

ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

Ceria como soporte redox para la producción de Gas Natural Sintético (GNS)

Autor: Jose María Sánchez Fuentes Directores: Beñat Pereda Ayo

Ι

Leioa, 27 de junio de 2017

II

INDICE

1.	INTRO	DUCCIÓN	.1
	1.1.	EFECTO INVERNADERO	2
	1.2.	ENERGÍAS RENOVABLES	3
	1.3.	EL PROTOCOLO DE KYOTO	4
	1.4.	METANACIÓN DE CO2	5
2.	OBJET	O DEL ESTUDIO	6
3.	METO	DOLOGÍA	7
	3.1.	MATERIALES Y REACTIVOS	7
	3.2. P	MÉTODOS, EQUIPOS, Y DEPENDENCIA DE LA TEMPERATI ARA LA SÍNTESIS DEL SOPORTE DEL CATALIZADOR	URA 7
		3.2.1. MÉTODO DE SINTETIZACIÓN	7
		3.2.1.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PRECURSOR	7
		3.2.1.2. PRECIPITACIÓN CON NH ₃	8
	3.3. D	MÉTODO Y EQUIPO PARA LA IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACT DEL CATALIZADOR	IVA 8
	3.4. C	TÉCNICAS Y EQUIPOS PARA LA CARACTERIZACIÓN CATALIZADOR Y SOPORTE	DE 9
		3.4.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA(CO ₂ -TPD).	9
		3.4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (H2-TPR).	.10
		3.4.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES	11
		3.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	13
	3.5.	SISTEMA Y PROTOCOLO DE REACCIÓN	14
		3.5.1. SISTEMA DE REACCIÓN	15
		3.5.2. PROTOCOLO DE REACCIÓN	15
4.	RESUI	.TADOS	17
	4.1. (3	CARACTERIZACIÓN SOPORTES (CeO2) Y CATALIZADO 3%Ru/CeO2)	RES .17

		4.1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA (DRX)	17
		4.1.2. PROPIEDADES TEXTURALES	19
		4.1.3. REDUCIBILIDAD (H2-TPR)	23
		4.1.4. DESORCIÓN DE CO2 (CO2-TPD)	27
	4.2.	CARACTERIZACIÓN DE REACCIÓN	29
5.	CONC	LUSIONES	31
6.	NOME	NCLATURA	
7.	BIBLIC)GRAFÍA	34

V

1. INTRODUCCIÓN

A día de hoy, el cambio climático es considerado como la mayor amenaza ambiental de la humanidad, y su principal causa son las crecientes emisiones de CO₂ derivadas de la producción de energética a partir de combustibles fósiles. Se estima que estas emisiones continuarán aumenta, debido a que en la actualidad la cantidad de habitantes en la tierra y la demanda energética están aumentando significativamente.

El ser humano busca desde hace varias décadas la forma de reducir las emisiones de GEI promoviendo el uso de energías renovables, tales como la energía hidráulica, eólica, solar y mareomotriz. Sin embargo, esta medida no es efectiva, ya que el rendimiento de este tipo de producción energética no es elevado y, por tanto, tampoco lo suficiente como para abastecer la demanda energética actual.

En vista a que los recursos naturales que posee el planeta para la estabilización de la concentración de CO₂ atmosférico no son suficientes, están tomando fuerza las líneas de investigación basadas en la reutilización del CO₂.

En la actualidad, las tecnologías de valorización de CO_2 son aplicadas en las plantas de reciclaje de CO_2 , basadas en un mecanismo de reacción conocido como *Power to Gas*, expuesto por Markus y cols. (2014). En este tipo de plantas se buscará la reconversión de CO_2 a metano, principal componente del Gas natural sintético, mediante la reacción descrita por (Wang y cols., 2011):

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \Delta H = -164 \text{kJ mol}^{-1}$$
 (1.1)

El hidrógeno obtenido para este tipo de reacciones es de tipo renovable, para mantener el carácter de Renovabilidad del proceso. Generalmente éste se produce a partir de electrolisis del agua, en la cual se genera una disociación de las moléculas de hidrógeno y oxígeno del agua mediante la adición de energía eléctrica. Dicha energía eléctrica se obtiene mediante vías renovables, tales como placas solares o aerogeneradores.



Figura 1.1. Diagrama del proceso "Power to Gas". Fuente: Manuel y cols. (2016).

Otras posibles vías para la producción de Hidrógeno de un modo renovable podrán ser:

- *Fermentación oscura:* Consistirá en la obtención de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos ricos en carbohidratos que generan éste en ausencia de luz y por la acción combinada de un determinado grupo de bacterias anaerobias.
- *Hidrólisis:* Reacción química en la que la molécula de agua interacciona con otra molécula, en la que la molécula de agua se divide, dando cabida a la liberación de sus átomos que pueden quedar libres o pasar a formar parte de otra especie química.
- Procesos termoquímicos sobre celulosa: Basados en la elevación y disminución de la temperatura hasta ciertos niveles en los que se genera la descomposición de la molécula y liberación de algunos de sus elementos más fundamentales.

Este Trabajo de Fin de Grado busca verificar que capacidad poseen catalizadores de rutenio soportados sobre distintos tipos de óxido de cerio para ser utilizados en el proceso de producción de GNS.

1.1 EFECTO INVERNADERO

Los gases de efecto invernadero (GEI) son gases presentes en la atmósfera y encargados de generar el efecto invernadero. Los principales gases de efecto generadores serán: dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), los distintos óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos fluorocarbonados (CFC) y el ozono atmosférico (O₃).

Generalmente estos gases se encuentran en rangos de un 1% respecto del total de gases en la atmósfera. En estas condiciones son capaces de retener el calor necesario para el planeta, pero una variación en su cantidad genera un descontrol en el balance energético global.



Figura 1.2. Balance energético de la Tierra. Fuente: Tingzhen y cols. (2014).

Los GEI actúan mediante el atrapamiento de la radiación infrarroja que se genera como reflejo de la radiación solar. Esta radiación, cuando entre en contacto con la superficie terrestre, perderá energía y pasará de ondas de longitud de onda larga a otras de energía más corta, que será de niveles de energía más débiles y puede ser absorbida por las moléculas de GEI.

Cuando una molécula absorbe la energía de onda genera una disipación de dicha energía en todas las direcciones de su espectro. Esto conlleva a una reacción en cadena de emisión y recepción de energía entre las moléculas, en la cual parte de esa energía volverá a ser absorbida por el suelo y otra emitida de nuevo al espacio.

Pero, con un aumento de la concentración de estas moléculas en el aire, la cantidad de energía que se redirige al suelo aumenta, lo que conllevaría a un aumento del calor absorbido por la superficie terrestre y una variación de la temperatura media de la tierra. Esta variación de temperatura será la causante de fenómenos como el derretimiento de los polos, el cual, actualmente, será una de las mayores preocupaciones terrestres.



Figura 1.3 Evolución histórica de la Temperatura media de la Tierra y la concentración atmosférica de CO₂. Fuente: Thomas y Kevin (2003).

1.2 ENERGÍAS RENOVABLES

Desde hace varias décadas el ser humano está buscando la forma de reducir estas emisiones a la atmósfera, a fin de reducir este efecto y que la situación no se descontrole. La meta actual se fundamenta en llegar a un punto en el tiempo en el que se prescinda de los combustibles fósiles para la generación de energía, y que ésta se produzca de un modo renovable.

Se considerará energía renovable como aquella que utiliza recursos inagotables de la tierra para la producción de energía. Dentro de este tipo de energías se encuentran:

- *Biomasa*: se basa en la liberación de la energía solar que retienen los organismos fotosintéticos durante la captación de CO2.
- *Energía Eólica*: es la energía obtenida mediante la conversión de la energía cinética del viento a energía eléctrica mediante el movimiento de aspas de aerogeneradores.
- *Energía Geotérmica*: es la energía obtenida por el aprovechamiento del calor interno terrestre, basada en el transporte de energía con uso de agua como vector energético.
- *Energía Hidráulica*: aprovechamiento de la energía potencial acumulada en los saltos de agua, tales como presas o cascadas.
- *Energía Marina*: referida al aprovechamiento de la energía generada por las olas del mar, las mareas, la salinidad y las diferencias de temperatura dentro del océano.

- *Energía Solar*: energía aprovechada mediante la transformación de la energía que posee la radiación solar que alcanza la tierra.

Algunos ejemplos de construcciones a lo largo del mundo relacionadas con estos tipos de energía son:

- En India existe un parque fotovoltaico comocido como *Kurnool Ultra Mega Solar Park* que genera 900MW de potencia eléctrica.
- En China disponen de un parque eólico conocido como *Gansu* que será capaz de generar 7.965 MW de potencia eléctrica.
- En India, el aeropuerto internacional de Cochin funciona únicamente sustentado por energía solar.
- En Hawái una de sus islas más grandes, llamada Kauai, funciona únicamente con energía generada mediante una granja solar de 13MW.

