

# Nuestra Facultad

## RESÚMENES DE TESIS DOCTORALES

### Producción de hidrógeno por descomposición de amoníaco: diseño de nuevos catalizadores basados en rutenio, estudio de los mecanismos de reacción en su superficie y aplicación en un reactor membrana

D. Francisco Rafael García García. *Autor*

D. Antonio Guerrero Ruiz y

D.ª Inmaculada Rodríguez Ramos. *Directores*

*Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica*

*Fecha de lectura: 12 de diciembre de 2009*

*Calificación: Sobresaliente cum laude por unanimidad*

*Mención Doctorado Europeo*

Hoy en día, la clara relación que existe entre energía (producción, transporte y consumo) y contaminación atmosférica pone en evidencia la necesidad de utilizar vectores energéticos limpios. Los nuevos vectores energéticos hacen posible el desarrollo de las actuales políticas medioambientales, reduciendo o eliminando la emisión de gases con efecto invernadero a la atmósfera. En este escenario, dos tecnologías están atrayendo la atención de la opinión pública y del sector privado: el  $H_2$  como vector energético y las pilas de combustible como sistemas eficaces para la producción de energía eléctrica. Sin embargo, la aplicación del  $H_2$  como vector energético pasa por el desarrollo de nuevos métodos para su almacenamiento y transporte. En este sentido, las propiedades físicas del  $NH_3$  (líquido a temperatura ambiente y bajas presiones) y su alta densidad energética (17% en peso de  $H_2$ ) hacen posible el uso de éste como molécula almacén de  $H_2$ . Por otro lado, esta molécula presenta la ventaja de que su descomposición genera corrientes libres de  $CO_x$ :  $NH_3 \rightarrow N_2 + H_2$ .

El objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido estudiar la descomposición catalítica del  $NH_3$  desde tres puntos de vista. En primer lugar, se realizó una investigación en la que se midió la actividad catalítica, en un reactor catalítico

convencional (RCC), de los diferentes catalizadores soportados seleccionados. Una vez estudiadas y definidas las propiedades químico-físicas que determinan una mayor actividad catalítica, se evaluó el efecto de un reactor catalítico multifuncional de membrana (RCMM) en la conversión del amoníaco y en la selectividad hacia hidrógeno. Por último se estudiaron los mecanismos de la reacción en superficie, utilizando técnicas «*in situ*».

### DISEÑO Y SÍNTESIS DE NUEVOS CATALIZADORES SOPORTADOS:

La optimización de los actuales catalizadores soportados, empleados en la descomposición catalítica del  $NH_3$ , requiere de la síntesis de nuevos materiales que puedan ser empleados con soportes, del crecimiento cristalino controlado de las fases activas y de un conocimiento profundo de la acción promotora de los dopantes utilizados.

De acuerdo con la bibliografía los materiales empleados como soporte, en la descomposición catalítica del  $NH_3$ , deben de ser; básicos, conductores de la electricidad, con un área superficial elevada que facilite la dispersión de la fase activa y estables en las condiciones de reacción. En este sentido, los materiales carbonosos empleados en este trabajo se adaptan perfectamente: grafitos de alta superficie (comerciales), carbones activos (comerciales), nanotubos de carbono (producidos en el Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos [GDMCH] de la UNED-ICP/CSIC) y nanotubos de carbono dopados con N (GDMCH). Los nanotubos de carbono y los nanotubos de carbono dopados con N se obtuvieron respectivamente por descomposición catalítica de  $C_2H_2$  o  $C_2H_2/NH_3$  en un reactor de lecho fluidizado, utilizando un catalizador de  $Fe/SiO_2$ . La Figura 1 muestra los nanotubos de carbono después de haber sido purificados con distintos tratamientos ácidos. Por otro lado, la basicidad, conductividad eléctrica y grafitización de los soportes se incrementó después de tratarlos a alta temperatura en atmósfera inerte. Todos los soportes empleados en este trabajo fueron caracterizados por TEM, HRTEM, BET- $N_2$ -77K, TPD y TPO.



Figura 1. Imágenes TEM de los nanotubos de carbono, empleados como soportes de catalizadores, obtenidos por descomposición catalítica de  $C_2H_2$ : (A) Purificados con HF; (B) Purificados con HF +  $NNO_3$ . [F.R. García-García et al., *Catalysis Today*, **133–135**, 815–821 (2008).]

