

## 6 ANEXOS

### Anexo I-Técnicas de Caracterización

En este apartado se detallan las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores preparados, así como los equipos utilizados para ello.

#### II.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada, permite detectar la presencia de especies reducibles en el catalizador así como la temperatura a la que estas se reducen. Para ello se introduce un determinado caudal de hidrógeno, se realiza una rampa de calentamiento y se mide el consumo de hidrógeno mediante un detector TCD. Cada pico a una temperatura dada, corresponde a una especie oxídica diferente.

El equipo utilizado para este ensayo es un Micromeritics AUTOCCHEM 2920 CRYOCOOLER II. La muestra a analizar se calentó hasta 1073K con una rampa de 10K/min introduciendo 100ml/min 10% H<sub>2</sub>/Ar.

#### II.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

**XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)** es una técnica insustituible para el análisis de superficies de materiales que permite obtener información de las especies presentes en la superficie de la muestra, así como su estado de oxidación. El análisis es superficial, es decir, analiza la energía de los electrones emitidos más cercanos a la superficie (primeros 10nm), por ello, la preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio.

Se utiliza un haz monocromático de suficiente energía como para ionizar los electrones de interés. El espectrómetro mide la energía cinética de los electrones ionizados una vez que salen de la superficie de la muestra y a partir de ella, se calcula la energía de enlace que corresponde a la energía del orbital del cual se ha arrancado el electrón y que a su vez da información de las especies que están presentes en la superficie del sólido.

Se utilizó un espectrómetro ESCAPlus Omicron y la fuente de rayos X fue un ánodo de magnesio, Mg (1253.6 eV).

## **II.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

**SEM** (scanning electron microscope) utiliza un haz de electrones extremadamente fino que incide sobre la superficie de la muestra, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Las imágenes obtenidas son de alta resolución y la preparación de la muestra es relativamente fácil ya que sólo se requiere que ésta sea conductora.

Esta técnica estudia la morfología de la superficie y la topografía de la muestra.

El equipo utilizado es un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si (Li).

## **II.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

**TEM** (Transmission Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica que proporciona una imagen de alta resolución e información sobre las características primarias estructurales de la muestra. Esta técnica utiliza como fuente de iluminación un cañón de electrones. El TEM dirige el haz de electrones hacia la muestra que se quiere analizar, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. La imagen, es recopilada sobre una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada hasta un millón de veces. Además, sólo es capaz de analizar muestras ultra finas, superficies que sean como máximo, del orden de un par de miles de angstroms de espesor, por lo cual para analizar cualquier muestra primero es necesario realizar su preparación, la cual consiste en colocar la muestra en forma de una suspensión acuosa sobre una micro-rejilla polimérica o en algunos casos de cobre, debido a esto, esta técnica es considerada como destructiva.

## **II.5 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico, es una técnica (destructiva) que analiza la variación de peso de una muestra en función del tiempo o de la temperatura. En el primer caso (experimento isotermo), la temperatura se mantiene constante durante todo el

experimento, en el segundo (experimento dinámico), la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa como la descomposición, la reducción, la absorción, desorción y la vaporización.

Esta técnica proporciona información acerca de la estabilidad de la muestra, permite la cuantificación de las especies reducibles u oxidables presentes en la muestra así como la temperatura a la que estas se reducen u oxidan.

Se llevo a cabo el análisis a presión atmosférica con un flujo de 100ml/min de 10%H<sub>2</sub>/Ar o aire dependiendo del caso en una termobalanza SETARAM Setsys Evolution, hasta 1073K con una rampa 10 K/min mantenido durante 30 minutos.

## II.6 Espectroscopía óptica por plasma acoplado inductivamente ICP-OES

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de desexcitación, los iones generados producen emisiones de radiación electromagnética característica de cada uno de los elementos presentes en la muestra en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de la longitud de onda, se miden las señales de intensidad para cada elemento y finalmente se convierten a concentraciones. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. Se trata de una técnica adecuada para concentraciones mayoritarias (%) o partes por millón (ppm).

Para ello, se utilizó un espectrómetro de emisión atómica ICP Jobin Yvon 2000 de configuración radial.

## Anexo II-Espectros de XPS Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

En este anexo se muestran los espectros del aluminio en el orbital 2p y oxígeno en el orbital 1s en las figuras II.1 y II.2 respectivamente obtenidos mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X de los monolitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  los cuales se sometieron a distintas temperaturas de reducción.