1.3 EL PROTOCOLO DE KYOTO

Se trata de un acuerdo internacional que tiene como objetivo la reducción de las emisiones de GEI. Esta reducción conllevaría a reducir los efectos del *Efecto Invernadero Antropogénico*.

El protocolo fue establecido por La Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) el 11 de diciembre de 1997, aunque su entrada en vigor no se produjo hasta febrero del año 2005. Se encuentra ratificado por más de 187 países, comprometidos a contribuir con una reducción de los GEI.

Se estableció el marco de reducción de un 5% de las emisiones entre los años 2008 a 2012, tomando como referencia las emisiones generadas en el año 1990. A modo de ayuda para el alcance de este objetivo común, dentro del protocolo se describen tres mecanismos alcanzar dicho objetivo. Estos mecanismos serán: Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL), Implementación Conjunta y Comercio de Emisiones (Chung Lau y cols., 2012).

Tras establecer el protocolo de Kyoto, la Conferencia de las Partes (COP) ha llevado discusiones anualmente sobre cuestiones de importancia climática. Entre estas cuestiones se encuentran temas que puedan reflejar mejoras sobre los métodos establecidos para la reducción de las emisiones de GEI.

En diciembre de 2009, coincidiendo con la decimoquinta COP se redactó el acuerdo de Copenhague, en el que se comprometía a la limitación de que el aumento global de la temperatura solo podría llegar a un máximo de 2°C. Este límite es un valor a partir del cual no se generaría ninguna situación de riesgo global. Junto con este acuerdo se incluían apoyos económicos para los países en vías de desarrollo, para que pudiesen mitigar el exceso de emisiones generadas.

En la decimoctava Conferencia de las Partes (COP 18) se ratificó el segundo periodo de vigencia del Protocolo de Kyoto, que comprende desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre del año 2020. Aunque países como Estados Unidos, Rusia, China y Canadá no decidieron respaldar esta prórroga.

1.4 METANACIÓN DE CO₂

Entre las distintas alternativas, que hasta la actualidad se conocen, para la conversión de CO₂ en materia reutilizable, la metanación de CO₂ será la que sea termodinámicamente más favorable. En esta reacción dióxido de carbono reacciona con hidrógeno generado a partir de energías renovables para la formación de GNS o metano de acuerdo a la reacción de Sabatier (Ecuación 1.1).

En los últimos años, muchos estudios se han realizado sobre diferentes formulaciones de catalizadores para la metanación de CO₂, entre estos se incluirán los del tipo VIIIB (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) y siendo soportados sobre varios óxidos (tales como SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂ entre otros). Entre los metales que mayor actividad en la hidrogenación de CO₂, selectivamente hacia CH₄, se encuentran Ru y Rh.

Otra cuestión de elevada importancia será la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, lo cual radica en función de la naturaleza del soporte. Las diferentes interacciones que pueden establecerse entre el metal y el soporte alteran las propiedades catalíticas de los centros activos metálicos. Se ha descubierto que los catalizadores con soportes de óxidos de cerio y óxidos de cerio mixtos (CeO₂-ZrO₂) son aquellos que presentan unas propiedades más interesantes a la hora de reacciones de catálisis por metanación del CO₂ (Ocampo y cols, 2011). Al CeO₂ se le atribuye un buen comportamiento como catalizador derivado de su gran capacidad para adsorber moléculas de CO₂, reducirlas a CO y promover la reacción a CH₄.

Al ser la hidrogenación de CO₂ fuertemente exotérmica, la reacción está termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas, donde, por otro lado, las velocidades de reacción son bajas. Por tanto, el control de la transmisión de calor es crucial para evitar dañar el catalizador, a la vez que utilizar de forma eficiente el calor generado.

El control del calor en un reactor de lecho fijo puede ser complicado debido a la tendencia a la formación de puntos calientes. Los efectos de transmisión de calor, tanto exotérmicos como endotérmicos pueden evitarse mediante deposición del catalizador en un cambiador de calor, tal como se ha mostrado. Por ejemplo, para el reformado de gas con vapor (Farrauto y cols., 2007).

Otra posibilidad es la utilización de reactores con microcanales que permitan una elevada transferencia de calor y materia entre el flujo de gas y las paredes del canal, lo que permite un control preciso de la temperatura en un reactor compacto (Brooks y cols., 2007). Controlando la transferencia de calor a lo largo de la longitud del reactor, se puede evitar la desactivación del catalizador debida al exceso de temperatura, además de realizar la metanación en condiciones más favorables termodinámicamente (Palo y cols., 2005).

2. OBJETO DEL ESTUDIO

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es el estudio de la viabilidad de catalizadores Ru/CeO₂ para la metanación de CO₂ a través de la reacción de Sabatier. Este objetivo principal puede ser desglosado en los siguientes objetivos más específicos.

En primer lugar, se sintetizarán soportes de ceria (CeO₂) a través de dos metodologías de preparación. La primera de ellas consistirá en la descomposición térmica del precursor de ceria, en concreto, nitrato de ceria hexahidratado, a diferentes temperaturas: 400, 500, 600, 700 y 800 °C. Por otro lado, se sintetizará un hidróxido de cerio por precipitación utilizando NH₃ como agente precipitante. El proceso se lleva a cabo en reactor encamisado que permite el control de la temperatura, que se ha situado en 20, 40 y 60 °C. El precipitado obtenido se ha calcinado a 500 °C para obtener el óxido correspondiente (CeO₂).

Los soportes de ceria preparados se han caracterizado mediante: i) difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que componen el soporte y su tamaño de cristalito; ii) isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales de los soportes como área específica, volumen de poro o tamaño de poro; iii) reducción a temperatura programada con hidrógeno para conocer la reducibilidad del soporte y determinar la temperatura de reducción de la ceria superficial y ceria bulk; y iv) desorción a temperatura programada con dióxido de carbono para determinar la cantidad y fortaleza de los centros básicos de la ceria.

A todos los soportes de CeO₂ sintetizados se les ha incorporado un 3% de rutenio como fase activa, ya que estudios anteriores del Grupo de Investigación Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental han concluido que la carga de rutenio óptima en catalizadores Ru/Al₂O₃ es del 3% en peso. Una vez incorporada la fase metálica, los catalizadores han sido caracterizados mediante las técnicas de caracterización anteriormente descritas, permitiendo establecer diferencias en las propiedades físico-químicas del catalizador derivadas de la presencia de la fase metálica.

Finalmente, se ha evaluado la actividad de los catalizadores Ru/CeO₂ sintetizados en la metanación de CO₂. Se ha determinado la conversión de CO₂ y selectividad a CH₄ en el rango de temperaturas comprendido entre 150 y 400 °C. La relación entre la actividad y la caracterización de los catalizadores permitirá determinar las propiedades físico-químicas claves de los catalizadores.

3. METODOLOGÍA

Este capítulo se fundamenta en la especificación de los materiales, equipos y métodos operacionales seguidos a lo largo de la investigación concurrente a este Trabajo de Fin de Grado. En un primer lugar, se describirán lo materiales utilizados y, después se describirán las pautas y condiciones operacionales seguidas para la elaboración de los distintos catalizadores.

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Materiales utilizados para la preparación de los catalizadores de Ru/CeO2:

- Como materia precursora del óxido de cerio(IV) (CeO₂), óxido metálico utilizado como soporte del catalizador, se ha utilizado nitrato de cerio hexahidratado Ce(NO₃)₃·6H₂O de la casa *Sigma Aldrich* que posee, según indicación, un 99,9% de pureza.
- Para la incorporación del metal noble sobre el soporte, se ha utilizado una disolución Ru(NO)(NO₃)₃ en ácido nítrico diluido que posee una cantidad de 15g/L de rutenio [Anexo1].
- Hidróxido de Amonio (NH4OH) de la casa *Sigma Aldrich* y que posee, según indicación, una pureza entorno al 28-30% en peso.

Gases utilizados en las técnicas de caracterización y ensayos de reacción:

- Para las diferentes técnicas de caracterización se han empleado H₂ y He de calidad 5.0, y botellas calibradas de 5% O₂/He, 5% CO₂/He y 5% H₂/Ar, todos suministrados por la casa *Praxair*.
- Para los ensayos de reacción se ha requerido el uso de H₂ y He de calidad 5.0 suministrados por *Praxair* y CO₂ de calidad 4.8 suministrado por *Air Liquid*.

3.2 MÉTODOS, EQUIPOS, Y DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA PARA LA SÍNTESIS DEL SOPORTE DEL CATALIZADOR

Con el motivo de estudiar el efecto del método de preparación sobre las propiedades físicoquímicas de soporte y catalizador, se prepararon 8 soportes mediante dos rutas de síntesis. Éstas serán detalladas en primer lugar. Después se realizará una explicación del equipo utilizado para la síntesis de los catalizadores Ru/CeO₂.

