

ANÁLISIS POR XPS DE LA FORMACIÓN DE NITRUROS EN UN CATALIZADOR DE CARBURO DE TUNGSTENO PARA LA DECOMPOSICIÓN DE AMONÍACO

Walter Torres Hernández
Universidad del Valle

Recibido: octubre 8, 2009 Aceptado: noviembre 4, 2009

Resumen

La descomposición de amoníaco es de interés actual como una fuente limpia de hidrógeno para celdas combustibles y también como un componente necesario para la limpieza del gas de síntesis producido por gasificación de la biomasa. Una publicación reciente demostró que en muestras de carburo de tungsteno pre-tratadas con mezclas de hidrogeno y monóxido de carbono, el amoníaco se descompone a 650°C sin aparente desactivación del catalizador durante 12 horas. El presente trabajo muestra el análisis por espectroscopía foto-electrónica de rayos X de los cambios composicionales que sufre la superficie del catalizador después de la reacción de descomposición. Los espectros evidencian la formación de nitruros de tungsteno, mas no de nitruros de carbono, lo cual sugiere la participación de especies W_xN_y como intermediarios claves en la reacción catalizada.

Palabras claves: Amoníaco, Descomposición de amoníaco, Carburo de tungsteno, XPS.

Abstract

Ammonia decomposition is of current interest in several scenarios, for instance, the generation of hydrogen for fuel cells and synthesis gas (syngas) clean up. Recently, it was shown that, after pretreatment with H_2/CO , tungsten carbide catalyzes the decomposition of ammonia at 650 °C with no apparent catalyst deactivation for at least 12 h. This work shows the analysis (by *ex-situ* X-ray Photoelectron Spectroscopy) of the composition changes that occur on the catalyst surface after the decomposition. The spectra are consistent with the formation of tungsten nitride rather than carbon nitride, suggesting that W_xN_y species are key components in the catalytic reaction.

Keywords: ammonia decomposition, tungsten carbide, XPS.

1 Introducción

En el siglo 21, la biomasa es de nuevo una fuente atractiva de combustibles y materias primas y hay un interés mundial en desarrollar tecnologías basadas en ella [1]. Una de estas tecnologías es la gasificación, proceso mediante el cual la biomasa (tratada a temperaturas superiores a 500 °C en un ambiente deficiente de oxígeno) es convertida en “gas de síntesis” (o “*syngas*”), una mezcla cuyos componentes principales son monóxido de carbono e hidrógeno molecular. El *syngas* contiene también agua, dióxido de carbono y otros subproductos.

El *syngas* transporta cerca del 70 % de la energía almacenada en la biomasa de partida. Este producto gaseoso (del cual puede separarse H_2 para uso en celdas combustibles) puede usarse para síntesis de metanol e hidrocarburos líquidos. Los “otros subproductos” mencionados arriba son alquitranes y otros compuestos que contienen nitrógeno, azufre y cloro (principalmente NH_3 , H_2S y HCl).

Uno de los principales retos en la comercialización de la gasificación de la biomasa es el de disminuir las concentraciones de los subproductos hasta niveles suficientemente bajos como para cumplir con regulaciones ambientales y obtener un gas de síntesis que sea compatible con las aplicaciones finales.

Para lograr una disminución satisfactoria en las concentraciones de los contaminantes es necesario optimizar los sistemas de gasificación y recurrir a procesos secundarios y terciarios para obtener el producto requerido por la mayoría de usuarios potenciales. Entre las opciones de tratamiento secundario, las rutas catalíticas son de gran interés porque ofrecen la posibilidad de transformar los contaminantes (especialmente los alquitranes y el amoníaco) en compuestos gaseosos útiles, lo cual incrementaría la rentabilidad del gas de síntesis.