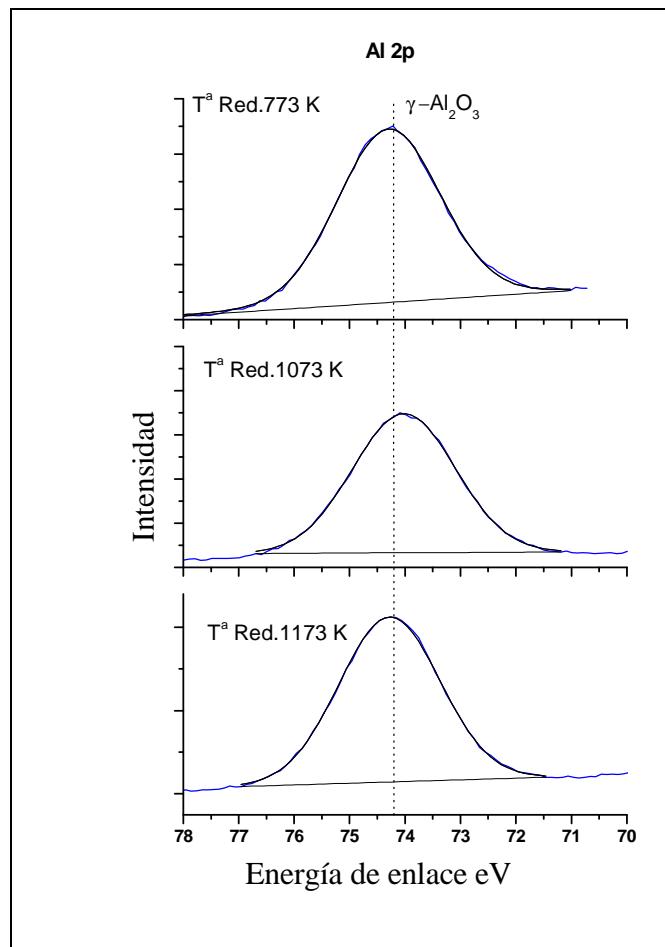


Fig.II.1 Espectro de XPS del Al 2p

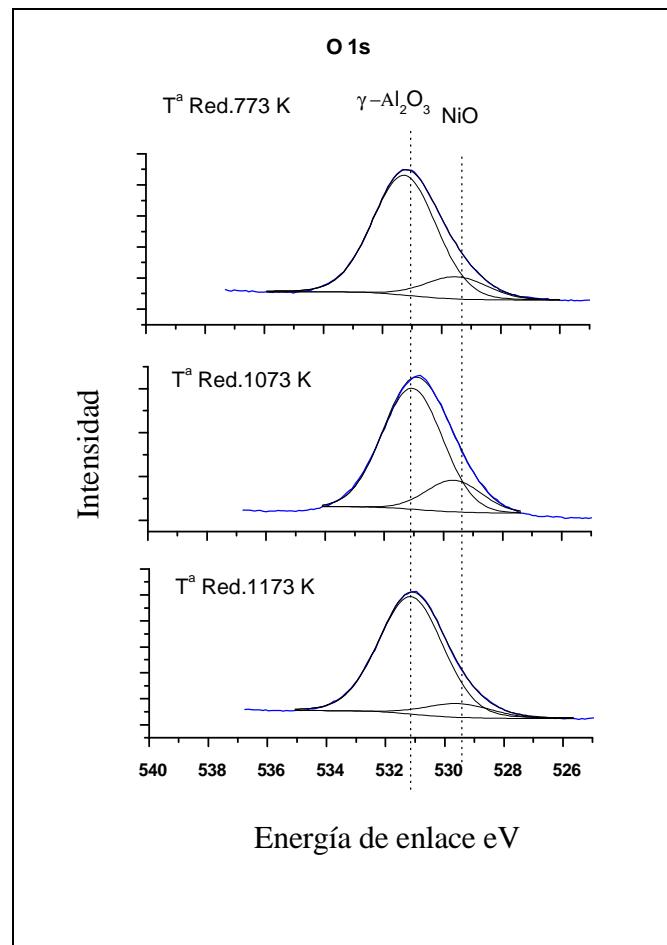


Fig.II.2 Espectro de XPS del O 1s

## Anexo III-Efecto de la concentración de Níquel

En este apartado se estudia el efecto que tiene la concentración de la disolución de níquel para la preparación del catalizador en su actividad. Las concentraciones tomadas fueron 0.1M (Concentración que se utilizó en la preparación del resto de monolitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  y cuya preparación se explicó con anterioridad) y 0.3 M. De esta última se prepararon 25 ml a partir de 2 g de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 2.225 g de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y 0.1 ml de  $\text{NH}_3$  (25%). Se tomaron 8 ml de la disolución preparada, se introdujo en un tubo de ensayo junto con el monolito a impregnar y se mantuvo en agitación sobre su propio eje durante 24h. Tras esto se siguió el mismo procedimiento de secado y calcinación que se llevó a cabo con el resto de los monolitos estructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  que se explicó en el apartado 2.1.1 de la metodología.

