar claramente que el hidrógeno inhibe la reacción de descomposición de amoniaco.

Además se realizó una comparativa del efecto inhibidor que presenta el hidrógeno llevando a cabo la reacción de descomposición de amoniaco sobre dos catalizadores distintos Ru/Al y Ni/Al. La presencia del hidrógeno en la corriente de productos puede

influir en la descomposición de amoniaco de dos formas distintas, por hidrogenación de los intermedios generados durante la descomposición o el hidrógeno quimisorbido puede bloquear los sitios activos superficiales en los que se adsorbe el amoniaco, dichas observaciones han sido reportadas por W.Tsai et al. [61]. En la figura 3.12 se observa que este efecto es mayor en el caso de utilizar Ru como catalizador que Ni.

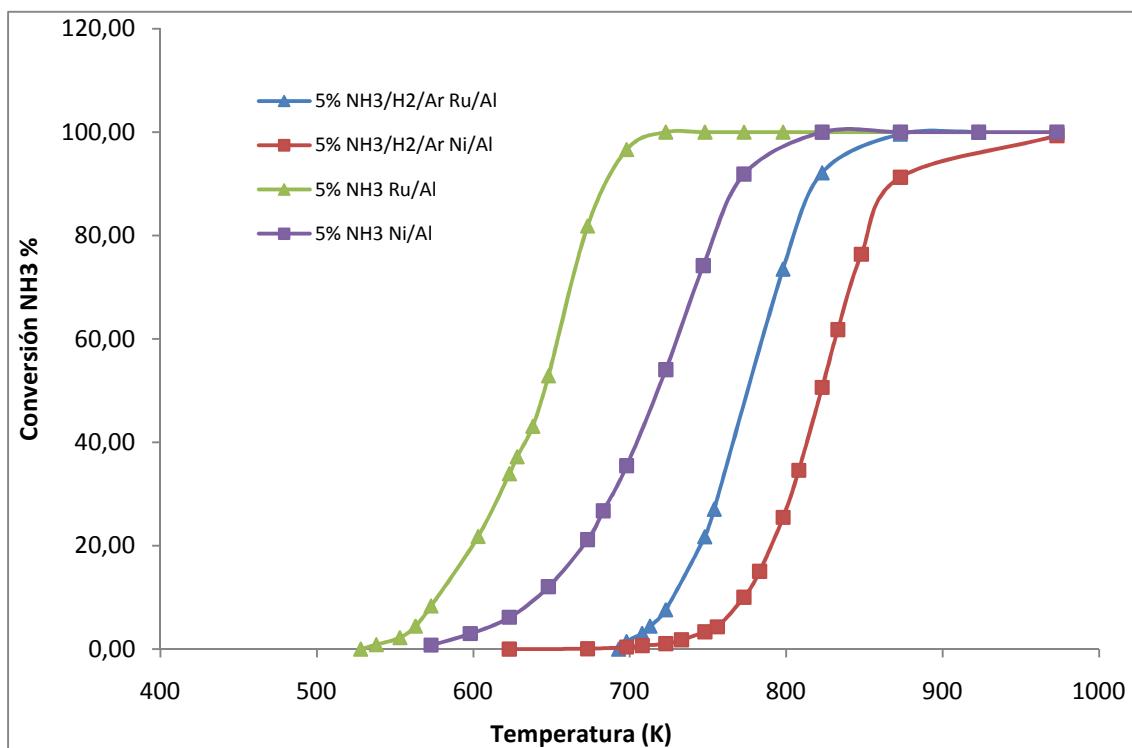


Fig.3.12 Comparación del efecto inhibidor del hidrógeno sobre la conversión en distintos catalizadores

### 3.2.6 Influencia de la geometría del reactor

En este experimento se determinó como la geometría del reactor influye en la conversión, por lo cual se llevó a cabo la reacción en un reactor estructurado y de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo alimentado  $\text{NH}_3$  al 5%. Para ello, se preparó un monolito por el método habitual y se probó en reacción. Tras esto se trituró, se tamizó a un tamaño de partícula de  $200\text{ }\mu\text{m}$ , se pesó 400 mg del mismo y se mantuvo la velocidad espacial constante ( $\text{W/F: } 1.26\text{ gcat (Al+Ru) } * \text{h/mol NH}_3$  alimentado) para tener las mismas condiciones en ambos casos. El hecho de utilizar sólo 400 mg de catalizador se debe a que de esta forma conseguimos un lecho no demasiado alto por lo que se evita la pérdida de carga entre la entrada y la salida del reactor.

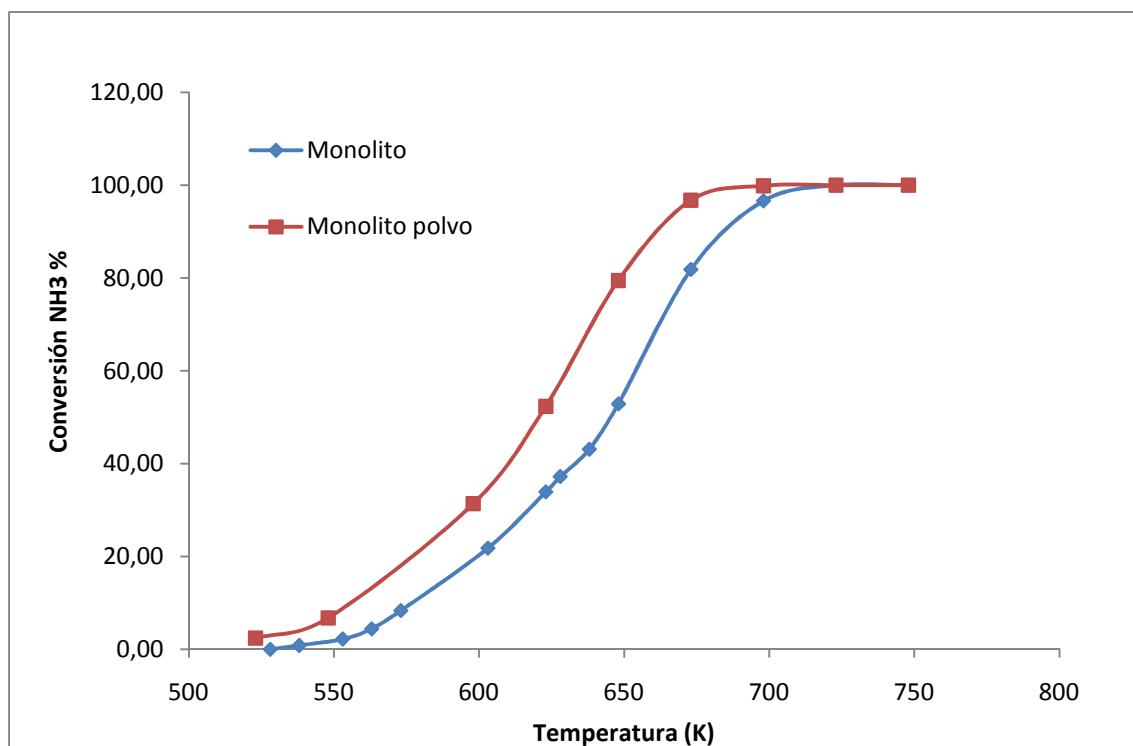


Fig.3.10 Efecto de la geometría del sistema sobre la conversión.

