

## Nanopartículas de rutenio como catalizadores para metanación de CO y CO<sub>2</sub>

S. Navarro, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

*Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España*

### RESUMEN

El presente estudio aborda la síntesis de una serie de catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haciendo uso de nanopartículas de Ru obtenidas mediante la ruta del poliol, modificando la relación Ru/surfactante (PVP) con el fin de modular el tamaño de las nanopartículas metálicas. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los materiales muestran que a medida que disminuye la concentración de surfactante, el tamaño promedio de las partículas de Ru aumenta. Por otro lado, los catalizadores generados fueron evaluados en las reacciones de metanación de CO y de CO<sub>2</sub>. Durante la metanación de CO, la actividad catalítica mejora a medida que aumenta el tamaño de partícula de los depósitos metálicos, mientras que para la metanación de CO<sub>2</sub>, la tendencia seguida por los catalizadores es la contraria, siendo éstos más activos a medida que disminuye el tamaño de partícula, poniendo de manifiesto una relación entre el tamaño de las especies metálicas y sus prestaciones catalíticas, presentando incluso tendencias distintas. En las dos reacciones, todos los catalizadores muestran una selectividad del 100%.

**Palabras clave:** Ruta del poliol, nanopartículas de rutenio, catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, metanación de CO, metanación de CO<sub>2</sub>.

### ABSTRACT

The aim of the present study is the synthesis of a series of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using ruthenium nanoparticles obtained by means of the polyol method, modifying the Ru-to-surfactant molar ratio in order to control the size of the metallic particles. The characterization results demonstrate that as higher the concentration of surfactant higher the size of the Ru nanoparticles. Additionally, the obtained catalysts were tested in the methanation of CO and CO<sub>2</sub>. As for the methanation of CO, the catalytic performance has been improved as the size of the metallic nanoparticles increases. On the other hand, the opposite behaviour is observed during the methanation of CO<sub>2</sub>. Consequently the presented results remarked the close influence of the size of the Ru particles in different reactions, even resulting in contrary trends. Despite this, in both catalytic processes the selectivity reached was towards 100 %.

**Keywords:** Polyol method, ruthenium nanoparticles, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, CO methanation, CO<sub>2</sub> methanation.

## 1. Introducción

Los metales nobles presentan un amplio espectro de aplicación en campos como la catálisis, óptica, electrónica y magnetismo. Cuando en dichos metales al menos una dimensión se encuentra en el rango nanométrico, exhiben propiedades destacadas e inusuales [1]. Para conseguir dichas propiedades es crucial el uso de métodos de síntesis con control de variables como la temperatura, la naturaleza de los precursores metálicos y la incorporación de agentes directores de estructura entre otros, que favorezcan no sólo la producción sino también la estabilización de las especies nanométricas.

Uno de los métodos más usados para la síntesis de nanopartículas es la reducción química de sales metálicas, debido a su sencillez experimental. En él, la sal metálica se disocia para dar iones metálicos que serán posteriormente reducidos para formar nanopartículas metálicas, las cuales deben ser estabilizadas por un surfactante. Dentro de este método, la ruta del poliol es ampliamente utilizada debido a que permite el control de la composición, la estructura y la forma de las nanopartículas metálicas. Así, es posible obtener partículas monodispersas por reducción de un precursor metálico en un glicol. El líquido, generalmente etilenglicol, actúa como disolvente, agente reductor y medio de crecimiento del producto metálico. Para prevenir la coalescencia de las partículas es usual la utilización de polímeros con el fin de protegerlas estéricamente. Se ha demostrado que el uso de PVP cumple esta función sin modificar las propiedades de las partículas.

Entre las aplicaciones de las nanopartículas, su uso como catalizadores heterogéneos ha sido ampliamente estudiado. Para optimizar el funcionamiento de las nanopartículas metálicas como catalizadores heterogéneos es fundamental el control del tamaño de los agregados durante su preparación. Debe conseguirse un tamaño pequeño estable, ya que las nanopartículas presentan mayor porcentaje de átomos en la superficie, dando lugar a un aumento de la actividad catalítica [2]. Es clara la relación que existe entre el tamaño, la morfología y la estructura cristalina, relevantes en la aplicación catalítica de las partículas metálicas, dado que la energía de adsorción de las moléculas reactivas y la energía de activación de las reacciones pueden sufrir modificaciones en función de los planos cristalográficos expuestos

en los aglomerados metálicos [3]. De igual manera, la estructura electrónica puede verse afectada en función del tamaño de las nanopartículas y ésta, a su vez, incidir en sus prestaciones como catalizador.