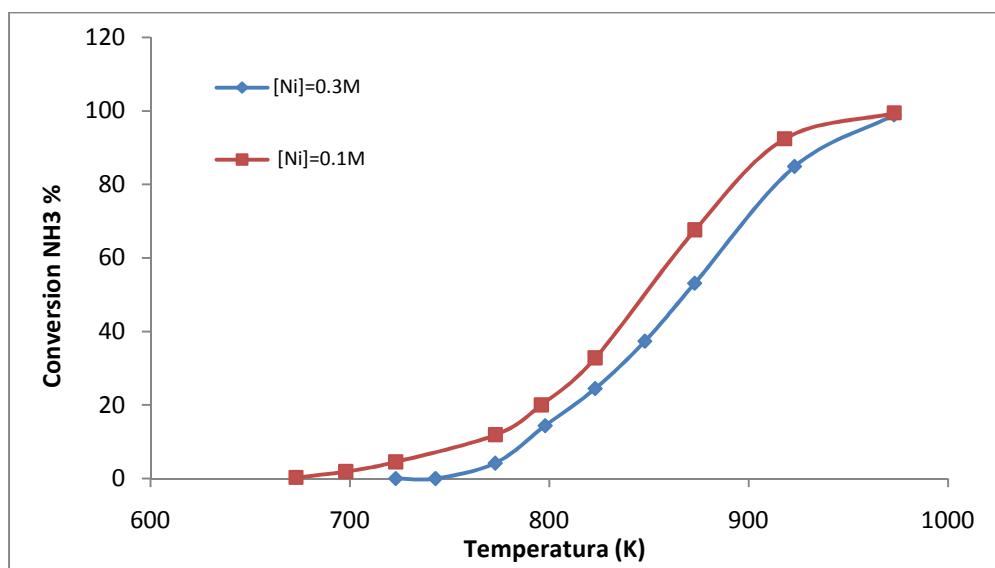


Fig.III.1 Efecto de la [Ni] en la disolución inicial sobre la conversión

El efecto que tiene la carga de metal activo sobre la conversión de amoniaco ha sido estudiado con anterioridad por diversos autores [26,54]. En la figura III.1 se observa que al aumentar la concentración de níquel, disminuye la conversión. Se sabe que la conversión del amoniaco aumenta al aumentar la concentración del metal activo. Llegado un determinado momento un aumento de la concentración de níquel disminuye la conversión, este fenómeno es fácilmente entendible si se cae en la cuenta de que al

*Instituto de Carboquímica Centro Politécnico Superior*

aumentar la carga, las subcapas de Ni no son accesibles, disminuye el área superficial por el taponamiento de los poros, etc. y por ello la conversión disminuye [26].

## Anexo IV-Espectros de XPS Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Las figuras IV.1 y VI.2 respectivamente reflejan los espectros del aluminio en el orbital 2p y del oxígeno en el 1s obtenidos mediante XPS de los monolitos Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tanto "fresco" como tras reacción.