Como se observa en la figura 3.10 el rendimiento del catalizador en forma de lecho fijo fue ligeramente superior que en el catalizador estructurado, esto podría deberse a posibles efectos difusionales que pudieran estar afectando al reactor estructurado. Hay que tener en cuenta que en el experimento llevado a cabo en lecho fijo, fenómenos como el de difusión interna y pérdida de carga son prácticamente despreciables, debido a que el tamaño de las partículas fue inferior a  $200\text{ }\mu\text{m}$  y que la altura del lecho fue

menor a 15 mm respectivamente. Por tanto es posible que en el catalizador estructurado, problemas de transferencia de materia pudieran ser los causantes de su menor actividad. Es bien conocido que las velocidades cinéticas intrínsecas suelen ser calculadas a partir de catalizadores en polvo con la finalidad de eliminar las limitaciones difusionales. Sin embargo, a escala industrial el proceso en lecho fijo sería inviable, ya que la pérdida de carga sería tan elevada que haría imposible llevar a cabo esta reacción.

### **3.3 Catalizadores soportados en nanofibras de Carbono**

#### **3.3.1 Efecto del soporte**

En este apartado se estudió el efecto que tiene el soporte en la reacción de descomposición de amoniaco sobre catalizadores de rutenio. Muchos autores han reportado que la actividad catalítica depende del soporte utilizado. El soporte óptimo para la descomposición de NH<sub>3</sub> debe tener buenas propiedades electrónicas y térmicas, tener una gran área superficial y ser estable bajo las condiciones de reacción (ser resistente a la sinterización, entre otras). De acuerdo a estas propiedades, los materiales carbonosos como las CNFs han sido señaladas por muchos autores como un adecuado soporte para esta reacción [26,31,62,63].

Se sintetizaron catalizadores estructurados de rutenio soportados en: CNF (a), dopadas con nitrógeno N-CNF bajo diferentes parámetros de crecimiento (temperatura y relación C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:NH<sub>3</sub> respectivamente), 873 K 50:50 (b) ,873 K 62.5:37.5 (c) ,973 K 75:25 (d) y funcionalizadas con peróxido de hidrogeno (e). Se trituraron y se depositó rutenio mediante el método de impregnación incipiente (ver metodología aparatos 2.1.2 y 2.1.3). En el rango de temperatura entre las cuales se llevó a cabo la reacción de descomposición de amoniaco en soportes estructurados, no se observó la formación de metano producto de la gasificación de las nanofibras de carbono.

La reacción de descomposición de amoniaco se llevó a cabo manteniendo la velocidad espacial constante 1.26 gcat (Al+Ru) \*h/mol NH<sub>3</sub> alimentado NH<sub>3</sub> 5%, bajo las condiciones óptimas de lecho fijo (diferentes relaciones de peso de catalizador y caudal de amoniaco alimentado fueron estudiados), los cuales están recogidas en el Anexo VI.

En la figura 3.14 se puede observar que el catalizador (b) presenta una conversión mayor al resto de los catalizadores dopados con nitrógeno y mayor que el catalizador (a). Ya que la deposición del rutenio en todos los soportes se llevó a cabo de la misma forma, la diferencia de actividad está ligada a la naturaleza del soporte. Varios estudios han demostrado que dopar con nitrógeno –N, no sólo facilita la dispersión de las partículas de rutenio en la superficie carbonosa, sino que también muestran una adecuada interacción con el soporte [64]. Adicionalmente, la presencia de especies

nitrogenadas homogéneamente distribuidas en la superficie de las nanofibras, proporciona sitios de nucleación que promueven la alta dispersión [64]. El efecto de dopar no solamente crea defectos en las CNFs, sino también incrementa su conductividad eléctrica y aumenta el área superficial de las mismas [63,64]. Así mismo, aumenta la hidrofilicidad y la humectabilidad. También la estructura electrónica de las nanofibras se ve modificada, los átomos de nitrógeno donores de electrones, dan lugar a áreas superficiales localizadas químicamente activas con gran densidad electrónica [64].

Todos estos factores contribuyen a la buena dispersión de las partículas de rutenio, a que estén fuertemente ancladas en la superficie de las CNF-N y a explicar el hecho de que en la figura 3.14 todos los catalizadores dopados con nitrógeno muestren mayor actividad que el catalizador (a).