Uno de los principales inconvenientes de la aplicación de nanopartículas metálicas como catalizadores es la disminución de las prestaciones catalíticas (conversión y/o selectividad) por su marcada tendencia a aglomerarse. Por tanto, la estabilización de las mismas durante el proceso de síntesis resulta ser esencial para preservar sus prestaciones catalíticas.

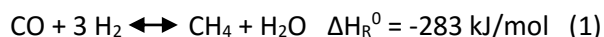
En cuanto a los metales empleados como catalizadores heterogéneos, aquellos pertenecientes al grupo del Pt y sus sales han sido ampliamente utilizados debido a la gran actividad que demuestran en reacciones donde la transferencia electrónica entre las moléculas reactivas y la superficie de las nanopartículas es determinante. Estos metales permiten realizar diferentes reacciones a presión atmosférica y a temperaturas cercanas a temperatura ambiente con un alto grado de selectividad.

Entre las reacciones en las que se utilizan los metales del grupo del Pt se encuentran procesos de hidrogenación, hidrosililación, oxidación, deshidrogenación, hidrogenólisis, formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo, carbonilación e hidroxilación [4].

Particularmente el Ru muestra una excelente actividad como catalizador [1] en las reacciones de síntesis de amoníaco, síntesis de Fischer-Tropsch, oxidación de CO y metanación de CO, CO<sub>2</sub> y ambos compuestos simultáneamente. A su vez, todas estas reacciones son sensibles a la estructura del catalizador empleado [5].

Particularmente la reacción de metanación de CO es de gran interés en las etapas finales de limpieza de corrientes de H<sub>2</sub> provenientes de procesos de reformado, destinadas a ser usadas como combustible en pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC). Las corrientes de H<sub>2</sub> producidas en el reformador contienen cantidades importantes de otros gases como H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>. Dado que los electrocatalizadores de la pila están constituidos mayoritariamente por Pt, el cual se envenena por adsorción irreversible de CO, las corrientes de salida del reformador deben ser purificadas eliminando el CO hasta niveles < 50 ppm para ánodos de Pt-Ru [6, 7] e inferiores a 10 ppm para átomos de Pt [8].

En la actualidad existen diversas estrategias físicas y químicas para alcanzar los niveles de CO requeridos. La solución química propuesta generalmente consiste en una serie de unidades catalíticas a la salida de la unidad de reformado. La primera unidad, consistente generalmente en una unidad "water gas shift" retira la gran mayoría del CO presente en la corriente. Sin embargo, se requiere un paso adicional para la eliminación total de este compuesto. Candidata a este paso es la metanación de CO (ecuación 1).



Esta reacción presenta ciertas ventajas. En primer lugar no necesita alimentación adicional de aire, como ocurre en el caso de la reacción de PROX y, por otra parte, el producto formado ( $\text{CH}_4$ ) no presenta problemas para su admisión en la pila de combustible. Sin embargo, el problema fundamental de la metanación de CO es que supone un consumo de  $\text{H}_2$ , por lo que su aplicación solo es viable en etapas finales donde los niveles de CO a eliminar son bajos.

Por otro lado, la metanación de  $\text{CO}_2$  (ecuación 2) resulta interesante teniendo en cuenta que puede constituir una estrategia para la valorización de  $\text{CO}_2$ , molécula producida en diferentes procesos industriales y promotora del efecto invernadero [9]. No obstante, dicha transformación solo es viable desde el punto de vista energético y económico si el  $\text{H}_2$  empleado para la metanación es producido a partir de un proceso renovable.



La metanación de  $\text{CO}_2$  también resulta una opción para el aprovechamiento de fuentes energéticas como el biogás, producido a partir de la biomasa. Aunque dicho biogás contiene  $\text{CH}_4$ , su alto contenido en  $\text{CO}_2$  reduce considerablemente la densidad energética de la mezcla. Por lo tanto en la actualidad se buscan estrategias con el fin de separar mezclas  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  y reducir el  $\text{CO}_2$  separado, generando  $\text{CH}_4$  que es realimentado con el  $\text{CH}_4$  separado físicamente. De esta forma se obtiene una mezcla con alto contenido en  $\text{CH}_4$ , con mayor capacidad de generar calor a través de procesos de combustión.

Entre los catalizadores empleados para dichas reacciones destacan los sistemas metálicos soportados. Los catalizadores de Ru depositado sobre óxidos metálicos han

demostrado alta actividad para la metanación de CO, de  $\text{CO}_2$  e incluso en la metanación de los dos compuestos simultáneamente.