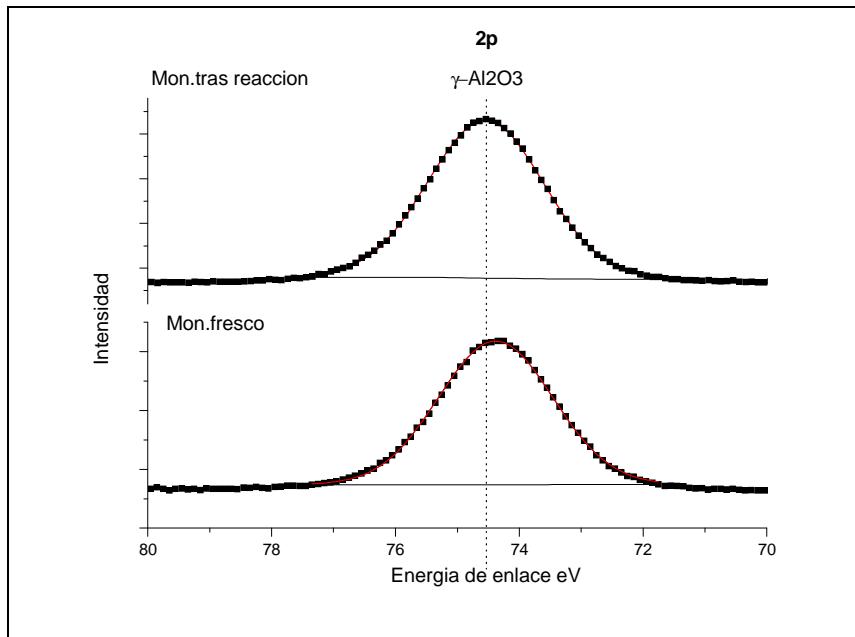


Fig.IV.1 Espectro de XPS del Al 2p

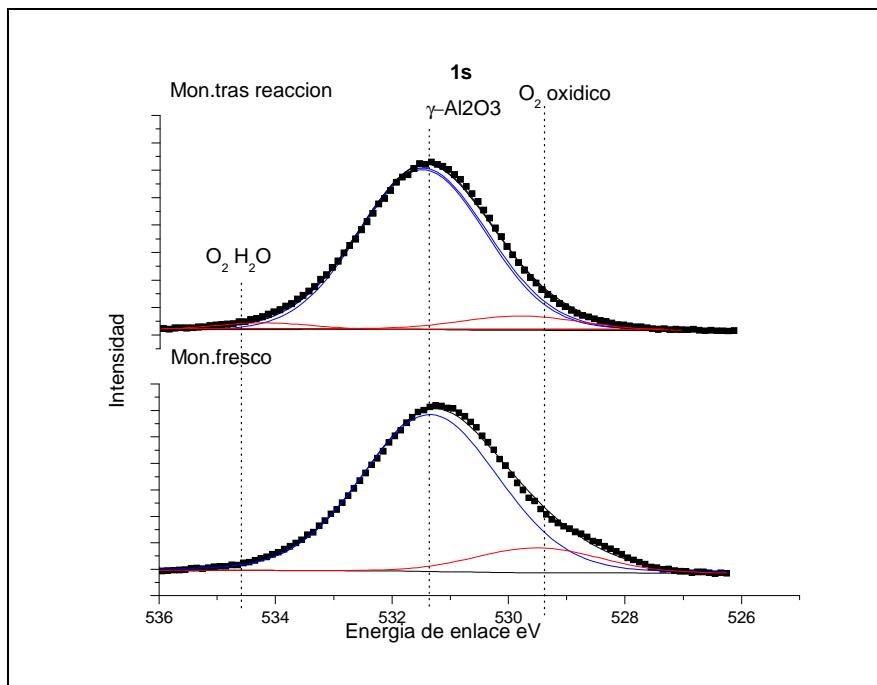


Fig.IV.2 Espectro de XPS del O 1s

## Anexo V-Modelos cinéticos

En este anexo se presenta un pequeño resumen de algunos de los mecanismos cinéticos propuestos por diversos autores para explicar la reacción de descomposición del amoniaco.

**McCabe** (1982) fue uno de los primeros autores en proponer un modelo cinético para explicar el mecanismo de esta reacción. Llevó a cabo el estudio de la reacción de descomposición de amoniaco sobre hilos níquel, en un rango de temperatura entre 700 y 1400K, variando las presiones de NH<sub>3</sub> entre 5.3 y 133 Pa [27]. Concluyó que la velocidad de descomposición era independiente de la presión de amoniaco a temperaturas inferiores a 1000K, incrementando el orden de dependencia al aumentar la temperatura hasta convertirse en una reacción de primer orden respecto al amoniaco a temperaturas superiores a 1300K. También comprobó que la transición desde orden cero a primer orden, se reflejaba en una disminución de la energía de activación desde 211 KJ (a bajas T<sup>a</sup>) hasta menos de 25 KJ (a altas T<sup>a</sup>). El mecanismo propuesto por McCabe es el siguiente:

- (1) NH<sub>3</sub>(g)  $\leftrightarrow$  NH<sub>3</sub>(ads)
- (2) NH<sub>3</sub>(ads)  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>(ads)
- (3) NH<sub>2</sub>(ads)  $\rightarrow$  NH(ads)
- (4) NH(ads)  $\rightarrow$  N(ads)
- (5) N(ads)  $\rightarrow$  2N(ads)
- (6) 2N(ads)  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>(g)

De acuerdo a este mecanismo y asumiendo que el nitrógeno adsorbido es la única especie presente en concentraciones apreciables en la superficie, bajo las condiciones de operación, el autor calcula la ecuación cinética general:

$$r = \frac{\frac{k_1 k_2 P_{NH_3}}{k_{-1} + k_2}}{1 + \frac{k_1 k_2 P_{NH_3}}{n_o k_5 [k_{-1} + k_2]}}$$

A bajas temperaturas la desorción de nitrógeno es la etapa determinante por lo que la ecuación cinética se puede expresar:

$$r = n_o k5$$

Sin embargo a altas temperaturas la etapa controlante es la adsorción del amoniaco por lo que la ecuación cinética se puede aproximar a:

$$r = k1P_{\text{NH}_3}$$

**Oyama** (1991) investigó la cinética y el mecanismo de la reacción de descomposición de amoniaco sobre catalizadores de nitruro de vanadio en un intervalo de temperatura de 800 a 1000K variando la presión parcial del amoniaco entre 20.9 y 79.2 KPa [28]. Los resultados que obtuvo fueron similares a los hallados por McCabe, la reacción era de orden cero a bajas temperaturas y de orden uno respecto a la presión parcial del amoniaco a altas temperaturas. Propuso un mecanismo consistente en dos etapas irreversibles, la adsorción del amoniaco y la desorción asociativa del nitrógeno. La etapa controlante dependía de la temperatura de reacción.