Es deseable que estos catalizadores tengan resistencia mecánica y sean resistentes a la desactivación (por ejemplo, por depósitos de carbono) y al envenenamiento (principalmente por adsorción química de compuestos azufrados). Para satisfacer estos requisitos es necesario combinar catalizadores con una variedad de sitios (ácidos, metálicos, redox). En este sentido, catalizadores basados en tungsteno (carburos, nitruros, sulfuros) son útiles en una gran variedad de reacciones. Entre estos materiales, el carburo de tungsteno, WC, es de gran interés por su gran dureza, estabilidad térmica y porque tiene propiedades catalíticas similares a las del platino [2]. Un trabajo reciente discutió la descomposición de amoníaco sobre WC en presencia de los principales productos de gasificación (CO , H_2 , CO_2 , H_2O , e hidrocarburos aromáticos) y el efecto de estos productos en el rendimiento y la selectividad de la reacción [3]. Aparentemente, la superficie de WC sufre una reconstrucción considerable durante el pre-tratamiento del catalizador (en una atmósfera reductora) y en la presencia de amoníaco. El presente trabajo describe el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los cambios de composición de la superficie catalítica de WC durante la descomposición de amoníaco en una atmósfera inerte. El estudio sugiere que hay formación de nitruros de tungsteno, W_xN_y , intermediarios durante la descomposición de amoníaco.

2 Sección Experimental

2.1 Materiales. El catalizador, WC, usado en este estudio fue comprado a Alfa Aesar. Todos los gases puros (H_2 , He y N_2) y una mezcla patrón de NH_3 en He (10%vol) eran grado UHP.

2.2 Caracterización del catalizador. WC fue caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM). El área superficial fue obtenida por experimentos BET.(3) El análisis mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) fue realizado con un instrumento XPS-Kratos Axis165, el cual contiene un analizador semiesférico (radio promedio = 165mm), un sistema de detección de ocho canales y un sistema de neutralización de carga. La fuente de rayos X era la línea de Mg $K\alpha_{1,2}$ (1253 eV). La presión en la cámara de ultravacío durante las mediciones era menor que 10^{-12} bar. La emisión de radiación satélite fue corregida en los espectros. El procedimiento de análisis de la forma de los picos (*peak shape fitting*) fue realizado con la ampliamente usada función de Voight, implementada en el software de Kratos.

2.3 Descomposición de amoníaco. La reacción con rampa de temperatura (*temperature programmed reaction*, TPRx) y los experimentos de desorción con temperatura programada (*temperature programmed desorption*, TPD) fueron realizados en un micro-reactor *plug flow* de acero inoxidable (diámetro interno = 0.76 cm). El catalizador (50 mg) fue puesto entre lanas de vidrio, en el centro del reactor, con un termopar insertado en el fondo de la cama del catalizador. Las muestras del catalizador fueron pre-tratadas en el flujo de varios gases reductores (H_2 , CO, y una mezcla 80/20 de H_2 -CO). Todos los pre-tratamientos fueron realizados a 650°C por 1 h (después de una rampa de temperatura desde 30 hasta 650°C, a 5°C/min). Después del pre-tratamiento, el catalizador fue enfriado a temperatura ambiente en un flujo de He. Los experimentos de TPRx fueron realizados con una rampa de temperatura desde 30 hasta 450°C a 5°C/min seguida por una rampa hasta 650°C a 1°C/min. El reactor era alimentado con una mezcla de NH_3 /He 4/96 a una rata de flujo total de 100 sccm, usando controladores electrónicos de flujo.

Para los experimentos de TPD, el amoníaco fue pre-adsorbido en WC (pre-tratado en H_2 -CO 80/20) por flujo continuo a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 0.5 h. Luego el catalizador fue sometido a flujo de He a temperatura ambiente durante 0.5 h. La desorción del NH_3 fue realizada en He (14 sccm), haciendo una rampa de temperatura desde 25 hasta 650°C a 15°C/min.

La actividad del catalizador (*time on stream*, TOS) fue evaluada a varias temperaturas en el rango 475-650°C. Para este grupo de experimentos, el catalizador fue pre-tratado con la mezcla de H_2 /CO a 650°C por 1 h. Después, el flujo de H_2 /CO fue cambiado por un flujo de He, hasta que la temperatura del reactor descendió la temperatura de reacción deseada. Posteriormente, el reactor fue alimentado con un flujo continuo de NH_3 (4000 ppm).

2.4 Análisis de productos. Para los experimentos de TPRx y TOS, el gas efluente del reactor fue analizado en paralelo por cromatografía de gases (Varian CP-3380) equipado con una válvula de inyección de 4 puertos, un dispositivo automático para la programación del muestreo y la inyección, una columna Hayesep Q (longitud = 1.8 m) de 80/100 mesh y un detector de conductividad térmica (TCD).