3.2.1 MÉTODOS DE SINTETIZACIÓN DE CEO2

3.2.1.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL PRECURSOS

La primera vía de síntesis consiste en la calcinación del precursor metálico en una mufla. Este procedimiento se basa en la descomposición del precursor mediante adición de calor hasta alcanzar una determinada temperatura, conocida como temperatura de calcinación (T_c). Que el El Ce(NO₃)₃ se descompone térmicamente hacia CeO₂ junto con distintos NO_x, esto fue descubierto por Christien y cols. (1987).

Una vez alcanzada ésta se mantiene en dicha de temperatura tres horas para asegurar la completa calcinación de algunos grupos funcionales del precursor (principalmente nitratos, NO₃⁻) y lograr la cristalización de la ceria. Se han preparado un total de cinco soportes catalíticos cariando la temperatura de calcinación de 400 a 800°C.

Éste es el procedimiento seguido:

- Depositar 10,193g de Ce(NO₃)₃ en un crisol y situarlo en el centro de la mufla.
- Aumentar la temperatura desde la temperatura ambiente hasta la T_c deseada a un ritmo de calentamiento de 1°C/minuto.
- Isoterma de temperatura, a la T_c deseada, de 180 minutos.

3.2.1.2 PRECIPITACIÓN DE NH₃

La otra vía de síntesis ha consistido en la precipitación del precursor en forma de hidróxido de cerio utilizando NH₃ como agente precipitante siguiendo el sistema de reacción descrito por Chang y cols. (2005). Las precipitaciones se han realizado a diferentes temperaturas.

A continuación, se describen los pasos seguidos:

- En primer lugar, se vierten 350 mL de disolución 0,1M de Ce(NO₃)₃·6H₂O sobre un reactor encamisado conectado a un calentador de agua. Se colocan un termopar y la célula de un pH metro en contacto con la disolución para monitorizar la temperatura y el pH durante la síntesis.
- Después, se enciende el calentador y se espera hasta alcanzar la temperatura deseada (20, 40 o 60 °C). Tras estabilizarse la temperatura, se vierten 1,5 mL/min de NH₃ (25%) mediante una bomba peristáltica sobre la disolución de CeNO₃ que se encuentra bajo agitación magnética intermedia hasta alcanzar un pH de 9 o levemente superior.
- Una vez alcanzado el pH deseado, se corta la alimentación de precipitante y se mantiene la suspensión de precipitado (color beige) bajo agitación y a temperatura constante durante 1 h.
- Luego, la suspensión de precipitado se filtra y se lava con 1 L de agua desionizada hasta obtener un pH de filtrado neutro. La filtración se ha realizado mediante un kitasato conectado a vacío, un embudo büchner y papel de filtro con tamaño de poro de 2,2 μm capaz de retener prácticamente el 100% de las partículas.
- Finalmente, las muestras se secan 6 h a 60 °C y otras 12 h a 110 °C para eliminar NH₃ residual y humedad respectivamente. Tras secar, las muestras se calcinan a 500 °C durante 3 h para estabilizarlas térmicamente.

3.3 MÉTODO Y EQUIPO PARA LA IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR

La impregnación del precursor de la fase activa, Ru(NO)(NO₃)₃, sobre el soporte, CeO₂, se ha realizado mediante la impregnación húmeda en rotavapor. El método consiste en la adición del precursor metálico por goteo sobre el soporte catalítico que se encuentra en un matraz de fondo redondo a presiones de vacío y agitación de forma que se genere una suspensión homogénea.

El protocolo llevado a cabo es el siguiente:

- En primer lugar, utilizando una micropipeta variable, se extrae del bote el volumen de precursor necesario para obtener una carga nominal de Ru del 3%.
 V_{PRECURSOR} = 6,02 mL.
 Mientras tanto, se lleva el matraz que contiene 3 g de CeO₂ a presiones de vacío (P < 1 cm Hg) y se espera que suba la temperatura del baño de agua a 35 °C aproximadamente.
- Después, se prepara la disolución de Ru(NO)(NO₃). En todos los casos se ha utilizado agua desionizada como disolvente.

 $V_{\text{DISOLUCIÓN}} = 15 \cdot V_{\text{MÍNIMO}} = 15 \cdot V_{\text{PORO}} \approx 15 \text{mL}.$

Estos 15 mL se añaden gota a gota sobre el sólido agitado mediante rotación intermedia con cuidado de no romper el vacío. Luego, se espera 5 minutos a que la suspensión se homogenice y se sumerge el matraz por completo en el baño de agua de forma que la temperatura sea homogénea.

- Tras la inmersión, comienza la etapa de secado del disolvente. Inmediatamente después de sumergir el matraz, se debe comprobar que el disolvente no hierva. En las condiciones de operación mencionadas (P de vacío y 35 °C), se obtiene una velocidad de secado intermedia que conduce a una homogénea distribución del Ru.
- Finalmente, el sólido resultante se seca 6 h a 60 °C y otras 12 h a 110°C para eliminar la humedad residual y se calcina 4 h a 400 °C de forma que el rutenio queda anclado físicamente sobre el soporte en forma de óxidos de Ru (RuO_x).

3.4 TÉCNICAS Y EQUIPOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR Y SOPORTE

Las técnicas de caracterización constituyen una vía de valores cuantificables de las propiedades más relevantes de los catalizadores.

Las técnicas que se han utilizado son:

- Desorción a Temperatura Programada (CO₂-TPD)
- Reducción a Temperatura Programada (H₂-TPR)
- Adsorción física de gases
- Difracción de Rayos-X (DRX)
- Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-AES)
- Fluorescencia de Rayos-X (FRX)

3.4.1 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA(CO₂-TPD)

La desorción a temperatura programada es una técnica que tiene como finalidad determinar el número, tipo y la fuerza de los sitios activos que se encuentran disponibles sobre la superficie de un catalizador.

La técnica consiste en, tras una reducción o desgasificación previa para preparar la muestra, se hacer pasar una corriente del gas que se desea quimisorber sobre la superficie de la muestra. Después, mientras se hace pasar una corriente de inerte, generalmente helio, se realiza una rampa de calentamiento y simultáneamente se analiza la corriente de salida, mediante un espectrómetro de masas capaz de monitorizar la cantidad de CO₂ que abandona el sistema en función de la temperatura.



Figura 3.1. Mecanismo de Adsorción de CO₂ por Ru/CeO₂. Fuente: Sudanshu y cols. (2016)

Para la realización de las medidas de basicidad de los diferentes catalizadores y soportes sintetizados se ha utilizado el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo dispone de un reactor de lecho fijo en forma de U, un horno cerámico que cubre el reactor, y un detector de conductividad térmica (TCD). Además, también se encuentra unido en serie a un espectrómetro de masas *Ultramat 23* de la casa *Siemens*.

El protocolo utilizado en este equipo constará de las siguientes etapas:

- Inicialmente se realiza una reducción de la muestra haciendo pasar por la misma una corriente de 5% H₂/Ar, con un caudal de 50 cm³/min. Tras estabilizarse la lectura del TCD, se realiza una rampa de temperatura (10 °C/min) de 35 a 300 °C monitorizando cada segundo la señal TCD a la salida. Esta etapa se realiza para reducir los óxidos de rutenio (RuO_x).
- Después se realiza una rampa de enfriamiento a 50 °C haciendo pasar un flujo de He. En este caso, el He actúa como gas de arrastre y refrigerante.
- Tras esto, comienza la etapa de desorción. Durante esta etapa, se hacen pasar 50 cm³/min de 5% CO₂/He durante una hora de forma que la muestra se sature de CO₂.
- Finalmente, se vuelven a alimentar 50 cm³/min de He como gas de arrastre, mientras que se realiza un ascenso de temperatura (10°C/min) de 50 a 850°C y se monitoriza cada segundo la señal MS.

3.4.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (H2-TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica que se emplea para conocer la reducibilidad de las especies presentes en la muestra del catalizador mediante el uso de un agente reductor, como el hidrógeno.

Como describen Olaf y cols. (2012), el óptimo para realizar un ensayo de reducción a temperatura programada se encuentra en realizar con corrientes de un 5% de H₂ sobre Nitrógeno o sobre Argón, ya que serán los gases que menos interactuación con cualquier muestra utilizada.

Esta técnica consiste en hacer pasar a través de la muestra, que se encuentra en un reactor de cuarzo de lecho fijo, una corriente gaseosa constante del agente reductor, mientras que se produce un aumento lineal de la temperatura a la que se encuentra la muestra. De esta forma y mediante un registro de los datos de consumo de agente reductor, se obtienen gráficas en las que se pueden observar una serie de picos de reducción a ciertas temperaturas que corresponden a las diferentes especies presentes en el catalizador.

Podremos conocer la reacción de reducción que siguen tanto el óxido de cerio (Trovarelli y cols. (1994)) como el óxido de rutenio (Hosokawa y cols. (2003))

$$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
(3.1)

$$RuO_2 + 2H_2 \rightarrow Ru^0 + 2H_2O$$
 (3.2)

Para la realización de las pruebas de reducibilidad de los diferentes catalizadores y soportes sintetizados se ha utilizado el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo tiene disposición del reactor de lecho fijo en forma de U, con un horno con encamisado para el mismo, y un detector de conductividad térmica (TCD).