A bajas temperaturas, la desorción del nitrógeno se ve dificultada, por lo que la etapa (2) es determinante y la reacción es de orden cero. Por el contrario al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de desorción de nitrógeno, por lo que la etapa limitante es la (1) obteniendo una reacción de primer orden respecto al amoniaco.

**Bradford** (1997) llevó a cabo el estudio de la reacción de descomposición de amoniaco sobre catalizadores de Ru/C en un rango de temperatura entre 643 y 663 K [29]. Se estudió el efecto de la presión parcial del amoniaco variándola entre 1.3 y 12 KPa. También se estudió el efecto de la presión parcial del  $\text{H}_2$ , variándola entre 9.4 y 48 KPa y manteniendo la presión del  $\text{NH}_3$  en 6 KPa. Los datos cinéticos se ajustaron a una ecuación de la siguiente forma:

$$r = kP_{\text{NH}_3}^\alpha P_{\text{H}_2}^\beta$$

Se observó que  $\alpha$  variaba entre 0.75 (643K) y 0.69 (663K) y  $\beta$  entre -2 (643K) y -1.6 (663K) por lo que el efecto inhibidor del hidrógeno es más débil al aumentar la

temperatura. Para explicar estos resultados Bradford presentó el siguiente mecanismo (\* representa un sitio activo libre y X\* la especie adsorbida):

- (1)  $2[\text{NH}_3 + * \leftrightarrow \text{NH}_3*]$
- (2)  $2[\text{NH}_3 + * \leftrightarrow \text{NH}_2* + \text{H}^*]$
- (3)  $2[\text{NH}_2 + * \leftrightarrow \text{NH}^* + \text{H}^*]$
- (4)  $2[\text{NH}^* + * \leftrightarrow \text{N}^* + \text{H}^*]$
- (5)  $3[2\text{H}^* \leftrightarrow \text{H}_2 + 2*]$
- (6)  $2\text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2*$

En este modelo cinético, tanto la desorción asociativa del nitrógeno (6) como la ruptura del enlace N-H (2) se consideran las etapas controlantes. Así mismo, los átomos de nitrógeno adsorbido sobre centros activos del catalizador, N\* se considera el intermedio de reacción más reactivo.

**Chellapa** (2001) su estudio se orientó a la obtención de datos cinéticos de la reacción de descomposición de amoniaco puro para la generación de hidrógeno para pilas de combustible sobre catalizadores de Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21]. La temperatura a la que se llevó a cabo el estudio varió entre 793 y 963 K y la presión entre 0.96 y 2 bar. En el rango de temperatura y presión estudiado se encontró una ecuación cinética que dependía únicamente de la presión parcial de amoniaco de la siguiente forma:

$$r = k_o \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \cdot P_{\text{NH}_3}$$

Concluyeron que el efecto de inhibición del hidrógeno dependía de la presión del amoniaco y de la temperatura, siendo el efecto más intenso a bajas temperaturas y a altas presiones. Por otro lado, se obtuvo una energía de activación mucho mayor que las reportadas por otros autores en estudios anteriores y finalmente se observó que bajo estas condiciones de operación la ruptura del enlace N-H no era la etapa controlante del proceso.

## Anexo VI-Influencia de la dilución del lecho fijo

Muchos de los experimentos realizados con catalizadores heterogéneos se llevan a cabo en reactores de lecho fijo. Los lechos pueden ser diluidos con el objeto de mejorar la isotermicidad del mismo, reducir la dispersión axial o evitar el efecto bypass. Para realizar la dilución se suelen utilizar materiales inertes y que posean buenas propiedades de transferencia de calor.

El experimento consistió en comparar la conversión de dos catalizadores en polvo, uno de ellos diluido. Para ello se pesaron 500 mg de ambos y uno de ellos se diluyó homogéneamente en 250 mg de cordierita y se probaron en la reacción de descomposición de amoniaco alimentando al reactor 20 ml/min de  $\text{NH}_3$  5%.

En la figura VI.1 no se observa ninguna diferencia en la conversión entre ambos monolitos, por lo que se puede concluir que la dilución no tiene ningún efecto en nuestro catalizador. Así que se consideró que utilizar el catalizador en polvo sin diluir fueran las condiciones óptimas en el reactor de lecho fijo.