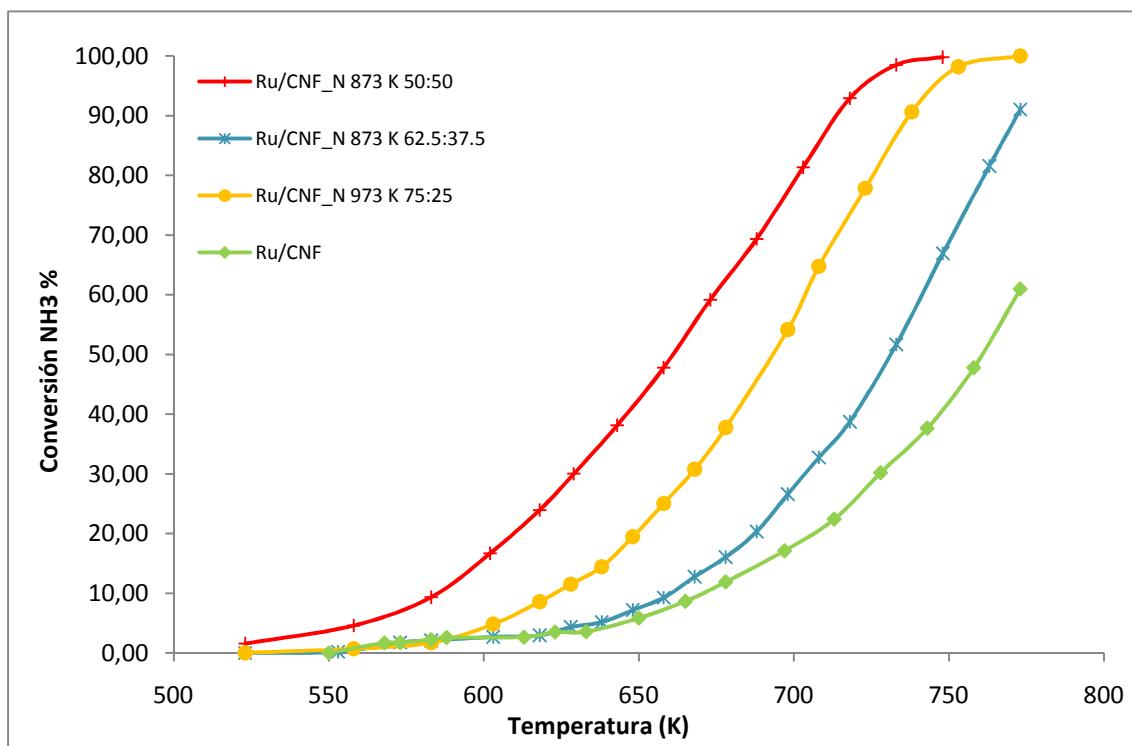


Fig.3.14 Efecto de CNFs dopadas con nitrógeno sobre la conversión

Los parámetros de crecimiento como la temperatura y la composición del gas de alimentación también tienen efecto en las propiedades de las CNFs-N resultantes. Por un lado un incremento en el contenido de amoniaco en la alimentación da lugar a un aumento en el % N en las nanofibras. Sin embargo, un aumento en la temperatura

resulta en una disminución en % C y % N probablemente debido a la gasificación del carbón a esas temperaturas [35], o una mayor grafitización de las estructuras carbonosas lo cual dificulta la introducción de los átomos de nitrógeno en la red grafítica de las CNFs.

En la tabla 3.2 se recoge el análisis elemental de los catalizadores (b), (c) y (d). El porcentaje de nitrógeno más alto, se obtiene en el catalizador (b) coincidiendo con el crecido a mayor relación de amoniaco en la alimentación. Por consiguiente, este catalizador es el más efectivo en la reacción de descomposición de amoniaco de acuerdo a la figura 3.14.

Catalizador	T <sup>a</sup> (K)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :NH <sub>3</sub>	% N	% H	% C	N/C (%)
b	873	50:50	0.52	0.07	4.05	12.840
c	873	62.5:37.5	0.46	0.05	5.03	9.145
d	973	75:25	0.5	0.07	6.95	7.19

Tabla 3.2 Análisis elemental de los catalizadores de CNF-N

Micrografías de TEM del catalizador (b) se exponen en la figura 3.15. En ellas se aprecian nano partículas de rutenio uniformemente distribuidas a lo largo de las nanofibras sin presentar ninguna evidencia de aglomeraciones. Se realizó un histograma de la distribución de tamaños de partícula obteniendo un diámetro medio de 1-2 nm. En la literatura se reporta que las partículas de rutenio con tamaños medios alrededor de los 2 nm son extremadamente activas [62,65,66]. Se obtuvo una la dispersión media del 65% calculada como  $d_{Ru}=1/d_n$  siendo  $d_n$  el diámetro medio de partícula [62].

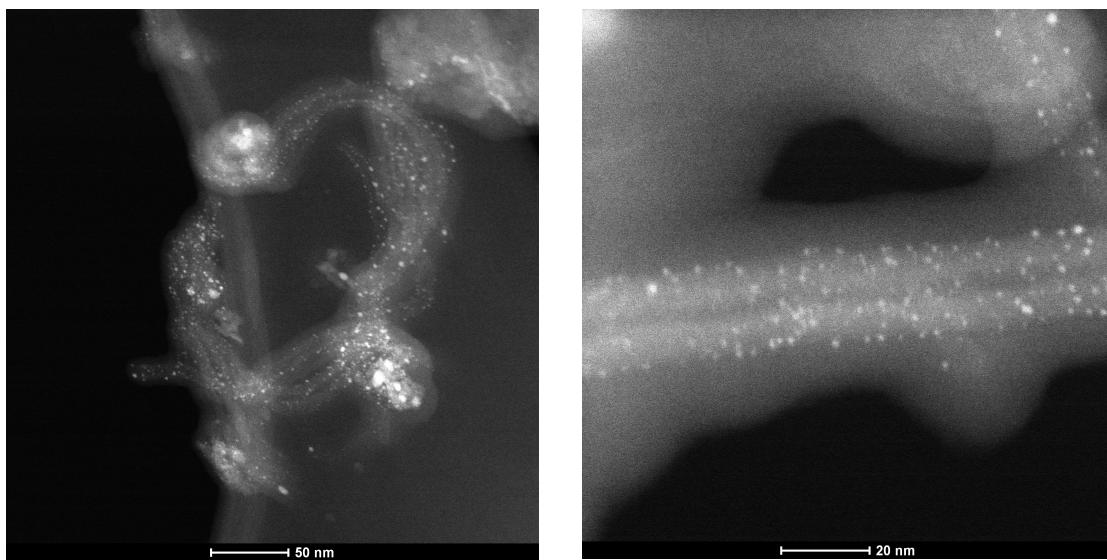


Fig.3.15 Imágenes TEM del catalizador CNF-N 873 K 50:50 (b)

Así mismo, tras probar en reacción el catalizador (b) se mantuvo a 573 K en una corriente de 50 ml/min N<sub>2</sub> durante 15 h y se llevó a cabo la reacción de descomposición de amoniaco de nuevo para comprobar la estabilidad del mismo ante periodos de exposición a altas temperaturas. En la figura 3.16 se observa una ligera disminución (<3%) en la conversión, siendo un poco menor tras el periodo de 15 h, pero estando dentro de los errores experimentales. No obstante, es posible que pueda existir una pequeña sinterización debido a la proximidad con la temperatura de Hüttig. Al igual que en el caso del rutenio depositado sobre alumina, posible efectos de sinterización podrían eliminarse operando a temperaturas más bajas.