Si bien ha sido ampliamente descrita la influencia que tienen las nanopartículas metálicas en las distintas reacciones estudiadas, la naturaleza del soporte también juega un papel crucial en las prestaciones catalíticas de los sistemas empleados para la metanación de CO y de  $\text{CO}_2$ . Particularmente la alúmina es un sistema que aporta estabilidad térmica y buenas propiedades texturales, favoreciendo la dispersión de las nanopartículas metálicas.

De acuerdo con el panorama descrito anteriormente, el presente trabajo propone el estudio de la síntesis de nanopartículas de Ru con tamaño controlado mediante la ruta del poliol, variando la proporción agente protector (PVP) para evaluar su efecto sobre el tamaño de partícula. Dichas nanopartículas son soportadas posteriormente sobre alúmina comercial para generar catalizadores al 5% (p/p) de Ru, que se evalúan en las reacciones de metanación de CO y  $\text{CO}_2$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores al 5% (p/p)  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se llevó a cabo mediante la ruta del poliol [10]. Los reactivos utilizados fueron  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  (Johnson Matthey, riqueza en metal 14,32%), PVP (Sigma-Aldrich,  $P_m \sim 10000$ ), etilenglicol (Alfa Aesar, 99+%),  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich, 99%) y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox Scca 30/200).

En un matraz de fondo redondo se añadió  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, a continuación, PVP en etilenglicol hasta completa disolución. Luego se adicionó el precursor metálico (0,126 M) y se calentó hasta una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  bajo agitación magnética. Una vez alcanzada esta temperatura, se añadió  $\text{NaBH}_4$  (0,127 M) y se calentó la disolución durante una hora manteniendo la agitación. El sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Para la separación del disolvente se empleó un sistema de vacío con trampa fría. Finalmente, todos los sólidos fueron calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 h en atmósfera de aire. La tabla 1 recoge las diferentes relaciones molares  $\text{Ru}/\text{PVP}$  empleadas para los sólidos sintetizados.

**Tabla 1.** Catalizadores 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados.

Catalizador	Relación molar Ru/PVP
RuA	17,4
RuB	47,8
RuC	65,2
RuD	151,2
RuE	254,8
RuF	358,4

## 2.2. Caracterización de los catalizadores

El análisis de muestras por difracción de rayos X se realizó haciendo uso de un difractómetro Panalytical X'PERT PRO con ánodo de Cu (45 kV y 40 mA) en modo de trabajo continuo desde 10 a 90 °2θ, empleando un paso de 0,05° y un tiempo de paso de 300 segundos. La temperatura se mantuvo a 25°C.

El análisis de muestras por difracción de rayos X en atmósfera reductora se llevó a cabo utilizando un difractómetro PHILIPS X'PERT PRO con cámara de alta temperatura (1200°C) ANTON PAAR HTK 1200 bajo flujo de H<sub>2</sub>/Ar en modo de trabajo continuo desde 25 a 90 °2θ. Se simuló la etapa de activación del catalizador, aumentando la temperatura desde 30°C hasta 400°C a una velocidad de 10°C/min.

Las micrografías TEM fueron obtenidas en un equipo PHILIPS CM-200, equipado con microanálisis (EDS) con tamaño mínimo de spot de 15 nm y resolución máxima entre dos puntos de 2,8 Å.

Para los análisis de TPR se empleó un equipo fabricado por PID Eng&Tech®. Se cargó el sólido en un reactor de cuarzo en forma de U y se efectuó una limpieza del material pasando un flujo de Ar a temperatura ambiente. Posteriormente se cambió el Ar por la mezcla de H<sub>2</sub> en Ar al 5% v/v a un flujo de 50 mL/min y, tras la estabilización de las señales del TCD, se inició el calentamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta 900°C, a una velocidad de 10°C/min. El H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> producto de la reducción del material o de la desorción de especies fisisorbidas, fueron retenidos antes de su contacto con el TCD, empleando un tamiz molecular 13x.

Para las medidas de espectroscopía Raman se hizo uso de un microscopio dispersivo Horiba Jovin Yvon LabRam HR800, con una apertura confocal de 1000 μm, utilizando láser verde (λ=532,14 nm: potencia máxima 20 mW), una rejilla de difracción de 600 ranuras/mm y un objetivo de 50x. La potencia de trabajo del láser se redujo a 5 mW usando filtros neutros de

densidad óptica con el fin de evitar problemas de sobrecalentamiento y alteración de la muestra. En estas condiciones, el diámetro de spot del láser es de 1,18 μm y la resolución espacial es de 590 nm.