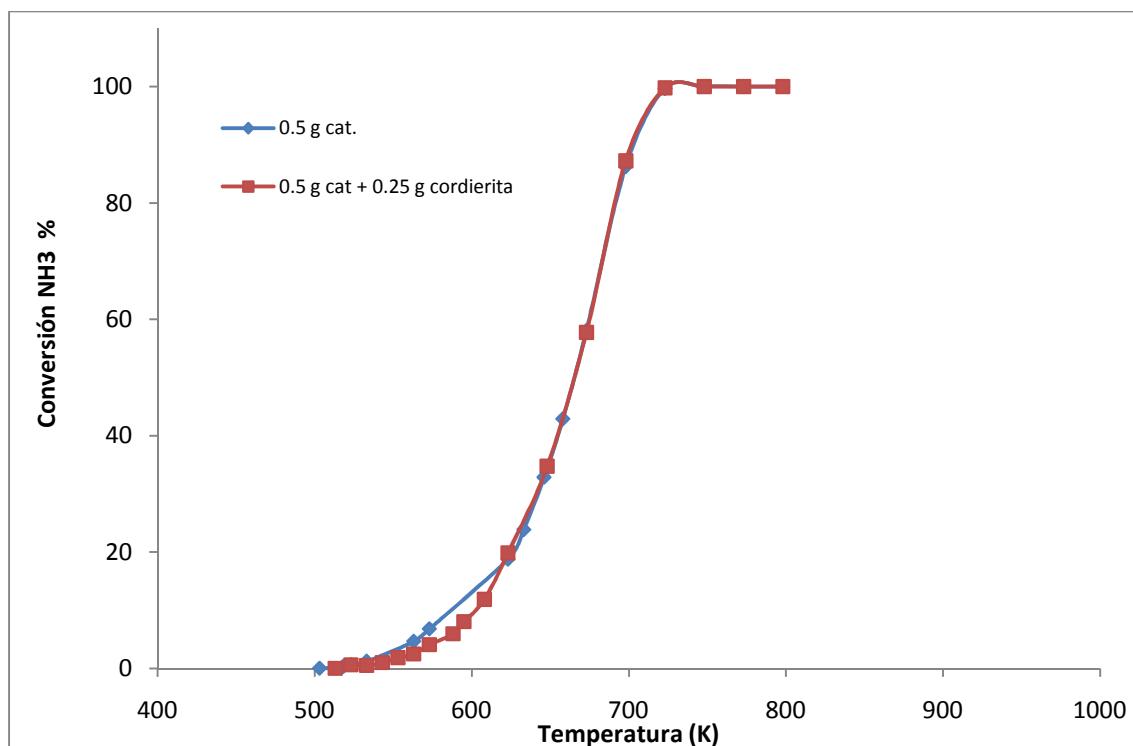


Fig.VI.1 Efecto de dilución en la conversión

## Anexo VII-Tratamientos térmicos

En este apartado se estudió la influencia de diversos tratamientos térmicos en la estructura de las nanofibras. Se realizaron tratamientos térmicos a monolitos soportados en CNFs a 973 K (a), 1073 K (b) y 1223 K (c) en atmósfera inerte con un caudal de 50 ml/min de Ar durante 2 h y 10 K /min, adicionalmente se sintetizó un catalizador con CNFs a mayor temperatura que la habitual 1073 K con una alimentación de 100 ml/min de  $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2:\text{Ar}$  (10:10:80) (d).

Considerando que la metanación de las nanofibras tiene lugar en un flujo de hidrógeno a altas temperaturas y causaría la sinterización del rutenio, se investigó la estabilidad térmica de las CNFs anteriores comparando el comportamiento de las mismas frente al de CNFs "puras" mediante una termogravimetría en hidrógeno.