Es bien sabido que el Ru es uno de los metales más activos en la descomposición catalítica del  $NH_3$ , por lo que se eligió como fase activa de los distintos catalizadores soportados empleados en este trabajo. Los catalizadores de Ru se prepararon por impregnación a humedad incipiente de los diferentes soportes con una disolución acuosa de  $Ru(NO)(NO_3)$ . El control del tamaño, la forma y la distribución de la partícula metálica durante la síntesis de los catalizadores y su interacción con los diferentes soportes han sido uno de los principales retos estudiados en esta Tesis Doctoral. La Figura 2 muestra cómo las caras de la partícula de Ru cambian en función del tamaño de la misma.

Por otro lado, es ampliamente aceptado que la desorción asociativa de los átomos de N para formar  $N_2$  es la etapa limitante en la descomposición catalítica del  $NH_3$  y que la transferencia electrónica desde elementos electropositivos hacia la fase activa disminuye la energía de activación de la formación de  $N_2$ . De acuerdo con lo ante-

rior, se determinó estudiar el efecto promotor del Na en la actividad catalítica de los catalizadores. Los catalizadores de Ru promovidos con Na se prepararon por impregnación a humedad incipiente sucesiva de los catalizadores de Ru con una disolución acuosa de NaOH. Todos los catalizadores empleados en este trabajo fueron caracterizados por XPS, TPR y quimisorción de CO.

Por último, las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un RCC. El principal objetivo en esta parte del trabajo fue estudiar diferentes factores que afectan la actividad catalítica: soporte, tratamiento térmico aplicado al soporte, tamaño de partícula de Ru y la presencia del promotor Na. Además, en las instalaciones «European Synchrotron Radiation Facility - ID24» de Grenoble, se estudió por Quick-XANES la evolución de las partículas de Ru durante la descomposición catalítica del  $NH_3$ . La Figura 3 muestra el efecto del tratamiento térmico y de la adición de N sobre los nanotubos de carbono en la reacción de descomposición de  $NH_3$ .

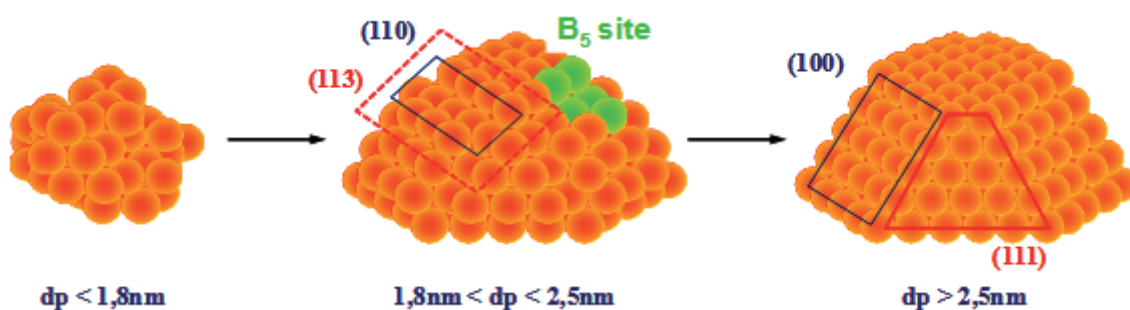


Figura 2. Diferentes etapas del crecimiento de una partícula de Ru. [F.R. García-García et al., *Topics in Catalysis*, **52**, 758–764 (2009).]

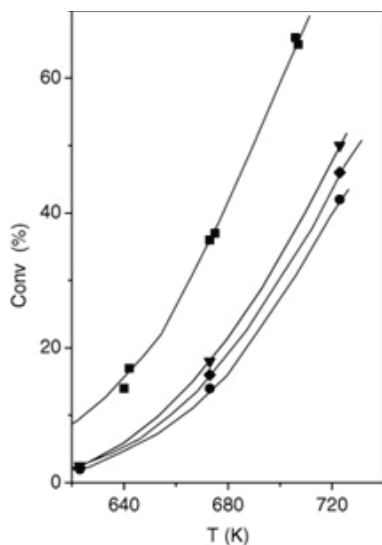


Figura 3. Conversión obtenida en un RCC durante la reacción de descomposición del  $\text{NH}_3$  para los catalizadores: (●) RuCNTs-0, (■) RuCNTs-N, (◆) RuCNTs-1 y (▼) RuCNTs-2. [R. García-García et al. *Carbon*, **48**, 267-276 (2010).]