El protocolo utilizado para medir la reducibilidad de las especies consiste en las siguientes etapas:

 En primer lugar, se realiza un pretratamiento de la muestra que consiste en hacer pasar una corriente gaseosa de 5% O₂/He con un flujo de 50 cm³/min a una temperatura de 350 °C durante 30 minutos. Esta etapa tiene como fin la oxidación de las especies presentes en el soporte. Posteriormente se enfría hasta 45°C utilizando 50cm³/min de Helio como corriente de enfriamiento.

- Después se ha de colocar una trampa para atrapar agua, dado que en el transcurso de la prueba se genera una cierta cantidad de agua que, en caso de pasar al medidor falsearía la señal. La papilla se encuentra formada por alcohol isopropílico que se ha llevado a estado casi sólido mediante adición de nitrógeno líquido hasta alcanzar una temperatura igual o superior a -90°C
- Finalmente, se lleva a cabo la reducción se hace pasar a través de la muestra una corriente de 50 cm³/min de 5%H₂/Ar mientras se eleva constantemente la temperatura de la muestra hasta 950°C.

3.4.3 ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

Los distintos tipos de catalizadores y soportes utilizados serán materiales con una cierta porosidad, y que además poseen cavidades o intersticios en su estructura. Estos poros y cavidades son un factor de vital importancia para una buena dispersión de los centros activos que posibilitan las reacciones catalíticas y la adsorción y eliminación de los contaminantes.

La adsorción física de gases, o Fisisorción, es una de las técnicas más extendidas a la hora de querer determinar la capacidad de adsorción o la superficie específica de un sólido poroso, además del tamaño y tipo de los poros que posee dicho sólido.

Esta técnica se basa en la acumulación de un material o adsorbato en una superficie de un sólido debido a las fuerzas que ejerce sobre él. El nitrógeno es el adsorbato más utilizado, con un área transversal de 0,162 nm². Si los poros son lo suficientemente grandes, las moléculas se adsorben formando una monocapa, que conllevará a la formación de multicapas en medida que aumente la cantidad adsorbida.

El cálculo de la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie de la muestra cuando se forma una monocapa a una determinada temperatura y presiones relativas del gas determinadas, se obtiene a partir de las isotermas de adsorción.

Estas isotermas, según la IUPAC y descritas por Matthias y cols (2015), pueden ser de seis tipos diferentes en función del tipo de sólido poroso que se intente identificar:

- Isoterma I: Ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de sólidos microporosos.
- Isoterma II: Es característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- Isoterma III: Ocurre si las interacciones entre adsorbente y adsorbato son bajas.
- Isoterma IV: Ocurre cuando es adsorbida una alta cantidad de gas a presiones relativas intermedias con un llenado en multicapas, es característica de sólidos mesoporosos.
- Isoterma V: Ocurre cuando existen interacciones bajas entre adsorbente y adsorbato, pero con la diferencia de que el tramo final es asintótico.
- Isoterma VI: Ocurre en sólidos con superficie no porosa uniforme, es poco frecuente.



Figura 3.2. Gráficas de los tipos de isotermas de adsorción

Uno de los parámetros de importancia que se puede obtener gráficas a las técnicas de adsorción física de gases será el área superficial, para su cálculo se emplea la ecuación BET, cuya forma linealizada es:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$
(3.3)

De donde las variables se definirán:

- *P*: presión (KPa).
- *P*₀: presión de saturación del adsorbato.
- V_{ads} : volumen del gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm³/g).
- V_m : volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm³/g).
- *C*: parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

Si se aplica esta expresión para la zona de isoterma que comprende valores de presión relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,2 se obtendrán valores para V_m y C. Derivado de estos valores se podrá obtener la superficie específica mediante el uso de la siguiente expresión:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m$$
(3.4)

En la que los parámetros se definen:

- S_{BET} : superficie específica (m²/g).
- V_{mol} : volumen molar adsorbido (cm³/mol).
- V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm³/g).
- A_m : área de la sección transversal del adsorbato (nm²).
- *m*: masa de la muestra (g).
- N_A : número de Avogadro, 6,023*10²³.

Cuando hablamos de un sólido poroso, las isotermas de fisisorción nunca son iguales en forma, dado que la cantidad de gas adsorbida (isoterma de adsorción) a una determinada temperatura y presión relativa específicas, no es la misma que la cantidad de gas desorbida (isoterma de desorción), esto se deberá esencialmente al fenómeno conocido como histéresis. La histéresis ofrece una idea orientativa sobre la microporosidad de la muestra, es decir, cuanto menor sea el área encerrada por el ciclo de histéresis mayor será la microporosidad del sólido medido. Para la medición de la superficie específica de las muestras, se ha utilizado el *TriStar II* de la casa *Micromeritics*. El equipo es capaz de medir el volumen de gas adsorbido a presiones relativas menores a la unidad, pero no es capaz de tomar datos a presiones relativas de ultravacío. Su rango de medición eficiente se encuentra entre 20 y 50 m², por lo que se deben consultar datos genéricos del área superficial y asegurarse de que la masa de muestra empleada tenga una superficie que se encuentre dentro del rango óptimo de medida del equipo. El propio equipo tiene en su disposición un sistema de desgasificación de las muestras, cuya función es de eliminar impurezas (principalmente CO₂ y H₂O).

El protocolo que se ha de seguir para realización de la medida de la superficie BET y el tamaño de poro de las muestras es el siguiente:

- En primer lugar, se realiza una limpieza de los reactores de cuarzo para evitar la
 presencia de cualquier tipo de residuo en el experimento. Esta limpieza se lleva a cabo
 en un baño de ultrasonido con el reactor relleno de acetona, durante quince minutos.
 Después, los reactores se introducen en una estufa a 110°C para su completo secado.
 Tras esto, se realiza la pesada de la muestra y se desgasifican utilizando N₂ gas para
 eliminar humedad y posibles impurezas ambientales.
- Tras la desgasificación, se vuelve a realizar la pesada, a fin de verificar la pérdida de masa que ha ocurrido en esta etapa. Después, se colocan los reactores en el equipo de fisisorción y se abren las válvulas correspondientes para generar vacío en el reactor.
- Finalmente, se pone sobre una plataforma elevadora un recipiente isotermo que contiene nitrógeno líquido, con la finalidad de realizar el experimento a temperatura constante. El equipo realiza medidas del volumen de gas adsorbido para una determinada presión relativa y a temperatura constante. Una vez alcanza un estado de equilibrio o estacionario, el equipo anota el valor e introduce un nuevo pulso de nitrógeno para generar un aumento de la presión relativa. Este proceso en reiteración es lo que define las curvas de fisisorción.

3.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Se trata de una técnica utilizada para el estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos a través de una incisión de radiación electromagnética específica que se conoce como rayos x. La radiación que alcanza la muestra podrá ser transmitida, re-irradiada, transformada en calor o dispersada, siendo su dispersión, o difracción, el parámetro reconocible para los detectores de esta técnica. Cada familia de planos cristalinos generará una difracción con un determinado ángulo de incidencia θ , este ángulo, según la ley de Bragg se podrá cuantificar con el uso de la expresión:

$$n/=2dsen(q) \tag{3.5}$$

donde los parámetros característicos serán:

- λ : longitud de onda (nm).
- *n*: múltiplo de la longitud de onda.
- *d*: espacio entre los planos cristalinos de una misma familia (nm).
- θ : ángulo de incidencia (°).

El método más extendido para la realización del análisis es el de polvo desorientado, en éste la dispersión al azar de las partículas finas permite que todas las orientaciones queden representadas en la superficie. Esta muestra en polvo es sometida a un movimiento giratorio que provoca un cambio en el ángulo de incidencia, mientras que el detector realiza un barrido

girando en un ángulo de 2θ . En consecuencia, se crearán una serie de máximos correspondientes a los rayos x difractados, lo cual originará un espectro conocido como difractograma.

El equipo empleador para la medida de la estructura cristalina de las diferentes muestras ha sido el difractómetro *PANalytical Xpert PRO* de la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X (SGIker UPV/EHU), equipado con un tubo de cobre (), rendija programa de divergencia, goniómetro vertical, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector *PixCel*.

Y el protocolo de experimentación seguirá los siguientes pasos:

- Inicialmente se muele y homogeneiza manualmente una parte de la muestra en un mortero de ágata.
- Se procede al análisis de las muestras que se llevará a cabo en las siguientes condiciones de operación:
 - \circ 40KV y 40mA con barrido entre 5 y 70° de 2 θ .
 - Tamaño de paso de $0,02^{\circ}$ en 2θ .

3.5 SISTEMA Y PROTOCOLO DE REACCIÓN

Se puede definir el mecanismo de reacción que ocurre en el catalizador para llevar a cabo la reacción del siguiente modo descubierto por Wang y cols. (2016):



Figura 3.3. Mecanismo de la reacción de metanación sobre el soporte de Ceria.