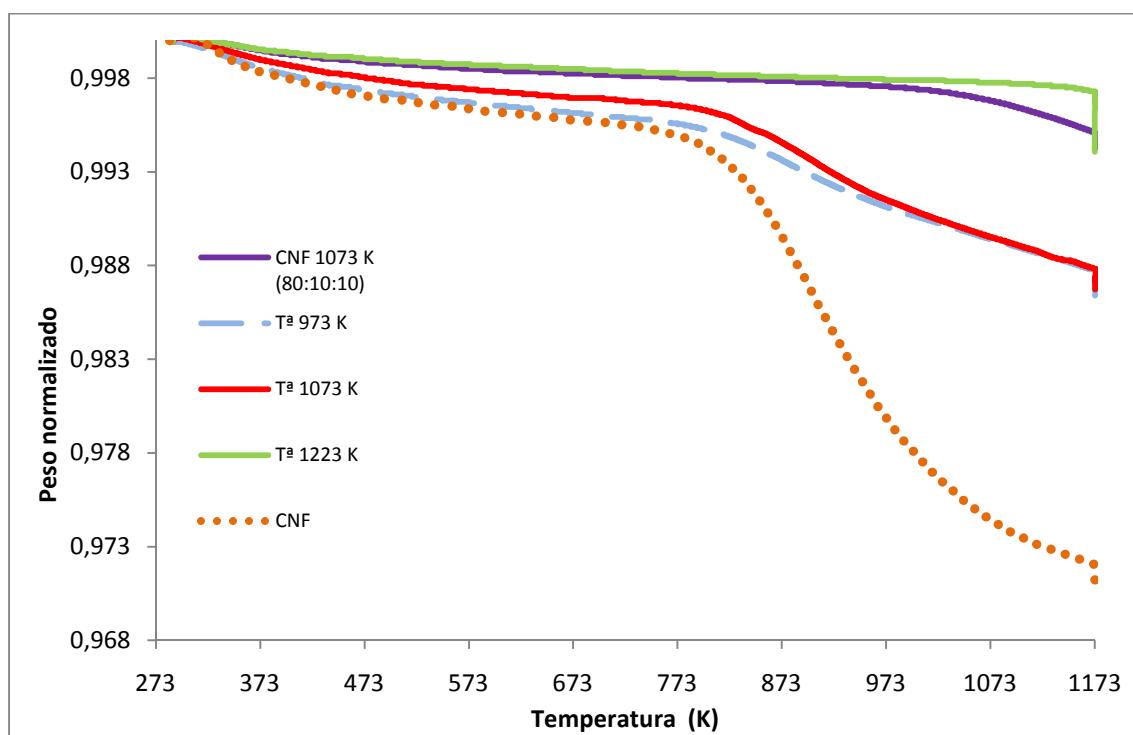


Fig.VII.1 TGA/H<sub>2</sub>

Como se puede observar en la figura VII.1 la temperatura de metanación de las CNFs puras es menor que la de del resto, por tanto los tratamientos térmicos y el hecho de sintetizar las CNFs a mayor temperatura reducen la reactividad de estas con el H<sub>2</sub> mejorando la estabilidad térmica, siendo este efecto más notable en (c) y (d).

En la figura VII.2 se observa que en todos los monolitos existen CNFs y que no han gasificado al llevar a cabo el tratamiento térmico. De acuerdo al análisis de TGA se observó que las CNFs más resistentes se dan en el caso de postratamiento térmico a 1223 K y en el caso de CNFs crecidas a 1073 K, sin embargo en este último parece que tras el análisis de SEM aparentemente la cantidad de fibras crecidas es menor. Por tanto para conocer el contenido exacto de nanofibras en cada caso se llevó a cabo un análisis de TGA en atmósfera oxidante.