## 2.3. Estudios de actividad catalítica

Para el estudio de actividad catalítica de los sólidos preparados en las reacciones de metanación de CO y CO<sub>2</sub> se empleó un reactor Microactivity-Reference (PID Eng&Tech). Para el seguimiento de la reacción se acopló a la salida del reactor un cromatógrafo de gases Agilent 7890a, provisto de columnas ®Haysep Q, ®Porapak Q, tamiz molecular (Mole-Sieve), y detectores TCD y FID.

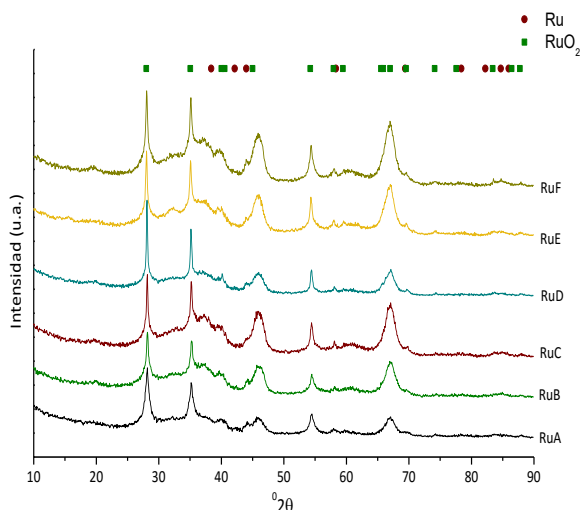
En todos los casos, las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica, en un reactor tubular de lecho fijo (diámetro interno 9 mm), fabricado en acero inoxidable, utilizando 100 mg de la fracción entre 100 y 200 μm para cada catalizador, diluido con SiC (150 μm) para alcanzar una altura de lecho de 5 mm, que fue reducido *in situ* a 400°C bajo flujo de H<sub>2</sub>. A continuación se disminuyó la temperatura hasta 150°C en atmósfera de H<sub>2</sub> y, a esta temperatura, se sustituyó el hidrógeno por una mezcla de reacción, con un flujo total de 100 ml/min, consistente en 1% CO + 50% H<sub>2</sub> + 49% N<sub>2</sub> (metanación de CO) o 15% CO<sub>2</sub> + 50% H<sub>2</sub> + 35% N<sub>2</sub> (metanación de CO<sub>2</sub>), y se siguió un aumento de la temperatura por etapas hasta 400°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, registrándose una serie de cromatogramas a cada temperatura. A partir del área de los picos cromatográficos fue posible conocer la conversión de CO y CO<sub>2</sub> en metano, garantizándose que se alcanzara el estado estacionario en todos los casos.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización de los catalizadores

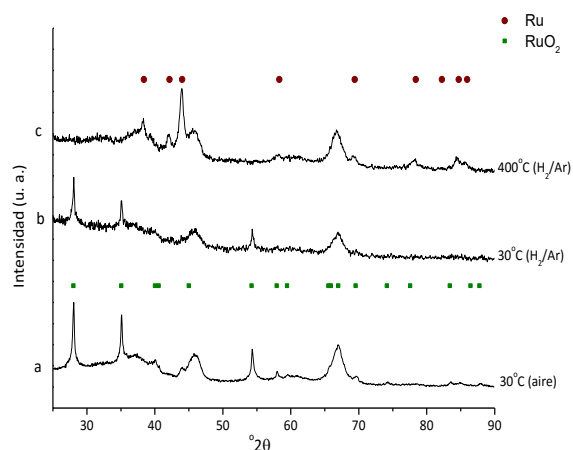
En la figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos para los sólidos calcinados en aire, así como las líneas de difracción principales de los patrones de Ru y RuO<sub>2</sub>. Todas las muestras preparadas presentan las líneas de difracción características de RuO<sub>2</sub> (JCPDS #00-040-1290), Ru metálico (JCPDS #00-06-0663) y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS #00-050-0741). La presencia de RuO<sub>2</sub> es debida al contacto con el aire a alta temperatura durante el proceso de calcinación, que conlleva la formación del óxido.

Se observan también cambios en la anchura de altura media de los picos de difracción tanto de Ru como de RuO<sub>2</sub> en los distintos sólidos preparados. A medida que disminuye la cantidad de PVP empleada durante la síntesis, se observa un estrechamiento de las difracciones correspondientes a Ru y RuO<sub>2</sub>, lo que indica un aumento del tamaño de cristalito de los depósitos metálicos a medida que aumenta la relación molar Ru/PVP.