Para los experimentos de TPD, el reactor estaba acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo (Pfeiffer Prisma QMS 200) operado en modo de barrido (desde $m/z = 0$ hasta 200) o en modo de detección de un solo ión (*single ion detection*) para la detección de amoníaco ($m/z = 17$) y nitrógeno ($m/z = 28$) desorbidos.

3 Resultados y discusión

3.1 Espectros XRD y TPD. El espectro XRD de WC mostró dos señales fuertes y agudas a $2\theta = 30.22$ y 31.60° , indicando distancias interplanares de 296 and 283 pm, que equivalen a los parámetros de red a_{hex} y c_{hex} característicos del α -WC [3]. El espectro no muestra señales características de W metálico, WO_3 u otras fases de carburo (WC_{1-x} y $\beta\text{-W}_2\text{C}$). El análisis EDX arrojó una composición promedia de $\text{W}_{0.4}\text{C}_{0.6}$. Puesto que, bajo las condiciones de nuestros experimentos, EDX no es una técnica cuantitativa, esta composición no necesariamente indica la presencia de un exceso de carbono.

El espectro TPD del NH_3 muestra la desorción de una pequeña cantidad de NH_3 molecular desde 50 hasta 300°C (con un pico a 110°C) y evolución de una mayor cantidad de N_2 por encima de 450°C , con un pico a 550°C (Figura 1). El segundo pico es consistente con fragmentación de moléculas de NH_3 sobre la superficie del catalizador, adsorción fuerte de estos fragmentos (NH_x , N, y H) y, a medida que la temperatura aumenta, desorción de moléculas de N_2 y H_2 de la superficie [4]. Otros productos posibles no fueron detectados. La espectrometría de masas no detectó la presencia de óxido de nitrógeno (NO , $m/z = 30$) ni dióxido de nitrógeno (NO_2 , $m/z = 46$) en el intervalo de temperatura del experimento, indicando que, bajo las condiciones de la reacción, cualquier óxido contaminante de la superficie de WC no reacciona con los átomos de nitrógeno adsorbidos. Tampoco fue detectado HCN, lo cual revela que cualquier acople superficial entre átomos de carbono y de nitrógeno y posterior desorción de la superficie del catalizador es despreciable.

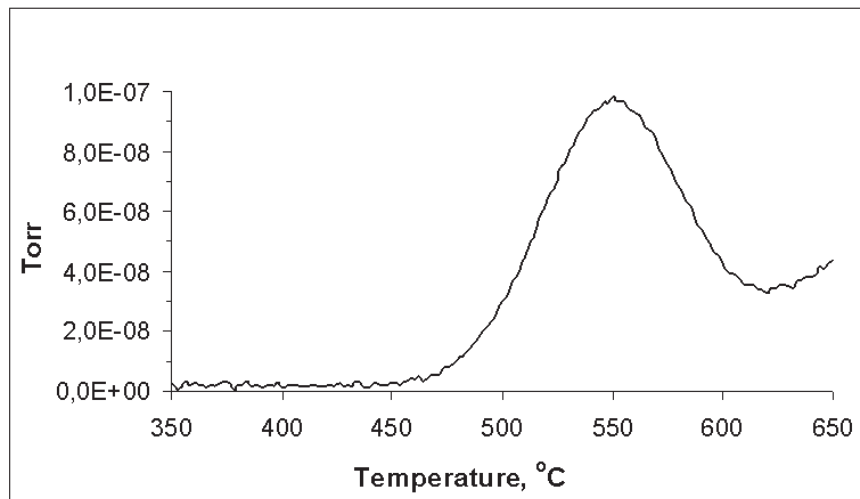


Figura 1. Evolución de N_2 (monitoreo del ión a $m/z = 28$) durante el experimento de TPD de amoníaco sobre WC en He.

En He, bajo una rampa de temperatura ($10\text{ °C}/\text{min}$), la descomposición de amoníaco comienza a 470 °C y logra 100% un poco más allá de 550 °C . En contraste, la misma reacción sobre una superficie de W metálico sólo es detectable a temperaturas por encima de 600 °C .