Previamente a la primera etapa, el Rutenio se encargará de disociar el hidrógeno biatómico, el cual se unirá con una de las moléculas oxígeno, generando así la rotura del enlace entre dos moléculas de oxígeno del soporte, lo que generará un hueco libre de oxígeno, donde irá a parar uno de los oxígenos del CO₂ para dar comienzo a la reacción.



Figura 3.4. Mecanismo de adición del primer átomo de H⁺ sobre la superficie del catalizador.

Los parámetros de actividad más significativos son la conversión del reactivo limitante y la selectividad hacia el producto deseado. La conversión de CO_2 (X_{co2}), o porcentaje de moles de dióxido de carbono que se han convertido en relación al dióxido de carbono alimentado, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2}^{entra} - F_{CO_2}^{sale}}{F_{CO_2}^{entra}}$$
(3.4)

La selectividad hacia un determinado producto x (S_x), siendo x CH₄ y CO en el caso de la reacción a analizar, se calculará como la relación entre el flujo de salida del producto a determinar frente a la cantidad de moles convertidos del reactivo limitante, y se conocerá con uso de la fórmula:

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4}^{sale}}{F_{CO_2}^{entra} - F_{CO_2}^{sale}} x100$$
(3.5)

$$S_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}^{sale}}{F_{CO_2}^{entra} - F_{CO_2}^{sale}} x100$$
(3.6)

3.5.1 SISTEMA DE REACCIÓN

La evaluación de la actividad catalítica se ha realizado en un reactor tubular de lecho fijo que se encuentra automatizado *(Microactivity-Reference PID Eng & Tech)*.

El equipo experimental se encuentra diferenciado en tres secciones:

- Sección de Alimentación: compuesta por balas y red de distribución de gases (CO, CO₂, H₂, O₂ y He), además de una serie de controladores de flujo másico.
- Sección de reacción: formada esencialmente por un reactor de lecho fijo de flujo descendente, que se encuentra compuesto por un tubo de acero inoxidable de 305 mm de longitud y diámetros externo e interno de 14,5 y 9mm respectivamente. También posee un horno para el control y manipulación de la temperatura a la que se encuentra la reacción y de un condensador (célula *peltier*) para evitar que el agua pase a la sección de análisis.
- Sección de análisis: Se encuentra compuesta por dos cromatógrafos de gases conectados en serie y encargados de analizar la distribución de productos de reacción:
 - Cromatógrafo 1: *Micro GC Agilent Technologies 490,* equipado con dos columnas rellenas de tamiz molecular para detección de H₂, He, O₂, CH₄ y CO y otra columna PPQ para detección de CO₂.
 - Cromatógrafo 2: *GC System Agilent Technologies 7890B*, compuesto por dos columnas, una para detección de H₂ y He; y la otra para la CO₂, CH₄, O₂ y CO.

3.5.2 PROTOCOLO DE REACCIÓN

La reacción se divide en dos etapas completamente diferenciadas:

1. Etapa de Pretratamiento

El catalizador se somete a una reducción previamente de 90 minutos en la que se hace pasar a través del lecho catalítico una corriente de alimentación con la siguiente composición:

- $50 \text{ cm}^3/\text{min de He}$
- 200 cm³/min de H2

2. Etapa de Reacción

Una vez acabada la reducción, se hace pasar una corriente de alimentación a través del lecho catalítico con la composición:

- 240 cm³/min de H₂
- $75 \text{ cm}^3/\text{min de CO}_2$
- $60 \text{ cm}^3/\text{min de He}$

Para todos los casos, se ha estudiado la actividad del catalizador bajo presión atmosférica y temperaturas comprendidos entre 175 y 425°C. En todos los experimentos se ha utilizado una cantidad de masa de catalizador granulado de 0,75 gramos, y con un diámetro de partícula comprendido entre 0,3 y 0,5mm. A fin de disipar el calor liberado durante la reacción, el catalizador se ha diluido con partículas de cuarzo con diámetro comprendido entre 0,8 y 0,1mm.

4. RESULTADOS

Este capítulo se compone de dos apartados. En el primero de ellos se presenta la caracterización del soporte y del catalizador para la determinación de sus propiedades físicoquímicas más relevantes. En el segundo apartado se determina la actividad catalítica de los catalizadores preparados para la metanación de CO₂ y su relación con las propiedades físicoquímicas anteriormente estudiadas

4.1 CARACTERIZACIÓN SOPORTES (CeO2) Y CATALIZADORES (3%Ru/CeO2)

Se han utilizado las siguientes técnicas para la caracterización de los soportes y los catalizadores:

- Difracción de Rayos-X (DRX)
- Adsorción física de gases.
- Reducción a temperatura programada. (TPR)
- Desorción a temperatura programada. (TPD)

4.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA (DRX)

El tamaño de cristal es un parámetro que condiciona las propiedades catalíticas del catalizador. Por un lado, cuanto mayor es el tamaño de cristalito del soporte (CeO₂), menor es su superficie específica y volumen de poro y por tanto es más complicado mantener una buena dispersión metálica. Una disminución de la dispersión conlleva, así mismo, un aumento del tamaño de cristalito de la fase activa (Ru⁰), disminuyendo la superficie metálica del catalizador. Los difractogramas que se pueden observar en la Figura 4.2 son similares a los obtenidos por Chunwen y cols. (2006); en ambos se aprecian picos de difracción a 29, 33, 48 y 57° 20 característicos de CeO₂.



Figura 4.2. Señal de Difracción de Rayos-X de los soportes de óxido de Cerio preparados por calcinación

El tamaño de cristalito es dependiente de la temperatura de calcinación y se ha estimado mediante la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K/}{b\cos(q)} \tag{4.1}$$

donde, λ es longitud de onda de la radiación x, K es la constante denominada factor de forma y toma un valor de 0,89, β es el ensanchamiento neto del pico de difracción expresado en radianes 20 y θ es la posición a la que aparece el pico de difracción expresado en radianes.

Se ha observado que, en general, cuanto mayor es la temperatura de calcinación, mayor es el grado de cristalización de la ceria y por tanto más grande es el tamaño de cristalito del soporte. Los valores de tamaño cristalito, en este caso, van desde 9,6 nm, para el soporte calcinado a 400°C, hasta valores de 96,4 nm para el calcinado a 800°C.



Figura 4.3. Señal de Difracción de Rayos-X de los soportes de óxido de Cerio preparados por precipitación.

En el caso de los soportes preparados por precipitación, la variación de este parámetro es menor. Esto se puede deber a que la diferencia entre temperaturas de síntesis de las diferentes cerias precipitadas es de menor magnitud a la de las cerias preparadas por calcinación. En este caso, el valor más pequeño es de 14,0 nm y corresponde a la ceria precipitada a 20°C y el más elevado es de 19,3 nm para el soporte preparado a 60°C.

Si se comparan dos soportes calcinados a la misma temperatura ($T_C = 500 \text{ °C}$), pero sintetizados por métodos diferentes, se puede observar que el menor tamaño de cristalito (9,8 nm) se obtiene para el soporte CeO₂ 500 preparado por descomposición térmica del precursor. Por ejemplo, el tamaño de cristalito del soporte preparado por precipitación (CeO₂ 40P) es de 17,4 nm, un 77% superior.

Muestra	Tau (nm)
CeO ₂ 400	9,6
CeO ₂ 500	9,8
CeO ₂ 600	13,5
CeO ₂ 700	23,2
CeO ₂ 800	96,4
CeO ₂ 20P	14,0
CeO ₂ 40P	17,4
CeO ₂ 60P	19,3
CeO2 400 CeO2 500 CeO2 600 CeO2 700 CeO2 800 CeO2 20P CeO2 40P CeO2 60P	9,8 13,5 23,2 96,4 14,0 17,4 19,3

Tabla 4.1. Diámetro de partícula para los distintos CeO₂.



Figura 4.4. Señal de Difracción de Rayos-X de los catalizadores. A la izquierda con CeO₂ calcinado y a la derecha con CeO₂ precipitado.

Los difractogramas correspondientes a todos los catalizadores una vez incorporada la fase metálica, son prácticamente iguales a los de la ceria calcinada y precipitada tal como se puede apreciar en la Figura 4.4. Esto se debe a que, en ambos casos, el rutenio se encuentra en un estado de dispersión elevado, probablemente en forma de cristalitos menores a 10 nm. Los picos de difracción de cristalitos menores a ese tamaño son anchos y de baja intensidad, por eso, no se pueden apreciar en un difractograma estándar (ver Figura 4.4). Por tanto, se puede concluir que no se identifican fases cristalinas de rutenio.

4.1.2 PROPIEDADES TEXTURALES

Si un catalizador posee elevada superficie específica y buena dispersión del metal (fase activa), se obtiene una mayor difusión del CO₂ a través de los poros del soporte. Si esto se cumple, es probable que la reacción ocurra de un modo eficaz y de forma selectiva hacia CH₄, el producto deseado.