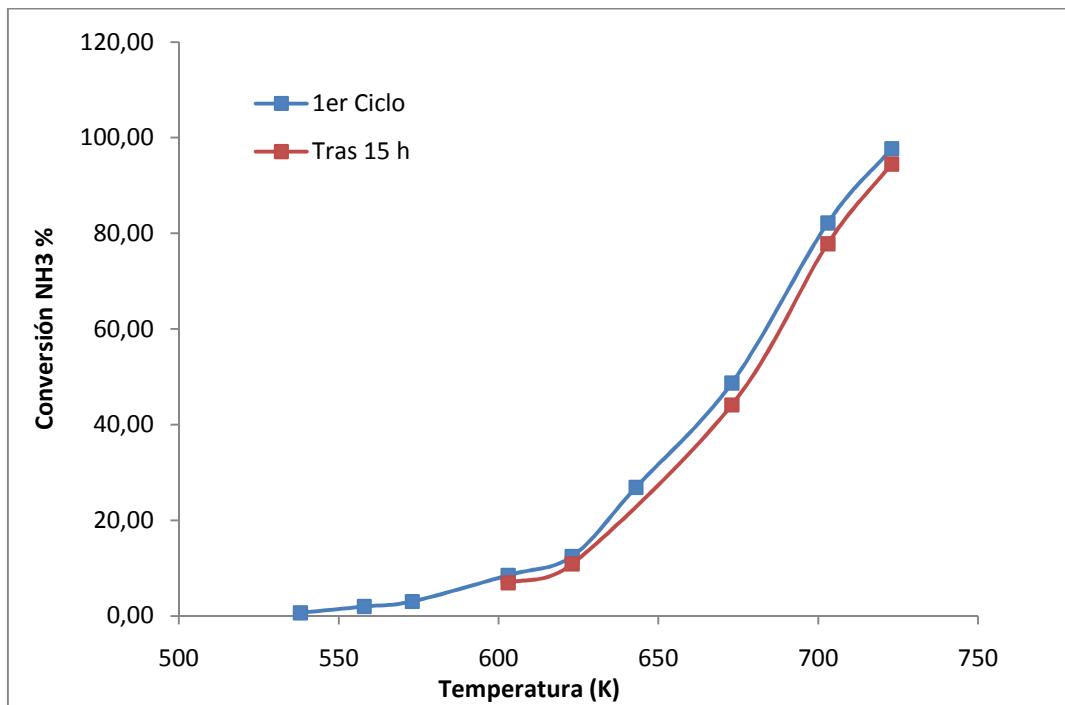


Fig.3.16 Test de estabilidad del catalizador (b)

Adicionalmente en la figura 3.17 el catalizador (e), es el que mayor actividad muestra. El tratamiento de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al que se sometió a las CNFs mejoró el rendimiento catalítico de las mismas. La presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las CNFs mejoró la interacción metal-soporte, haciendo más efectivo el anclaje de las partículas de rutenio [66]. Además se logra mayor área superficial del que tenían las nanofibras con sus defectos superficiales originarios. Sin embargo, se ha reportado que esta modificación superficial resulta en un incremento del tamaño medio de las partículas de rutenio, posiblemente debido a que los grupos OH promueven la agregación del metal [67], así como otros autores han reportado que grupos oxigenados superficiales podrían actuar negativamente sobre la actividad de las partículas de rutenio, retirando densidad electrónica.

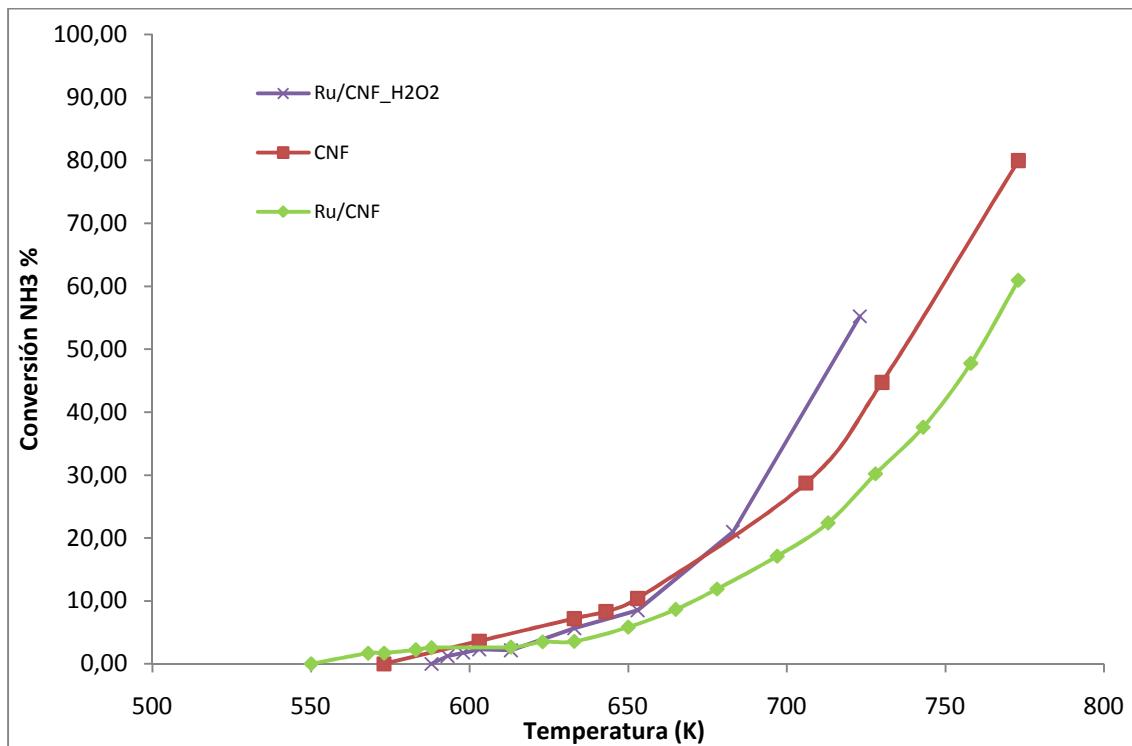


Fig. 3.17 Efecto de CNFs funcionalizadas sobre la conversión

Se observa también que con las CNFs sin rutenio se obtiene mayor conversión que con el catalizador de Ru/CNF. La baja actividad de este catalizador se atribuye a que como se observa en las micrografías de TEM en la figura 3.18, las partículas no se depositan sobre las nanofibras sino que se encuentran aglomeradas, además se percibe que la geometría de las partículas se aleja de la esfericidad, así mismo se comprobó mediante EDX que el rutenio impregnado, se depositó sobre las partículas de níquel (Ni/Al es el catalizador empleado para crecer las CNFs). Montarnal y col. [68] demostraron que la deposición de rutenio sobre alúmina previamente impregnada con níquel, ocasiona elevada agregación de partículas de rutenio, las cuales se depositan preferentemente sobre los centros metálicos de Ni, posiblemente este efecto esté causando la baja actividad del catalizador (a).