En los experimentos TOS, la reacción de descomposición estuvo caracterizada por un período de activación, después del cual la reacción logró estado estacionario que fue mantenido durante el resto de cada uno de los experimentos (el tiempo total de reacción a cada temperatura fue 5 h). Es probable que el período de activación, el cual disminuye a medida que la temperatura de reacción aumenta, esté relacionado con la reconstrucción de la superficie del catalizador durante la reacción.

3.2 Espectros XPS. El análisis de la espectroscopia de foto-emisión de rayos X de muestras del catalizador antes y después de correr la reacción catalítica, Figuras 2-4, indica la formación de nitruros de tungsteno (mas no de nitruros de carbono), sugiriendo que especies W_xN_y son intermediarios claves en la reacción de descomposición.

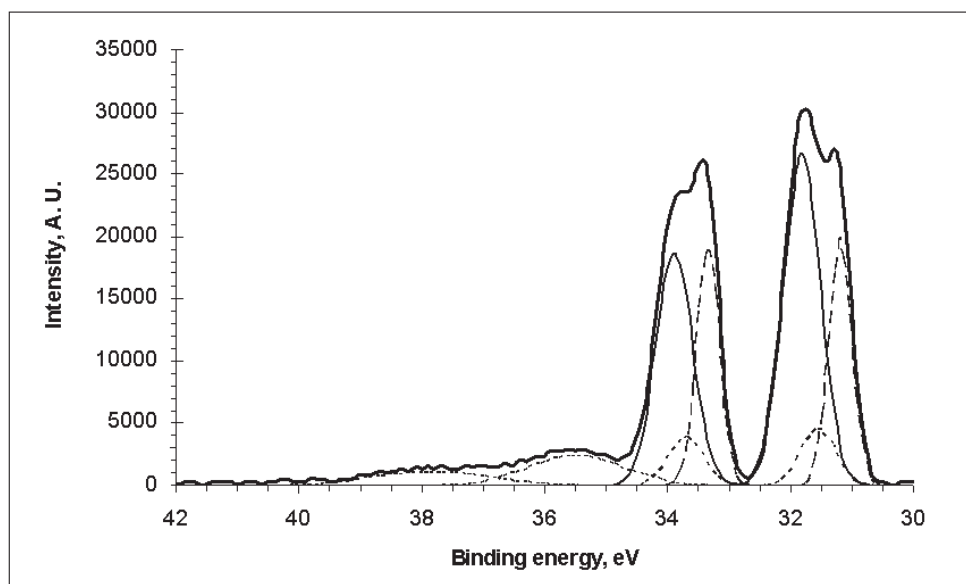
Para las superficie nueva, sin tratar, del catalizador de WC (Figura 2, espectro A), la deconvolución de las señales W4f ($W4f_{7/2}$ y $W4f_{5/2}$) del tungsteno muestra cuatro bandas asignadas a regiones de W metálico (líneas continuas, centradas en 31.81 y 33.89 eV), WC (31.19 y 33.34 eV , líneas discontinuas), una fase WC_x , probablemente W_2C , (31.55 y 33.70 eV , líneas discontinuas) y WO_3 (35.50 y 37.83 eV , líneas punteadas) [5].

El espectro B de la Figura 2 resulta después de tratar la muestra del catalizador en H_2/CO 80:20. La deconvolución de los foto-picos en el espectro 2B muestran un aumento en las señales asignadas a W y W_2C y disminución de las señales de WO_3 , evidenciando una reducción parcial de la superficie de carburo de tungsteno.