El método de adsorción física de gases permite conocer, mediante el método BET, la superficie específica de sólidos porosos. En la Figura 4.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ sobre la ceria calcinada a diferentes temperaturas.



Figura 4.5. Isotermas de Fisisorción de N₂ sobre la ceria preparada por calcinación.

En base a la clasificación de isotermas de adsorción de la IUPAC, que se encuentra detallado en el apartado *3.4.3*, las isotermas de adsorción del óxido de cerio corresponden a lo que se clasifica como isotermas de tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

La histéresis que se produce, debido a la condensación de nitrógeno a presiones cercanas a las de saturación durante la adsorción, evidencia la naturaleza mesoporosa del soporte catalítico, siendo en todos casos de una magnitud considerable, excepto en el caso de la ceria calcinada a 800 °C.

De estos resultados se puede concluir que, a temperaturas más bajas de cristalización/calcinación, el soporte posee una mayor superficie con mayor número de centros activos (centros básicos) y sobre la cual se puede realizar mayor deposición de la fase activa.



Figura 4.6. Isotermas de Fisisorción de N2 sobre la ceria preparada por precipitación.

En el caso de las cerias preparadas por precipitación, la temperatura de precipitación no tiene tanta repercusión sobre las propiedades texturales del soporte, tal como se puede apreciar en la Figura 4.6.

Las isotermas de fisisorción de la ceria precipitada a 60°C presentan una tendencia diferente a la de las cerias precipitadas a 20 y 40 °C: a presiones relativas bajas, la CeO₂ 60P adsorbe un volumen de N₂ inferior al resto, mientras que a presiones relativas cercanas a 1, es la que mayor volumen de N₂ adsorbe. Esto se debe a que es la que menor superficie específica presenta y a su vez, la que mayor volumen de poro encierra. Este mayor volumen de poro se puede deber a una geometría de poro diferente (forma del ciclo de histéresis) a la de las otras dos cerias, CeO₂ 20P y CeO₂ 40P (ver Tabla 4.1).

95.02	0.0(1
10,02	0,261
83,7	0,223
61,81	0,187
35,22	0,084
6,23	0,018
68,87	0,095
57,97	0,086
51,89	0,096
	95,02 83,7 61,81 35,22 6,23 68,87 57,97 51,89

En la Figura 4.7 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores 3%Ru/CeO₂ preparados mediante los dos métodos. La mayor diferencia entre las isotermas de los catalizadores 3%Ru/CeO₂-calcinado y su soporte correspondiente consiste en la cantidad de volumen adsorbido a presiones relativas cercanas a la unidad. Los catalizadores adsorben menor volumen de N₂, lo que se traduce en un menor volumen de poro (ver Tabla 4.2). Esto se debe a que el rutenio se deposita en el interior de los poros, lo cual reduce su volumen. Por otro lado, se deduce que no existe bloqueo de poros tras la impregnación, ya que la superficie específica es parecida, tal como se puede observar en la Tabla 4.2.



Figura 4.7. Isotermas de Fisisorción de N₂ sobre el catalizador de Ru/CeO₂, a la izquierda con CeO₂ calcinado y a la derecha con CeO₂ precipitado.

Muestra	Superficie Específica, m2/g	Volumen de Poro, cm3/g	Variación Volumen de Poro, %
CeO ₂ 400°	95,02	0,261	-
3%Ru/CeO ₂ 400°	96,17	0,143	-45,21
CeO ₂ 500°	83,7	0223	-
3%Ru/CeO ₂ 500°	89,73	0,142	-36,32
CeO ₂ 600°	61,81	0.187	-
3%Ru/CeO2 600°	69,11	0,131	-29,94
CeO ₂ 700°	35,22	0,084	-
3%Ru/CeO ₂ 700°	33,16	0,083	-1,19
CeO ₂ 800°	6,23	0,018	-
3%Ru/CeO ₂ 800°	5,75	0,019	+5,55
CeO₂ 20P	68,87	0,095	-
3%Ru/CeO ₂ 20P	71,75	0,094	-1,05
CeO2 40P	57,97	0,086	-
3%Ru/CeO ₂ 40P	60,85	0,095	+10,46
CeO2 60P	51,89	0,096	-
3%Ru/CeO2 60P	51,83	0,106	+10,41

Tabla 4.3. Características estructurales de los 8 soportes y catalizadores

La

Figura 4.8 muestra la distribución de tamaño de poro para los soportes preparados mediante ambos métodos y sus correspondientes catalizadores. Se puede apreciar que la ceria preparada por descomposición térmica del precursor presenta un tamaño de poro medio en torno a 10 nm. Si a esa ceria se le incorpora un 3% de Ru, el tamaño medio de poro sufre una reducción (las campanas se desplazan hacia la izquierda). Esta disminución es más pronunciada para los catalizadores con mayor superficie específica. Por otro lado, la ceria preparada por precipitación muestra un diámetro de poro menor en comparación con la ceria preparada por descomposición térmica. Cabe destacar que la ceria precipitada a 60 °C (CeO₂ 60P) muestra un diámetro de poro significativamente mayor que las precipitadas a 20 (CeO₂ 20P) y 40 (CeO₂ 40P).



Figura 4.8.a Distribución de Volumen de Poro respecto su diámetro para CeO2 calcinado.



Figura 4.8.b Distribución de Volumen de Poro respecto su diámetro con CeO₂ precipitado.

4.1.3 REDUCIBILIDAD (H₂-TPR)

En catálisis heterogénea, la fase activa para llevar a cabo de forma efectiva la reacción de interés consiste a menudo en partículas metálicas dispersas sobre el soporte (en este caso *clusters* de Ru^0). Tras calcinación, los centros activos suelen estar en forma de partículas de óxido metálico y, por tanto, para activar esos centros, es necesario un pretratamiento que se basa en una reducción a una temperatura determinada. Mediante ensayos de Reducción a Temperatura Programada es posible, entre otras cosas, determinar la temperatura óptima de reducción.

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles TPR de la ceria cristalizada a diferentes temperaturas.



Figura 4.9. Señal detectada por el TCD para CeO₂ calcinado

Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación de la ceria, se reduce la cantidad de H₂ consumido a temperaturas comprendidas entre 300 y 550 °C. Estas bandas de consumo se atribuyen a la reducción de la ceria superficial y se encuentran directamente relacionadas con la superficie específica del soporte. Las bandas de consumo de H₂ que se observan a temperaturas superiores a 550 °C, en cambio, se atribuyen a la reducción de la ceria *bulk*.

Como ya se ha comprobado en el apartado 4.1.2, la superficie específica se ve reducida con el aumento de la temperatura de cristalización/calcinación y como era de esperar, lo mismo ocurre con el consumo de H₂ a temperaturas inferiores a 550 °C: la ceria cristalizada a 400 °C es la que más H₂ consume (31,3 cm³ H₂· g_{cat}⁻¹), mientras que la ceria cristalizada a 800 ° C es la que menos, tan sólo 1,389 cm³ H₂· g_{cat}⁻¹ (ver Tabla 4.3).

Por otro lado, cabe destacar que cuanto mayor es la temperatura de cristalización, menor es la reducibilidad del soporte (las curvas se desplazan hacia la derecha) y que las cerias cristalizadas a temperaturas superiores a 500 °C no se llegan a reducir por completo (el consumo teórico es de 65 cm³ H₂·g CeO₂⁻¹).

Cabe destacar que la ceria calcinada a 400 °C presenta un consumo de H₂ superior al teórico. Esto se debe a la desorción de impurezas (principalmente CO₂) a temperaturas en torno a 380°C, que falsean la señal TCD (Ver Figura 4.9).

Muestra	Consumo Ceria Sup.	Consumo Ceria Bulk	Consumo Total
CeO ₂ 400	31,3	42,5	73,8
CeO ₂ 500	20,9	45,6	66,5
CeO ₂ 600	15,4	47,2	62,6
CeO ₂ 700	8,3	51,2	59,5
CeO ₂ 800	1,4	53,7	55,1

Tabla 4.4. Consumos de H₂ en cm³/(min*g) del soporte calcinado

En la figura 4.10 se pueden apreciar los perfiles TPR de las tres cerias sintetizadas mediante precipitación. Los tres soportes, tal como se ha visto anteriormente, presentan una superficie específica similar, por lo que el consumo de H₂ atribuible a la reducción de la superficie es muy parecido (ver Tabla 4.4). El consumo de H₂ para el soporte precipitado a 20 °C (CeO₂ 20P) es de 12,7 cm³/g mientras que el de la ceria precipitada a 60 °C (CeO₂ 60P) es de 10,2 cm³/g. El consumo de H₂ correspondiente a la reducción de la ceria bulk, en este caso, ocurre a mayores temperaturas (en torno a 825 °C) y ninguna se llega a reducir por completo.