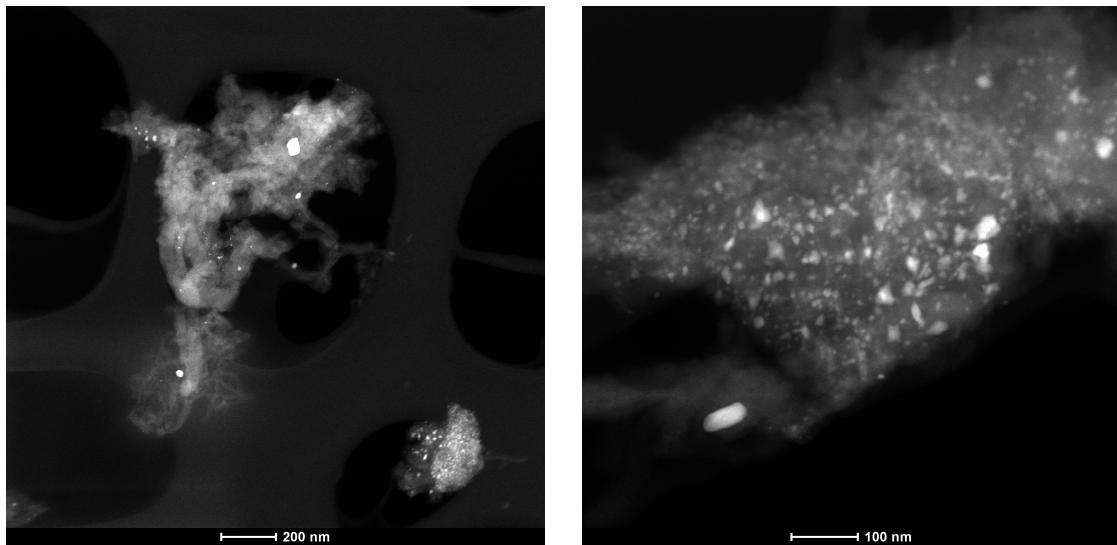


Fig.3.18 Imágenes TEM del catalizador Ru/CNF (a)

Como ya se ha dicho la superficie química y la estructura de los materiales de soporte tienen gran influencia en la actividad del catalizador. En la figura 3.19 se comparó la actividad de los catalizadores (b) (N-CNF 873 K 50:50) y (e) (CNFs funcionalizadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), es decir, aquellos con los que se obtuvo mayor rendimiento de acuerdo a las graficas 3.14 y 3.17 con otro catalizador de rutenio soportado en alúmina preparado bajo las mismas condiciones que los anteriores. Los resultados muestran que el catalizador N-CNF 873 K 50:50 (b) ofrecía la mayor conversión debido a la estructura única y a las excelentes propiedades de las CNF-N. Otras investigaciones, han reportado las ventajas que ofrecen las CNFs como soporte en catalizadores de rutenio para la descomposición de amoníaco respecto a otros, entre ellos, la alúmina [26,31,69]. Sin embargo, el catalizador (e) muestra una conversión por debajo del Ru/Al, este hecho se debe posiblemente al efecto de retirada de carga que tienen los grupos OH. La presencia de estos grupos químicamente y fuertemente unidos a la superficie carbonosa, aun tras la reducción en hidrógeno, tiene un efecto negativo en la actividad catalítica ya que son muy electronegativos e inhiben la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno. A pesar de ello son responsables de la fijación del rutenio a las nanofibras y a la alta dispersión del mismo. [26,31]

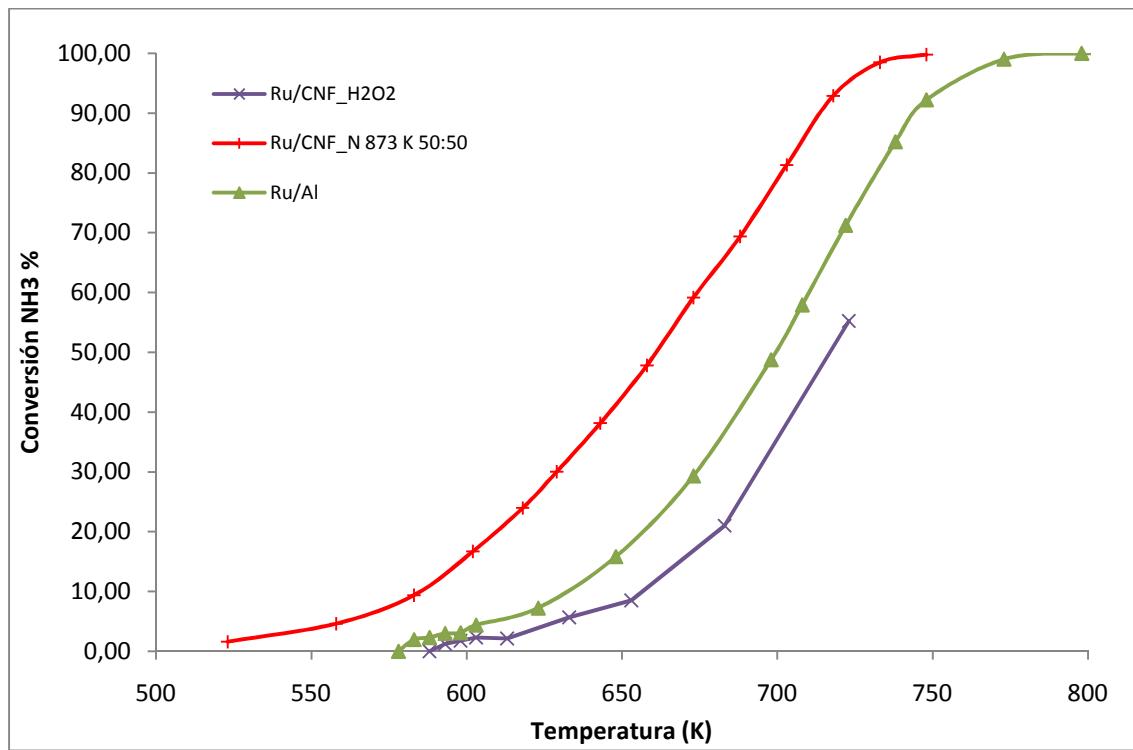


Fig.3.19 Efecto del soporte sobre la conversión

Finalmente, para concluir con el estudio de las nanofibras como soporte se realizaron diversos tratamientos térmicos para mejorar sus propiedades y estabilidad para su aplicación en futuras investigaciones sobre la reacción de descomposición de amoníaco para la obtención de hidrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo VII.

La obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de amoníaco ha mostrado ser una fórmula adecuada para proveer de  $\text{H}_2$  de manera eficiente a las celdas de combustible, con la ventaja de prevenir el envenenamiento del ánodo a causa del  $\text{CO}_x$  presente en el hidrógeno obtenido por otras fuentes. En la actualidad, el uso del amoníaco como “carrier” de hidrógeno recae sobre la capacidad de desarrollar catalizadores activos para descomponer el amoníaco a bajas temperaturas, por lo que este trabajo aporta resultados interesantes y en concordancia a los objetivos y metas planteadas con la finalidad de poder entender y avanzar un poco más en el desarrollo de un sistema catalítico más eficiente para llevar a cabo esta reacción.

## 4 CONCLUSIONES

Durante la realización de este Proyecto se consiguió sintetizar catalizadores estructurados de rutenio activos para la obtención de hidrógeno mediante la reacción de descomposición de amoniaco. A continuación se muestran las conclusiones obtenidas a lo largo de la investigación:

- Se observó que el aumento de la temperatura de reducción en los catalizadores estructurados de níquel tenía un efecto negativo en la actividad catalítica del mismo debido a efectos de sinterización y a la existencia de una fuerte interacción entre el metal y el soporte.
- El catalizador de rutenio sintetizado a partir de Ru (NO) (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mostró ser más activo que el sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> ya que el cloro residual de este último inhibe la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno disminuyendo la actividad catalítica.
- La actividad del catalizador estructurado de rutenio disminuyó tras un prolongado periodo de exposición a altas temperaturas ya que durante el experimento se alcanza una temperatura superior a la de Hüttig por lo que se produce sinterización.
- Al aumentar la concentración de amoniaco en la alimentación, se observó una disminución de la actividad del catalizador como consecuencia del aumento del hidrógeno como producto y el efecto inhibidor del mismo. Asimismo se confirmó que el hidrógeno producto de la reacción de descomposición de amoniaco inhibe la reacción.
- El catalizador de rutenio en el reactor estructurado mostró conversiones ligeramente menores que su análogo en lecho fijo, lo cual podría ser debido a la presencia de rutenio inaccesible en los macroporos de la cordierita, afectando así a la actividad del catalizador estructurado. No obstante, el escalado del catalizador de lecho fijo sería inviable debido a la gran pérdida de carga.
- Las CNFs sintetizadas en determinadas condiciones mostraron excelentes resultados en su aplicación como soporte del catalizador estructurado de rutenio debido a sus peculiares propiedades, alta conversión y estabilidad.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los catalizadores estructurados de rutenio soportado en nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno se muestran como un soporte prometedor para la obtención de hidrógeno mediante la descomposición de amoniaco.

## 5 BIBLIOGRAFÍA

- 1 <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/07Energ/100Energ%C3%ADA.html>. "Libro electrónico: Ciencias de la tierra y Medio Ambiente", 1998 Ed. Teide, Luis Echarri.
- 2 <http://www.lenntech.es/efecto-invernadero/combustibles-fosiles.htm> "LENNTECH Water Treatment Solutions"
- 3 <http://www.pbl.nl/en/publications/2010/Greenhouse-Gas-Emissions-in-the-Netherlands-1990---2008> "Netherlands Environmental Assessment Agency"
- 4 <http://www.cnea.gov.ar/xxi/temas-nucleares/alternativas-energeticas/alternativas-energeticas.asp> "Comisión Nacional de Energía Atómica".
- 5 <http://www.aragoninvestiga.org/El-hidrogeno-alternativa-energetica-renovable-y-no-contaminante/> "Aragón Investiga"
- 6 [http://www.toyota.es/inside\\_toyota/environment/green\\_technologies/fossil\\_fuels.aspx](http://www.toyota.es/inside_toyota/environment/green_technologies/fossil_fuels.aspx) "Toyota"
- 7 [http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page\\_103\\_es.html](http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page_103_es.html) "Comisión Europea: Investigación & Innovación"
- 8 <http://www3.euitt.upm.es/departamentos/ef/ficheros%20ing%20energia%20renovable/Tema%205.pdf> "Universidad Politécnica de Madrid (UPM)".
- 9 Jeffrey R. Bartels, Michael B. Pate, Norman K. Olson. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 16, August 2010, Pages 8371-8384.* "An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources"
- 10 John N. Armor. *Volume 176, Issue 2, 25 January 1999, Pages 159-176.* "The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>".
- 11 H. Arashi, H. Naito and H. Miura. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 16, Issue 9, 1991, Pages 603-608.* "Hydrogen production from high-temperature steam electrolysis using solar energy".
- 12 A. Effendi, K. Hellgardt, Z.-G. Zhang, T. Yoshida. *Fuel, Volume 84, Issues 7-8, May 2005, Pages 869-874.* "Optimising H2 production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions".
- 13 Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 9, June 2007, Pages 1121-1140.* "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review".
- 14 G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, S. Lo Russo. *Energy, Volume 34, Issue 12, December 2009, Pages 2087-2091.* "The problem of solid state hydrogen storage".
- 15 I.P. Jain, Pragya Jain, Ankur Jain. *Journal of Alloys and Compounds, Volume 503, Issue 2, 6 August 2010, Pages 303-3.* "Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides".
- 16 Rasmus Zink Sørensen, Lærke J.E. Nielsen, Søren Jensen, Ole Hansen, Tue Johannessen, Ulrich Quaade, Claus Hviid Christensen. *Catalysis Communications, Volume 6, Issue 3, March 2005, Pages 229-232.* "Catalytic ammonia decomposition: miniaturized production".
- 17 J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 21, Issue 8, August 1996, Pages 673-678.* "ON BOARD HYDROGEN PURIFICATION FOR STEAM REFORMATION/PEM FUEL CELL VEHICLE POWER PLANTS".
- 18 Lee F. Brown. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 26, Issue 4, April 2001, Pages 381-397.* "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles".
- 19 Cunping Huang, Ruichun Jiang, Mohamed Elbaccouch, Nazim Muradov, James M. Fenton. *Journal of Power Sources, Volume 162, Issue 1, 8 November 2006, Pages 563-571.* "On-board removal of CO and other impurities in hydrogen".