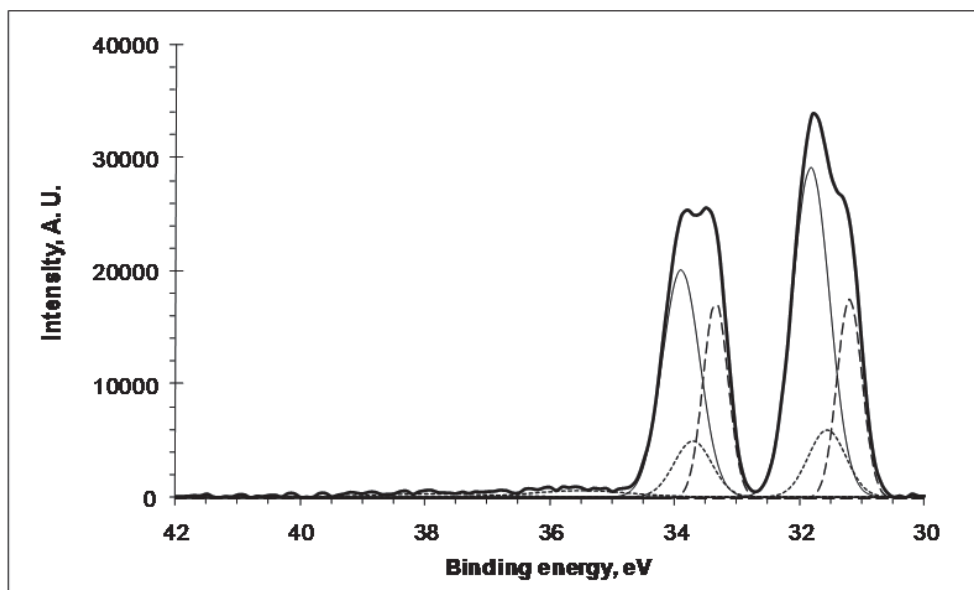
Puesto que la estructura de W_2C es más abierta que la de WC , es probable (aunque no lo hemos verificado) que estos cambios en la superficie estén acompañados por cambios en el interior (*bulk*) del catalizador.

El espectro C de la Figura 2 resulta después de realizar la reacción de descomposición de NH_3 (4000 ppm, sobre la superficie del catalizador pre-tratado), a $600\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h. La diferencia más interesante con respecto a los espectros A y B es el incremento de la señal en la región de 32.9 eV , señal que es consistente con la aparición de dominios de especies tipo W_xN_y sobre la superficie [6]. No hay evidencia en el espectro C de formación de especies $W_xC_yN_z$.

A



B



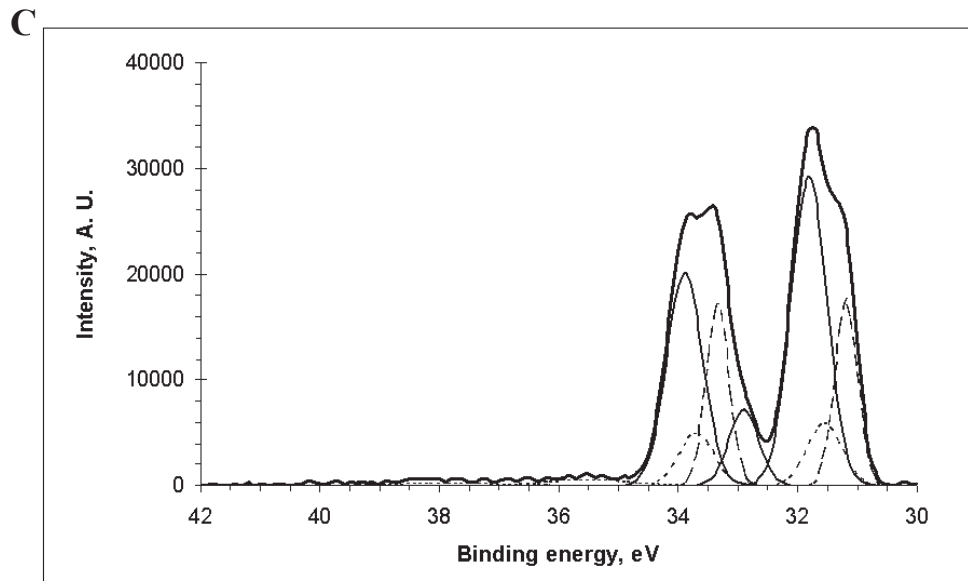


Figura 2. Espectros XPS (*ex situ*) de WC en la región W4f. (A) Superficie no tratada. (B) Después de tratamiento en H_2/CO . (C) Después de uso del catalizador pre-tratado como catalizador en la descomposición de NH_3 (4000 ppm) a $600^\circ C$. La curva negra gruesa es la señal experimental. Las curvas delgadas representan la mejor deconvolución usando funciones de Voigt. W metálico (31.81 y 33.89 eV, líneas continuas); WC (31.19 y 33.34 eV, líneas discontinuas); W_2C (31.55 y 33.70 eV, líneas punteadas); WO_3 (35.50 y 37.83 eV, líneas punteadas); W_xN_y (32.92 eV, línea continua).