Figura 4.10 Señal detectada por el TCD para CeO2 precipitado

Muestra	Consumo Ceria Sup.	Consumo Ceria Bulk	Consumo Total
CeO2 20P	12,7	38,0	50,7
CeO₂ 40P	10,9	34,0	44,9
CeO2 60P	10,2	30,8	41,0

Tabla 4.5. Consumos de H₂ en cm³/(min*g) del soporte precipitado

La Figura 4.11 presenta el efecto de la adición de Ru sobre la reducibilidad de las muestras. Se puede observar que la adición de rutenio sobre la ceria se traduce en un desplazamiento de las curvas de consumo de H₂ hacia temperaturas más bajas. La mayor reducibilidad del soporte se debe al efecto promotor del rutenio y está relacionado con el fenómeno denominado como H_2 *spillover*. Este fenómeno se basa en la disociación de moléculas de H₂ sobre las partículas de Ru en forma de hidrógeno monoatómico reactivo capaz de reducir óxidos metálicos, como la ceria, a menores temperaturas (Wang y cols. 2016).



Figura 4.11. Señal detectada por el TCD para 3%Ru/CeO2 calcinado.

En este caso, los picos de consumo de H₂ que se observan a temperaturas en torno a 125 °C se atribuyen a la reducción de agregados de RuO₂ (especie más común) y los hombros que aparecen a temperaturas comprendidas entre 125 y 300 °C se achacan a la reducción de la ceria superficial.

El volumen de H₂ nominal requerido para reducir un 3,91% de RuO₂ es de 13,3 cm³·g⁻¹. Por una parte, en la Tabla 4.5, se puede apreciar que en todos los casos el consumo de H₂ es superior a ese valor, es decir, los óxidos de rutenio se reducen por completo a temperaturas inferiores a 300 °C. Por otra parte, se observa que el consumo a temperaturas inferiores a 300 °C disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Esto es debido a la ya mencionada diminución de la superficie específica reducible. Por ejemplo, el catalizador 3%Ru/CeO₂ 800 presenta un consumo prácticamente igual al requerido para reducir un 3,91% de RuO₂, ya que su superficie específica es muy baja (en torno a 6 m²·g⁻¹).

El volumen de H₂ requerido para reducir la ceria *bulk*, en cambio, aumenta con la temperatura de cristalización. La razón es la siguiente: cuanto mayor es la temperatura de cristalización, menor es la cantidad de moles de CeO₂ que se reducen en la superficie y mayor es la cantidad de moles en el *bulk*, por tanto, mayor consumo de H₂ se requiere a temperaturas superiores a 550 °C para reducir el *bulk*.

Finalmente, cabe mencionar que el catalizador 3%Ru/CeO₂ 700 no sigue la tendencia explicada y presenta un consumo superior al esperado. La causa todavía no está clara, pero es probable que tenga ver con que la muestra haya sido contaminada previamente al ensayo TPR.

Muestra	Consumo Ceria y Ru Sup.	Consumo Ceria Bulk	Consumo Total
3%Ru/CeO ₂ 400	23,272	28,292	51,564
3%Ru/CeO ₂ 500	20,763	30,307	51,07
3%Ru/CeO ₂ 600	19,308	31,597	50,905
3%Ru/CeO ₂ 700	20,943	33,517	54,46
3%Ru/CeO ₂ 800	13,73	37,269	50,999

Tabla 4.6. Consumos de H₂ en cm³/(min*g) para 3%Ru/CeO₂ calcinado

Los perfiles TPR de los catalizadores 3%Ru/CeO₂ P se pueden observar en la Figura 4.12. La posición a la que aparecen las bandas de consumo de H₂ de los catalizadores 3%Ru/CeO₂-P es la misma que la de los catalizadores 3%Ru/CeO₂-C, es decir, estos catalizadores presentan las mismas especies.



Temperatura, °C

Figura 4.12. Señal detectada por el TCD para 3%Ru/CeO2 precipitado

Muestra	Consumo Ceria y Ru Sup.	Consumo Ceria Bulk	Consumo Total
3%Ru/CeO ₂ 20P	33,1	24,9	58.0
3%Ru/CeO2 40P	20,9	29,7	50.6
3%Ru/CeO2 60P	17,3	30,8	48.1

Tabla 4.8 Consumos de H₂ en cm³/(min*g) para 3%Ru/CeO₂ precipitado

4.1.4 DESORCIÓN DE CO₂ (CO₂-TPD)

La basicidad del soporte es considerada una propiedad influyente sobre la metanación de CO₂, ya que, la adsorción del mismo es considerada una etapa importante en el mecanismo de reacción. Mediante los TPDs de CO₂ es posible determinar el grado de basicidad del soporte, así como, la distribución de centros básicos en función de su fortaleza.

En la Figura 4.13 se muestran únicamente los perfiles CO₂-TPD de los catalizadores 3%Ru/CeO₂-calcinado.



Figura 4.13. Señal detectada por el espectrofotómetro de masas para 3% Ru/CeO2 con soporte calcinado

Por una parte, se puede observar que todos los catalizadores presentan un pico principal de desorción de CO₂ en torno a 100 °C atribuible a centros básicos de fuerza débil. Por otra parte, los catalizadores cuyo soporte ha sido calcinado a bajas temperaturas ($T_C < 700$ °C) también muestran bandas de desorción de CO₂ a temperaturas comprendidas entre 200 y 400 °C que, en este caso, se achacan a centros básicos de fuerza media. El catalizador 3%Ru/CeO₂-600 es el único con centros básicos de fuerza fuerte (pico de desorción de CO₂ en torno a 750 °C). Dado que la reacción se lleva a cabo a temperaturas intermedias ($T_{reac} = 200 - 400$ °C), los centros básicos de fuerza media son, desde un punto de vista catalítico, los de mayor interés. Estos centros son capaces de desorber la molécula de CO₂ activada en ese rango de temperaturas promoviendo la metanación de CO₂.

Tabla 4.9. Consumo real de CO₂ de los catalizadores preparados por calcinación

Muestra	Desorción CO2 (cm ³ /g)
3%Ru/CeO ₂ 400	38,4
3%Ru/CeO2 500	56,1
3%Ru/CeO2 600	61,0
3%Ru/CeO ₂ 700	17,7
3%Ru/CeO2 800	0,9

La basicidad de los catalizadores sigue el siguiente orden decreciente: 3%Ru/CeO₂-600 > 3%Ru/CeO₂-500 > 3%Ru/CeO₂-400 > 3%Ru/CeO₂ -700 > 3%Ru/CeO₂-800 (ver Tabla 4.8).

En la Figura 4.14 se representa la basicidad por superficie en función de la temperatura de calcinación de los soportes. En este caso, al normalizar la cantidad de CO₂ desorbida por superficie específica el orden varía ligeramente, pero el catalizador cuyo soporte ha sido calcinado a 600 °C continúa mostrando la mayor basicidad superficial.



Figura 4.14. Consumo de CO2 para los catalizadores con soporte calcinado

4.2 CARACTERIZACIÓN DE REACCIÓN



Figura 4.15. Conversión de CO₂ en la reacción de metanación con uso de catalizadores de 3%Ru/CeO2 con soporte preparado por calcinación

En la Figura 4.15 se representa la conversión de CO₂ de los catalizadores 3%Ru/CeO₂-calcinado en función de la temperatura para las condiciones de operación mencionadas en el apartado 3.5.2. Se puede observar que todas las curvas de ignición siguen una tendencia en forma de S:

la conversión de CO₂ aumenta poco a poco hasta 225 °C, temperatura a partir de la cual aumenta radicalmente hasta alcanzar conversiones de equilibrio a 300 °C.

A temperaturas en torno a 225 °C se supera la barrera energética lo cual provoca un aumento significativo de la conversión que lleva asociado un incremento del calor liberado debido a la gran exotermicidad de la reacción ($\Delta H_{298} = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). El repentino aumento de la conversión se debe al denominado *efecto bola de nieve* que se da entre la velocidad de reacción y el calor liberado: un aumento de la temperatura provoca un incremento de la velocidad de reacción que a su vez se traduce en un aumento del calor liberado y así sucesivamente.

La actividad de los catalizadores sigue el siguiente orden: 3%Ru/CeO₂ 400 = 3%Ru/CeO₂ 500 = 3% Ru/CeO₂ 600 (T₅₀ = 240 °C) > 3% Ru/CeO₂ 700 (T₅₀ = 253 °C) > 3% Ru/CeO₂ 800 (T₅₀ = 264 °C). La actividad de los catalizadores cuyo soporte se ha calcinado a temperaturas inferiores a 700 °C es prácticamente igual. Para los otros dos, 3%Ru/CeO₂ 700 y 3%Ru/CeO₂ 800, se observa un desplazamiento de la curva de ignición hacia temperaturas superiores siendo la T₅₀ 13 y 24 °C superior, respectivamente. La mayor actividad de los 3 primeros catalizadores se asocia a una mayor basicidad, reducibilidad y superficie específica. Cabe destacar que todos los catalizadores alcanzan la conversión de equilibrio a 300 °C.