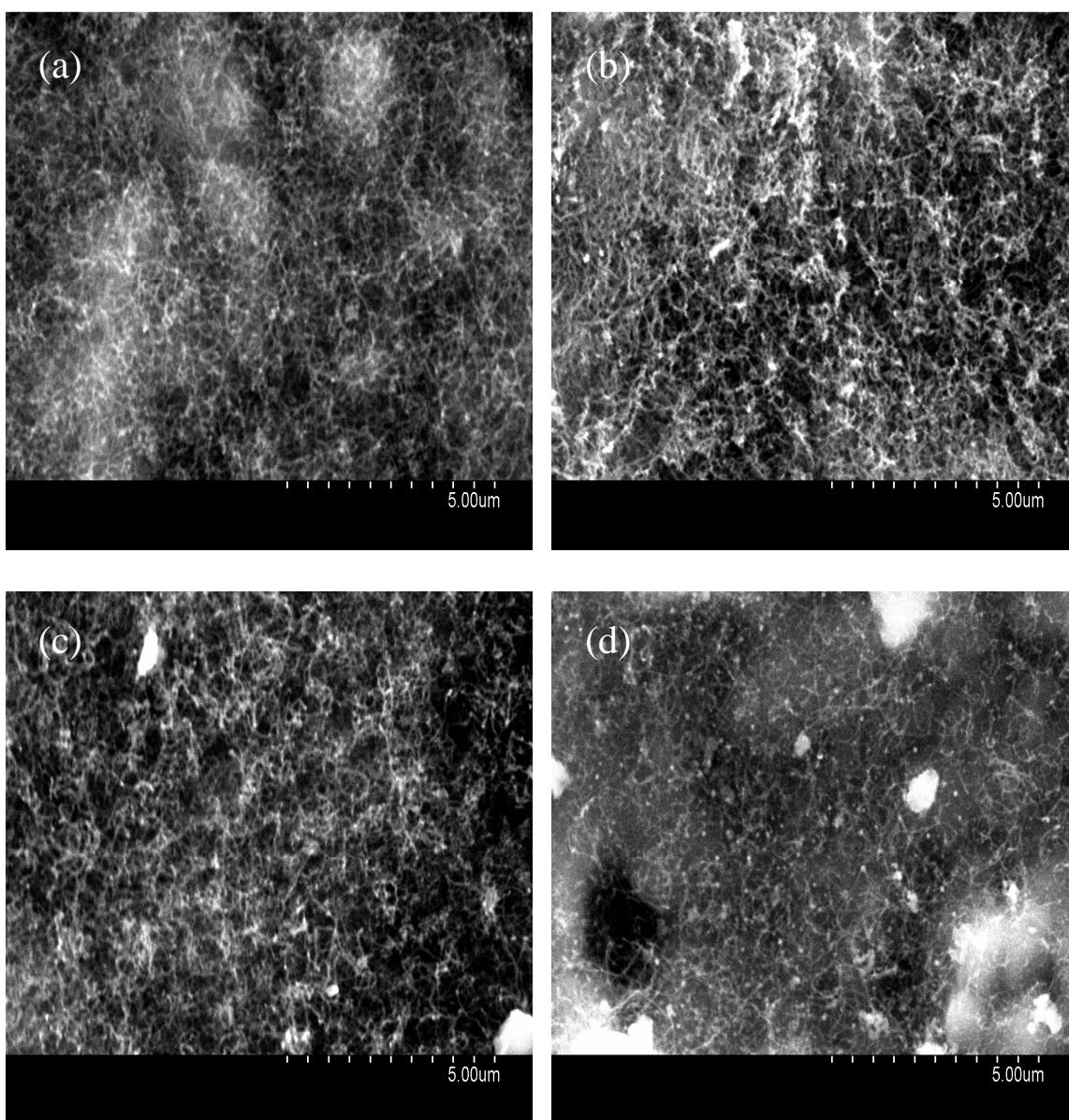


Fig.VII.2 Imágenes de SEM de los monolitos con CNFs

En la figura VII.3 se observa que tras normalizar por peso real de CNFs, el catalizador (c) es el más estable al tratamiento de oxidación y aparentemente la temperatura de metanación en este caso es superior a 1173 K.

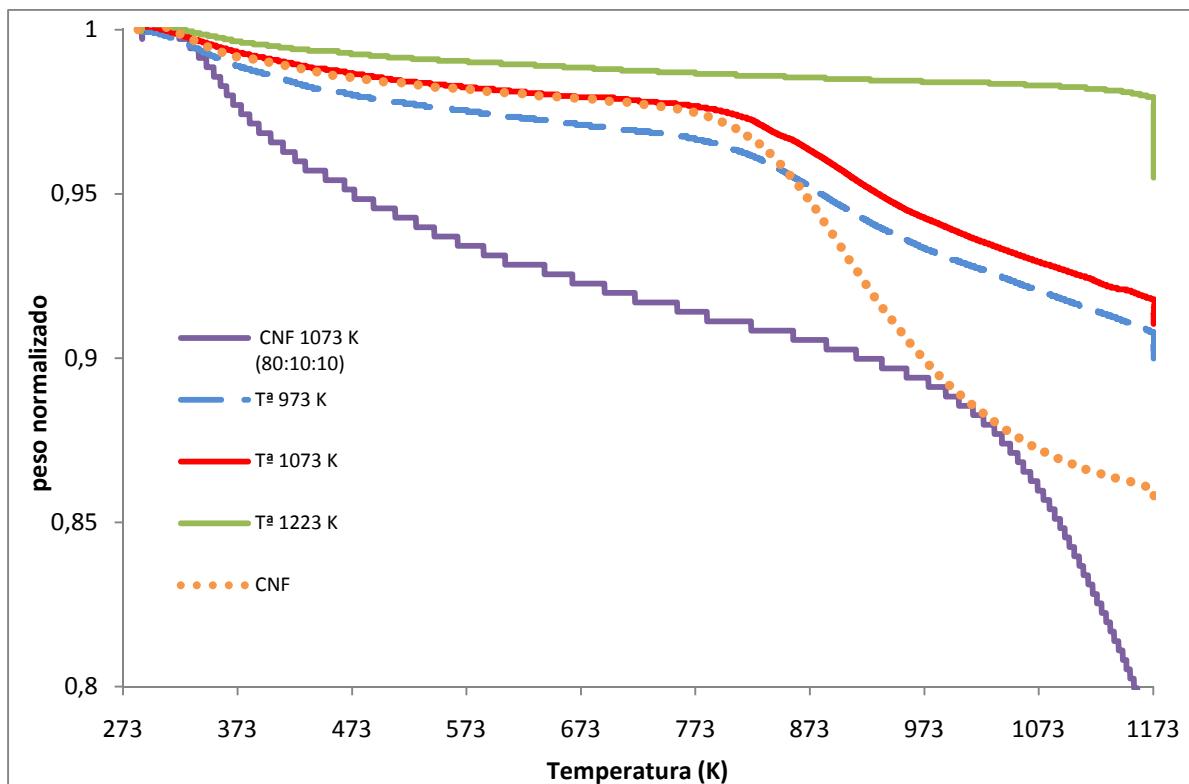


Fig.VII.3 TGA/Aire

Es bien conocido que los tratamientos térmicos de materiales carbonosos son responsables de la modificación de la estructura carbonosa a nivel superficial, incrementando el grado de grafitización de las capas superficiales de las CNFs, aumenta la estabilidad a la oxidación y como consecuencia la conductividad se ve incrementada favoreciendo la actividad catalítica en la reacción de descomposición de  $\text{NH}_3$  ya que este efecto facilita la desorción asociativa de los átomos de nitrógeno. Así mismo, la estructura grafítica favorece la formación de partículas de rutenio más pequeñas [62,63,69].