La Figura 3 es la señal de XPS en la región N1s, producida después de correr la reacción (línea gruesa, experimental; línea delgada, deconvolución). Este pico confirma la formación de nitruros de tungsteno y descarta la presencia de nitruros de carbono [7], en consistencia con la ausencia de HCN en los experimentos de desorción con rampa de temperatura, TPD. No hay evidencia de especies de nitrógeno después de someter el catalizador fresco a un flujo de He a $600^\circ C$ por 1 h (señal de fondo, línea punteada).

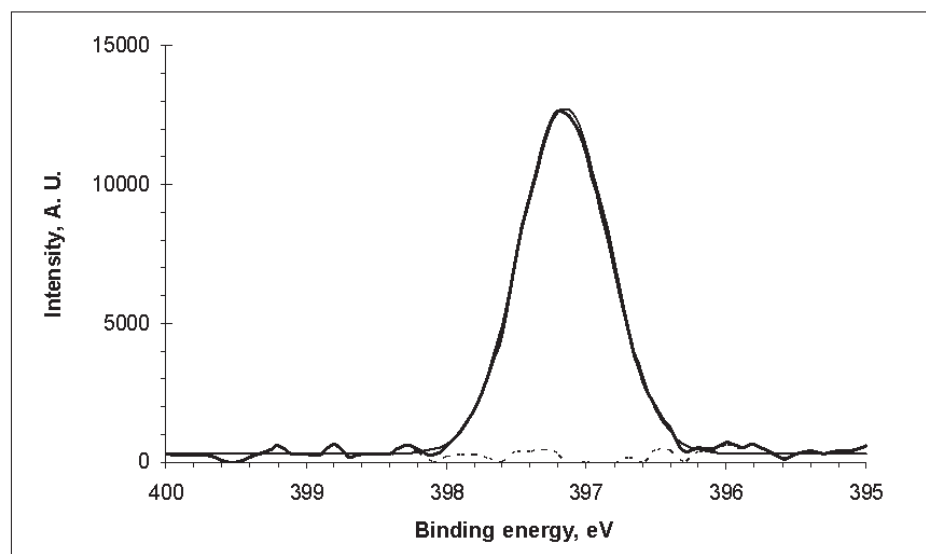


Figura 3. Espectros XPS *ex situ* de WC en la región N1s. Curva punteada: superficie tratada solo en presencia de helio a $600^\circ C$ por 1 h. Curva negra: después de tratar WC en H_2/CO y su posterior uso como catalizador para la descomposición de NH_3 (4000 ppm) a $600^\circ C$.