- 20 Adam Wojcik, Hugh Middleton, Ioannis Damopoulos, Jan Van herle. *Journal of Power Sources, Volume 118, Issues 1-2, 25 May 2003, Pages 342-348.* "Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells".
- 21 A. S. Chellappa, C. M. Fischer, W. J. Thomson. *Applied Catalysis A: General, Volume 227, Issues 1-2, 8 March 2002, Pages 231-240.* "Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications".
- 22 Rasmus Zink Sørensen, Lærke J.E. Nielsen, Søren Jensen, Ole Hansen, Tue Johannessen, Ulrich Quaade, Claus Hvid Christensen. *Catalysis Communications, Volume 6, Issue 3, March 2005, Pages 229-232.* "Catalytic ammonia decomposition: miniaturized production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen for fuel cells".
- 23 C. Zamfirescu, I. Dincer. *Fuel Processing Technology, Volume 90, Issue 5, May 2009, Pages 729-737.* "Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications".
- 24 Karsten Rasim, Manfred Bobeth, Wolfgang Pompe, Nicola Seriani. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 325, Issues 1-2, 15 June 2010, Pages 15-24.* "A microkinetic model of ammonia decomposition on a Pt overlayer on Au(111)".
- 25 Dariusz Szmigiel, Wioletta Raróg-Pilecka, El bieta Mi kiewicz, Zbigniew Kaszkur, Zbigniew Kowalczyk. *Applied Catalysis A: General, Volume 264, Issue 1, 18 June 2004, Pages 59-63.* "Ammonia decomposition over the ruthenium catalysts deposited on magnesium-aluminum spinel".
- 26 S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au. *Applied Catalysis A: General, Volume 277, Issues 1-2, 8 December 2004, Pages 1-9.* "A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications".
- 27 Robert W. McCabe. *Journal of Catalysis, Volume 79, Issue 2, February 1983, Pages 445-450.* "Kinetics of Ammonia Decomposition on Nickel".
- 28 S. Ted Oyama. *Journal of Catalysis, Volume 133, Issue 2, February 1992, Pages 358-369.* "Kinetics of Ammonia Decomposition on Vanadium Nitride".
- 29 Michael C. J. Bradford, Paul E. Fanning, M. Albert Vannice. *Journal of Catalysis, Volume 172, Issue 2, December 1997, Pages 479-484.* "Kinetics of NH<sub>3</sub> Decomposition over Well Dispersed Ru".
- 30 M. Boudart, G. Dje'ga-Mariadassou. *Princeton University Press, Princeton, NJ, 1984, p. 98.* "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions".
- 31 Jiuling Chen, Zhong Hua Zhu, Shaobin Wang, Qing Ma, Victor Rudolph, Gao Qing Lu. *Catalysis Today, Volume 148, Issues 1-2, 30 October 2009, Pages 97-102.* "Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition".
- 32 Carlos Plana, Sabino Armenise, Antonio Monzón, Enrique García-Bordejé. *Journal of Catalysis, Volume 275, Issue 2, 22 October 2010, Pages 228-235.* "Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H<sub>2</sub>".
- 33 Lucio Forni, Daniele Molinari, Ilenia Rossetti, Nicola Pernicone. *Applied Catalysis A: General, Volume 185, Issue 2, 20 September 1999, Pages 269-275.* "Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis".
- 34 Xiaoling Zheng, Shujuan Zhang, Jiaoxin Xu, Kemei Wei. *Carbon, Volume 40, Issue 14, 2002, Pages 2597-2603.* "Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalyst".
- 35 Anastasia E. Shalagina, Zinfer R. Ismagilov, Olga Yu. Podyacheva, Ren I. Kvon, Vladimir A. Ushakov Carbon, Volume 45, Issue 9, August 2007, Pages 1808-1820. "Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia".
- 36 Montserrat R. Cuervo, Esther Asedegbega-Nieto, Eva Díaz, Aurelio Vega, Salvador Ordóñez, Eva Castillejos-López, Inmaculada Rodríguez-Ramos. *Journal of Chromatography A, Volume 1188, Issue 2, 25 April 2008, Pages 264-27.* "Effect of carbon nanofiber functionalization on the adsorption properties of volatile organic compounds".
- 37 O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, V.A. Ushakov, A.N. Shmakov, S.V. Tsybulya, V.V. Kriventsov, A.V. Ischenko. *Carbon, Volume 48, Issue 10, August 2010, Pages 2792-2801.* "Structural

- changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition".
- 38 A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 355, Issue 1, 1 March 2011, Pages 179-189. "Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments".
- 39 L. D'Souza, L. Jiao, J.R. Regalbuto, J.T. Miller, A.J. Kropf. *Journal of Catalysis*, Volume 248, Issue 2, 10 June 2007, Pages 165-174. "Preparation of silica- and carbon-supported cobalt by electrostatic adsorption of Co (III) hexaammines".
- 40 Stéphanie Lambert, Nathalie Job, Lawrence D'Souza, Manuel Fernando Ribeiro Pereira, René Pirard, Benoît Heinrichs, José Luis Figueiredo, Jean-Paul Pirard, John R. Regalbuto. *Journal of Catalysis*, Volume 261, Issue 1, 1 January 2009, Pages 23-33. "Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method".
- 41 L. D'Souza, J.R. Regalbuto, J.T. Miller. *Journal of Catalysis*, Volume 254, Issue 2, 10 March 2008, Pages 157-169. "Preparation of carbon supported cobalt by electrostatic adsorption of [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>".
- 42 E. Merlen, P. Gueroult, J. -B. d'Espinouse de la Caillerie, B. Rebours, C. Bobin, O. Clause. *Applied Clay Science*, Volume 10, Issues 1-2, August 1995, Pages 45-56. "Hydrotalcite formation at the alumina/water interface during impregnation with Ni (II) aqueous solutions at neutral pH".
- 43 A.Maeda, Z. Hu, K.Kunimori, T.Uchijima. *Catalysis Letters* (1998) Pages 155-158. "Effect of high-temperature reduction on ammonia decomposition over niobia-supported and niobia-promoted rhodium catalysts".
- 44 Toshio Uchijima. *Catalysis Today*, Volume 28, Issues 1-2, April 1996, Pages 105-117. "SMSI effect in some reducible oxides including niobia".
- 45 J. K. A. Clarke, R. J. Dempsey, T. Baird, J. J. Rooney. *Journal of Catalysis*, Volume 126, Issue 2, December 1990, Pages 370-380. "Selectivities for hydrocarbon reactions on SMSI titania-supported platinum formed by high temperature reaction".
- 46 Chun-Mei Lu, Yu-Ming Lin, Ikai Wang. *Applied Catalysis A: General*, Volume 198, Issues 1-2, 15 May 2000, Pages 223-234. "Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and the behavior of strong metal-support interaction (SMSI)".
- 47 Chiuping Li, Yu-Wen Chen. *Thermochimica Acta*, Volume 256, Issue 2, 1 June 1995, Pages 457-465. "Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method".
- 48 Bram W. Hoffer, A. Dick van Langeveld, Jean-Paul Janssens, Raimond L.C. Bonné, C. Martin Lok, Jacob A. Moulijn. *Journal of Catalysis*, Volume 192, Issue 2, 10 June 2000, Pages 432-440. "Stability of highly dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: effects of pretreatment".
- 49 Lianglong Qu, Weiping Zhang, Patricia J. Kooyman, Roel Prins. *Journal of Catalysis*, Volume 215, Issue 1, 1 April 2003, Pages 7-13. "MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports".
- 50 Esneyder Puello-Polo, Joaquín L. Brito. *Catalysis Today*, Volume 149, Issues 3-4, 30 January 2010, Pages 316-320. "Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides".
- 51 S. Hoste, D. van de Vondel, G. P. van der Kelen, J. de Deken. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 16, Issue 3, 1979, Pages 407-413. "XPS of a steam reforming NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst".
- 52 Aleksandra Masalska. *Catalysis Today*, In Press, Corrected Proof, Available online 12 January 2011. "Properties and activities of ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ru/Ni catalysts in 1-methylnaphthalene hydrogenation: Effect of Ru precursors".
- 53 Hai Sheng Zeng, Koji Inazu, Ken-ichi Aika. *Applied Catalysis A: General*, Volume 219, Issues 1-2, 5 October 2001, Pages 235-247. "Dechlorination process of active carbon-supported, barium nitrate-promoted ruthenium trichloride catalyst for ammonia synthesis".

- 54 I. Rossetti, L. Forni. *Applied Catalysis A: General, Volume 282, Issues 1-2, 30 March 2005, Pages 315-320.* "Effect of Ru loading and of Ru precursor in Ru/C catalysts for ammonia synthesis".
- 55 S.F. Yin, B.Q. Xu, W.X. Zhu, C.F. Ng, X.P. Zhou, C.T. Au. *Catalysis Today, Volumes 93-95, 1 September 2004, Pages 27-38.* "Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia".
- 56 Ying Liu, Fei-Yang Huang, Jian-Mei Li, Wei-Zheng Weng, Chun-Rong Luo, Mei-Liu Wang, Wen-Sheng Xia, Chuan-Jing Huang, Hui-Lin Wan. *Journal of Catalysis, Volume 256, Issue 2, 10 June 2008, Pages 192-203.* "In situ Raman study on the partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".
- 57 Mohammad Nurunnabi, Kazuhisa Murata, Kiyomi Okabe, Megumu Inaba, Isao Takahara. *Catalysis Communications, Volume 8, Issue 10, October 2007, Pages 1531-1537.* "Effect of Mn addition on activity and resistance to catalyst deactivation for Fischer-Tropsch synthesis over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts".
- 58 Ho Yeung H. Chan, Christos G. Takoudis, Michael J. Weaver. *Journal of Catalysis, Volume 172, Issue 2, December 1997, Pages 336-345.* "High-Pressure Oxidation of Ruthenium as Probed by Surface-Enhanced Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopies".
- 59 V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L'Argentièr, N. S. Fígoli. *Applied Surface Science, Volume 210, Issues 3-4, 15 April 2003, Pages 222-230.* "XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts".
- 60 J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn. *Applied Catalysis A: General, Volume 212, Issues 1-2, 30 April 2001, Pages 3-16.* "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?".
- 61 W. Tsai, J. J. Vajo, and W. H. Weinberg. *Division of Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125 (Received: May 28, 1985).* "Inhibition by Hydrogen of the Heterogeneous Decomposition of Ammonia on Platinum".
- 62 Xuezhi DUAN, Jinghong ZHOU, Gang QIAN, Ping LI, Xinggui ZHOU, De CHEN. *Chinese Journal of Catalysis, Volume 31, Issue 8, August 2010, Pages 979-986.* "Carbon Nanofiber-Supported Ru Catalysts for Hydrogen Evolution by Ammonia Decomposition".
- 63 F.R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Carbon, Volume 48, Issue 1, January 2010, Pages 267-276.* "The use of carbon nanotubes next term with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction".
- 64 Yougui Chen, Jiajun Wang, Hao Liu, Mohammad Norouzi Banis, Ruying Li, Xueliang Sun, Tsun-Kong Sham, Siyu Ye, and Shanna Knights. *J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (9), pp 3769-3776.* "Nitrogen doping effects on carbon nanotubes and the origin of the enhanced electrocatalytic activity of supported Pt for proton-exchange membrane fuel cells".
- 65 Jian Zhang, Hengyong Xu, Qingjie Ge, Wenzhao Li. *Catalysis Communications, Volume 7, Issue 3, March 2006, Pages 148-152.* "Highly efficient Ru/MgO catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition: Synthesis, characterization and promoter effect".
- 66 Barbara Lorenzut, Tiziano Montini, Claudiu C. Pavel, Massimiliano Comotti, Francesco Vizza, Claudio Bianchini and Paolo Fornasiero. *CHEMCATCHEM, Volume 2, Issue 9, September 17, 2010, Pages: 1096-1106.* "Embedded Ru@ZrO<sub>2</sub> Catalysts for H<sub>2</sub> Production by Ammonia Decomposition".
- 67 Arie J. Plomp, Heli Vuori, A. Outi I. Krause, Krijn P. de Jong, Johannes H. Bitter. *Applied Catalysis A: General, Volume 351, Issue 1, 15 December 2008, Pages 9-15.* "Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde".

- 68 A. G. Friedlander, Ph. R. Courty, R. E. Montarnal. *Journal of Catalysis, Volume 48, Issues 1-3, 30 June 1977, Pages 312-321.* "Ammonia decomposition in the presence of water vapor: I. Nickel, ruthenium and palladium catalysts".
- 69 L. Li, Z.H. Zhu, Z.F. Yan, G.Q. Lu, L. Rintoul. *Applied Catalysis A: General, Volume 320, 22 March 2007, Pages 166-172.* "Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support".