La Figura 4.16 muestra las curvas de conversión de los catalizadores 3%Ru/CeO₂-precipitado. El orden de actividad de los catalizadores es el siguiente: 3%Ru/CeO₂ 40P (T₅₀ = 252 °C) > 3%Ru/CeO₂ 20P (T₅₀ = 257 °C) > 3%Ru/CeO₂ 60P (T₅₀ = 260 °).

En general, la actividad de los catalizadores cuyo soporte se ha preparado mediante descomposición térmica del precursor es mayor que la de los catalizadores cuyo soporte se ha preparado por precipitación. Se concluye que la descomposición térmica del precursor da lugar a una ceria con propiedades físico-químicas más adecuadas para llevar a cabo la metanación de CO₂ de forma efectiva.



Figura 4.16. Conversión de CO₂ en la reacción de metanación con uso de catalizadores de 3%Ru/CeO2 con soporte preparado por precipitación.

Por último, cabe mencionar que el único subproducto que se ha detectado durante los ensayos en reacción ha sido CO en pequeñas cantidades. La selectividad hacia CH4, S_{CH4}, es superior al 97% en todo el rango de temperaturas.

5. CONCLUSIONES

Los catalizadores Ru/CeO_2 sintetizados en el presente Trabajo Fin de Grado han resultado ser activos para la conversión de CO_2 en CH_4 .

Los soportes de ceria sintetizados por descomposición térmica han mostrado tamaños de cristalito comprendidos entre 9,6 y 96,4 nm. El aumento del tamaño de cristalito se ha asignado a la progresiva sinterización del soporte que se acentúa a medida que aumenta la temperatura de descomposición desde 400 a 800 °C. Además, se ha observado una relación directa entre la superficie específica y el tamaño de cristalito del soporte. A medida que aumenta el tamaño de cristalito la superficie específica se reduce. Por lo tanto, el catalizador calcinado a 400 °C (CeO₂ 400) muestra una superficie específica de 95 m²g⁻¹, mientras que el calcinado a 800 °C (CeO₂ 800 °C) 6 m²g⁻¹. La reducibilidad de los catalizadores también está directamente relacionada con la superficie específica y tamaño de cristal, ya que una mayor superficie específica favorece la reducción superficial del soporte a menores temperaturas.

La caracterización de la ceria preparada por precipitación no ha mostrado diferencias tan significativas en sus propiedades físico-químicas como para la ceria preparada por descomposición térmica. Aun así, las tendencias y conclusiones derivadas para las anteriores también son aplicables en este caso.

Tras la incorporación de rutenio, no se ha observado ninguna fase cristalina derivada de su presencia, lo que indica que la fase metálica se encuentra bien dispersa en el soporte. En este sentido, tampoco se ha observado una reducción significativa del área específica tras la impregnación del metal. Los ensayos de reducibilidad han mostrado una promoción de la reducibilidad del soporte por la presencia del metal. A excepción de los soportes calcinados 700 y 800 °C, todos los catalizadores han mostrado afinidad para la adsorción de CO₂ derivada de su basicidad superficial. En concreto, el catalizador 3% Ru/CeO₂ 600 ha mostrado la mayor cantidad de centros básicos y de mayor fortaleza.

Los catalizadores 3% Ru/CeO₂ 400, 3% Ru/CeO₂ 500 y 3% Ru/CeO₂ 600 han mostrado un comportamiento catalítico muy similar para la metanación de CO₂. Todos ellos obtienen conversiones del 50% a 240 °C, y conversiones de equilibrio alrededor de 300 °C. Los catalizadores preparados a partir de ceria precipitada o calcinada a 700 y 800 °C, han mostrado un comportamiento catalítico ligeramente inferior, aunque continúan siendo activos para la conversión de CO₂ en CH₄.

6. NOMENCLATURA

Abreviaturas

CMNUCC: Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.

CO₂-TPD: CO₂ Temperature Programmed Desorption (Desorción a temperatura programada de CO₂).

COP: Conferencia de las Partes.

GEI: Gases de Efecto Invernadero.

GNS: Gas Natural Sintético.

H₂-TPR: H₂ Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Progamada con H₂).

ICP-AES: Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente).

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

TCD: Themal Conductitvity Detector (Detector de Conductividad Térmica).

XRD: X-ray Diffraction (Difracción de rayos-X).

XRF: X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X).

Variables y constantes físicas

 A_m : área de la sección transversal del adsorbato (nm²).

C: parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

d: espacio entre los planos cristalinos de una misma familia (nm).

 $F^{p_{i}}$: Flujo en el punto "p" (salida o entrada del reactor) del componente "i" (mol/min).

m: masa de la muestra (g).

n: múltiplo de la longitud de onda.

NA: número de Avogadro.

P: presión (KPa).

Po: presión de saturación del adsorbato.

*S*_{BET}: superficie específica (m^2/g).

Si: Selectividad del componente "i" (%).

- *T_c: Temperatura de Calcinación (°C).*
- TP: Temperatura "T" de preparación de CeO2 mediante la síntesis por precipitación.
- V_{ads} : volumen del gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm³/g).
- V_m : volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm³/g).
- V_{mol} : volumen molar adsorbido (cm³/mol).
- *X_i*: Conversión del componente "i" (%).
- θ : ángulo de incidencia (°).
- λ : longitud de onda (nm).

7. BIBLIOGRAFÍA

C.A. Strydom, C.P.J. van Vuuren, "The thermal decomposition of Cerium (III) nitrate", 1987, Journal of Thermal Analysis, Vol. 32 (1987) 157-160

C.Sun, Z. Xie, C. Xia, H.Li, L. Chen, "Investigations of mesoporous CeO2-Ru as a reforming catalyst layer for solid oxide fuel cells" Electrochemistry communications 8 (2006) 833-838

D. Palo, J. Holladay, R. Dagle, Y.-H. Chin, "Integrated methanol fuel processor for portable fuel cell systems", en: Microreactor Technology and Process Intensification. ACS Symposium Series, vol. 914, (2005) 209-223.

F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.C. Roger, "Effect of Ce/Zr composition and nobel metal promotion on nickel based CeXZr1-XO2 catalysts for carbon dioxide methanation", Applied Catalysis A: General 392 (2011) 36-44

F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.g. Evans, X. Duan, "Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO₂ catalyst toward CO₂ methanation".

H. Li, F. Meng, J. Gong, Z. Fan, R. Qin, "Structural, morphological and optical properties of shuttle-like CeO₂ synthesized by a facile hydrothermal method" Journal of Alloys and Compounds 722 (2017) 489-498

H.Y. Chang, H.I. Chen, "Morphological evolution for CeO2 nanoparticles synthesized by precipitation technique" Journal of Crystal Growth 283 (2005) 547-468

K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, "Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors", Chemical Engineering Science 62 (2007) 1161-1170.

"Kyoto Protocol to the united nations framework convention on climate change", 1998.

L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed, "Global warming mitigation and renewable energy policy development from Kyoto Protocol to the Copenhagen Accord – A comment", Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 5280-5284

M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A.M. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review", 2016, Renewable Energy 85 (2016) 1371-1390

M. Lehner, M. Koppe, R. Tichler, "Power-to-gas: Technology and Business Models", 2014, SpringerBriefs in Energy, DOI 10.1007/978-3-319-03995-4_2

M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 2015, IUPAC Technical Report, DOI: 10.1515/pac-2014-1117

O. Deustchmann, H. Knöziguer, K. Kochloefl, T. Turek, "Heterogeneus Catalysis and Solid Catalysis, 2. Development and Types of Solid Catalysts", 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.005_002

R. Cesareo, "X-Ray Fluorescence Spectrometry", 2012, Wiley-VCG Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.b05_675.pub2

R.J. Farrauto, Y. Lui, W. Ruettinger et al., Precious metal catalysts supported on ceramic and metal monolithic structures for the hydrogen economy", Catal. Rev. 49 (2007) 141-196.

S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y. Taniguchi, Y. Saito, S. Imamura, "State of Ru on CeO2 and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid" Applied Catalysis B: Environmental 45 (2003) 181-187

S. Hosokawa, S. Nogawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura, "Oxidation characteristics of Ru/CeO₂ catalyst", Applied Catalysis A: General 288 (2005) 67-73

S. Sharma, K.B.S. Kumar, Y.M Chandnani, V.S.P. Kumar, B.P. Gangwar, A. Singhal, P.A. Deshpande "Mechanistic Insights into CO₂ Methanation over Ru-Substituted CeO₂" 2016, Journal of Physical Chemistry, 120, 14101-14112, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03224

S. Tada, O. James, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, "Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalyst" International journal of hydrogen energy 39 (2014) 10090-10100

T. Ming, R. de_Richter, W. Liu, S. Caillol, "Fighting global warming by climate engineering: Is the Earth radiation management and the solar radiation management any option for fighting climate change?, 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014) 792-834

T.R. Karl, K.E. Trenberth, "Modern Global Climate Change", 2003, Science, Vol.302, Issue 5651, pp. 1719-1723, DOI 10.1126/science.1090228

W. Wang, J. Gong, "Methanation of carbon dioxide: an overview", Front. Chem. Sci. Eng. 5 (2011) 2-10