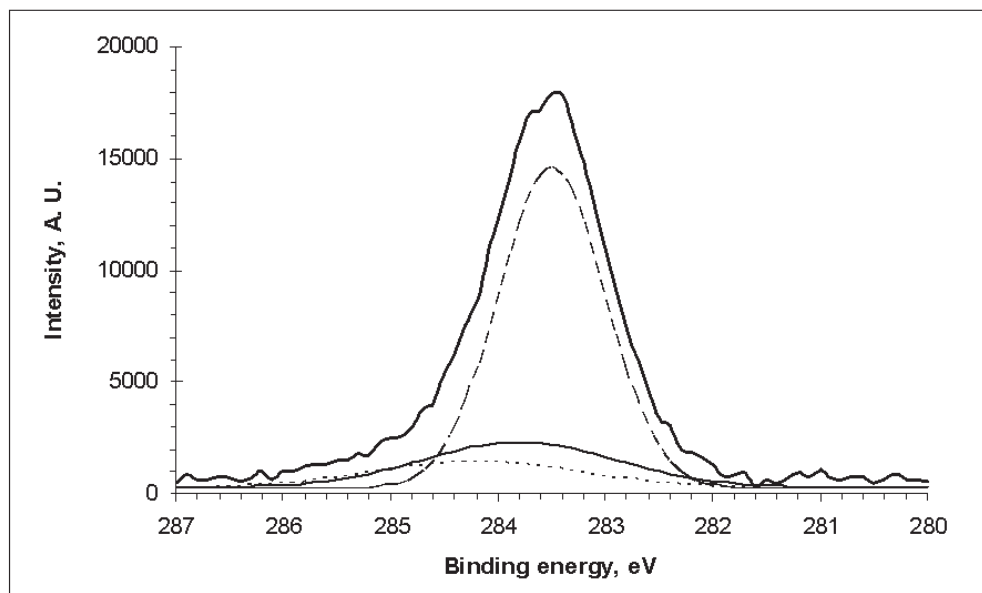


Figura 4. Espectro XPS ex situ de WC, en la región C1s, después de tratar WC en H_2/CO y su posterior uso como catalizador para la descomposición de NH_3 (4000 ppm) a 600 °C. Las curvas delgadas representan la mejor deconvolución usando funciones de Voight. Señal del carburo: pico a 283.5 eV. Carbono grafitico: pico a 284.2 eV (línea punteada); Carbono W_2C : (pico a 283.8 eV, línea continua).

La deconvolución de la señal de C1s, en la región de 283-284 eV, muestra un pico a 283.5 eV, correspondiente al carbono en forma de carburo, WC, y dos picos anchos, a 283.8 y 284.2 eV, el primero de los cuales es característico de especies WC_x y el segundo, de carbono grafitico. En armonía con las observaciones hechas con respecto a la Figura 3, la deconvolución del espectro de C1s indica la ausencia de nitruro de carbono.

Comparación del catalizador de WC con un catalizador comercial. En otro experimento, la actividad catalítica del WC fue comparada con la de un catalizador de hierro comercial, comúnmente usado para la síntesis de NH_3 . Las muestras de cada catalizador tenían la misma masa (50 mg). En experimentos TOS, a 480 °C, ambos catalizadores muestran un período de inducción. Sin embargo, la actividad de Amomax-10 empieza a disminuir en forma gradual después de 80 min de reacción, logrando un estado estacionario después de 4 h TOS. Al llegar a este estado, la velocidad de reacción del catalizador comercial es sólo un 30 % de la actividad del catalizador de WC. Es decir, WC es un mejor catalizador para la descomposición de NH_3 que Amomax-10, lo cual sugiere que un buen catalizador para la síntesis de amoníaco no es necesariamente el mejor catalizador para la reacción inversa. Esta violación aparente del principio de reversibilidad microscópica ha sido discutida en la literatura [8].

4 Conclusiones

La deconvolución de los espectros de XPS de muestras de WC, antes y después del uso de este material como catalizador para la descomposición de amoníaco, muestra la presencia de dominios de WC, W_2C (o especies de fórmula general WC_x) y W metálico en la superficie. El pre-tratamiento del catalizador en una atmósfera reductora produce un aumento en los dominios W y W_2C . El efecto observado más importante después de realizar la reacción de descomposición es la aparición de nitrógeno fuertemente adsorbido sobre la superficie del catalizador en forma de nitruro de tungsteno. No hay evidencia de formación de nitruro de carbono, sugiriendo que sólo especies W_xN_y son intermediarias en la reacción.

Agradecimientos

El trabajo experimental mostrado aquí fue realizado durante la estadía del autor en la Universidad de Clemson, SC, USA, en calidad de profesor visitante en esa institución.

Referencias bibliográficas

- [1] Rostrup-Nielsen, J. R. *Science* 2005, 308, 1421-1422.
- [2] Levy, R. B.; Boudart, M. *Science* 1973, 181, 547-549.
- [3] Pansare, S. S.; Torres, W.; Goodwin, J. G., Jr. *Catal. Commun.* 2006, 8, 649-654.
- [4] Ribeiro, F. H.; Guskey, G. J.; Boudart, M. *Chem. Mater.* 1991, 3, 805-812.
- [5] Bchir, O. J.; Kim, K. C.; Anderson, T. J.; Craciun, V; Brooks, B. C.; McElwee-White, L. J. *J. Electrochem. Soc* 2004, 151, G697-G703.
- [6] Zhang, H. L.; Wang, D. Z.; Huang, N. K. *Appl. Surf. Sci.* 1999, 150, 34-40.
- [7] Shen, Y. G.; Mai, Y. W. *Mater. Sci. Eng., A* 2000, 288, 47-56.
- [8] Boisen, A.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Christensen, C. H. *J. Catal.* 2005, 230, 309–312.

Dirección del autor

Walter Torres
Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali – Colombia
walmart@univalle.edu.co