## DESARROLLO DE UN REACTOR CATALÍTICO MULTIFUNCIONAL DE MEMBRANA (RCMM)

El RCMM empleado en este trabajo integra en una misma unidad, un reactor catalítico y una membrana de Pd altamente selectiva al  $\text{H}_2$ . Este reactor ofrece significativas ventajas sobre los métodos de producción de  $\text{H}_2$  existentes, ya que puede trabajar a temperaturas significativamente más bajas y/o usar menos cantidad de catalizador que los reactores catalíticos convencionales. Por otro lado, combina en una sola etapa el proceso de generación y separación del  $\text{H}_2$ . Esto es posible debido a la altísima selectividad de la capa de Pd, que hace posible que solo el  $\text{H}_2$  producido durante la descomposición del  $\text{NH}_3$  atraviese la membrana de Pd. En esta parte del trabajo también se han estudiados los efectos de la temperatura y del gas de arrastre sobre la permeabilidad del  $\text{H}_2$  a través de la capa de Pd. La Figura 4 muestra el aspecto de una de las membranas de Pd utilizadas en la descomposición catalítica del  $\text{NH}_3$ , después de 100 h de reacción.

Las membranas de Pd se depositaron sobre soportes tubulares de acero inoxidable poroso, por electroless plating deposition en el «department of chemistry engineering» de «Worcester Polytechnic Institute» (EE.UU.). Todas las membranas empleadas en este trabajo fueron caracterizadas midiendo su permeabilidad a  $\text{H}_2$ , He y  $\text{NH}_3$  a distintas temperaturas y presiones transmembrana.

## ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE LA REACCIÓN EN SUPERFICIE

En el último capítulo de esta Tesis Doctoral se recurrió a las dos técnicas para estudiar los mecanismos de reacción

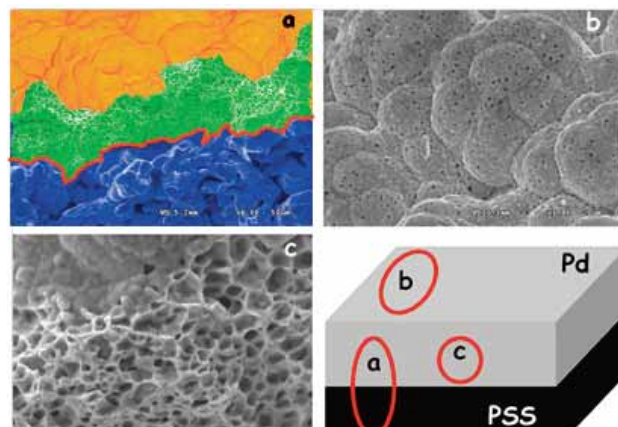


Figura 4. Imágenes SEM de una de las membranas de Pd empleadas en la reacción de descomposición de  $\text{NH}_3$ , después de 100 h de reacción: (a) corte transversal, (b) plano basal y (c) capa de Pd. [F.R. García-García et al., *Catalysis Communications*, **9**, 482-486 (2008).]

en superficie sobre los distintos catalizadores: Análisis Temporal de Productos (TAP) e Intercambio Isotópico  $\text{H}_2/\text{D}_2$ .

Los experimentos TAP se llevaron a cabo en los laboratorios del «Centre for the Theory and Application of Catalysts» de la «Queen University of Belfast» (UK). Estos experimentos han hecho posible estudiar las diferencias en los mecanismos de reacción entre los catalizadores de Ru e Ir, tal y como se muestra en la Figura 5. Además, se evaluó el efecto del tratamiento térmico aplicado sobre los soportes y del promotor alcalino en el mecanismo de reacción.

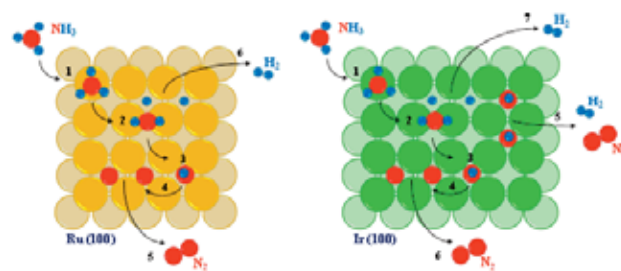


Figura 5. Esquema de las reacciones superficiales, durante la reacción de descomposición de  $\text{NH}_3$ , sobre una partícula de Ru y sobre una partícula de Ir. [F.R. García-García et al., *Journal of Catalysis*, in press.]

Por último, los experimentos desarrollados en el «Equipe Catalyse par les Métaux /LACCO» del CNRS-Université de Poitiers (Francia), además de informarnos sobre la naturaleza de las partículas metálicas de Ru han proporcionado información muy útil sobre el probable comportamiento del  $\text{H}_2$  durante la descomposición del  $\text{NH}_3$ , lo que hace posible proponer un mecanismo probable para desorción asociativa de los átomos de H para formar  $\text{H}_2$ .