**Figura 1.** Patrones DRX de los sólidos preparados.

Con el fin de determinar el estado del metal en el catalizador durante la etapa de activación de la reacción, se llevaron a cabo experimentos por difracción de rayos X bajo atmósfera reductora aumentando la temperatura hasta 400°C. Para todos los catalizadores se observa que a temperatura ambiente y en aire (Fig. 2a) la intensidad de las líneas de difracción del Ru es baja, predominando el RuO<sub>2</sub> en el catalizador, mientras que a temperatura ambiente en condiciones reductoras (Fig. 2b) la intensidad de las reflexiones asociadas al RuO<sub>2</sub> disminuye, aumentando la intensidad de las líneas asociadas al Ru metálico, lo que indica el inicio de la reducción del RuO<sub>2</sub>. Tras el aumento de temperatura hasta 400°C (Fig. 2c), el difractograma presenta únicamente reflexiones asociadas al Ru metálico, lo que confirma que a esta temperatura la reducción del material es completa. El ensanchamiento que presentan dichas señales es atribuido a modificaciones del tamaño nanométrico de las partículas metálicas. La figura 2 muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para uno de los catalizadores sintetizados.



**Figura 2.** Patrones DRX en aire y en atmósfera reductora del catalizador RuD, a) 30°C, aire; b) 30°C, H<sub>2</sub>/Ar; c) 400°C, H<sub>2</sub>/Ar.

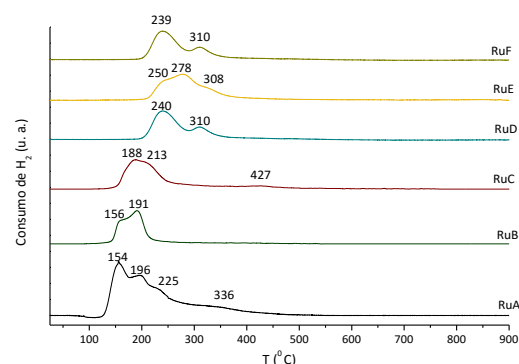
La tabla 2 recoge los tamaños de cristalito calculados por medio de la ecuación de Scherrer para los depósitos de Ru a 400°C en cada uno de los catalizadores. La tendencia del tamaño muestra que al aumentar la relación Ru/PVP, crece el tamaño de los depósitos metálicos.

**Tabla 2.** Tamaño de cristalito calculado para los depósitos de Ru de los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de cristalito Ru (nm)
RuA	14
RuB	15,5
RuC	16,8
RuD	17,3
RuE	18,9
RuF	19,8

Para estudiar la reducibilidad de las especies oxidadas de Ru tras el proceso de calcinación, se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>).

La figura 3 recoge los perfiles TPR de los catalizadores sintetizados.

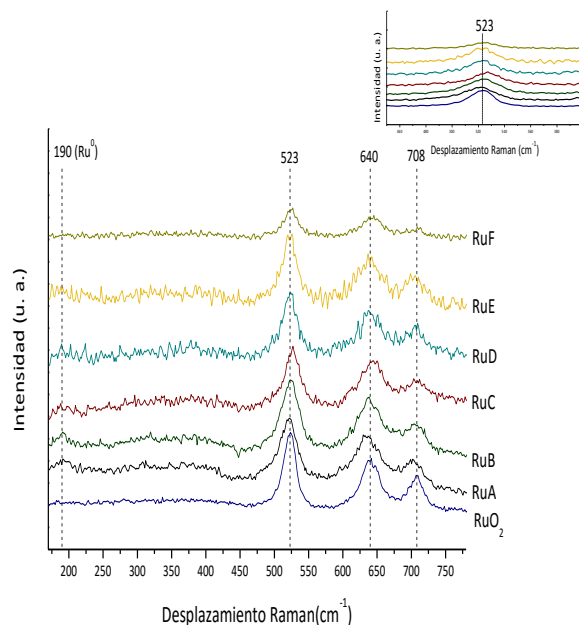


**Figura 3.** Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los sólidos preparados

De acuerdo con la literatura [11], el perfil de TPR para el  $\text{RuO}_2$  soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta dos procesos de reducción típicos. Un proceso en torno a  $223^\circ\text{C}$ , correspondiente a la reducción de  $\text{RuO}_2$  "bulk" y otro pico de baja temperatura, en torno a  $190^\circ\text{C}$ , correspondiente a la reducción de la superficie de los depósitos de  $\text{RuO}_2$ . Estos dos procesos se aprecian en los perfiles de TPR de todos los catalizadores, aunque la relación de intensidades entre dichos procesos no es la misma en todos los casos, como se observa en la figura 3. Este comportamiento guarda relación con los cambios en el tamaño de dominio cristalino de los depósitos de  $\text{RuO}_2$ , que se evidenciaron en los análisis por DRX. En los perfiles de TPR de los catalizadores con depósitos metálicos de mayor tamaño, el pico de reducción del "bulk" es más intenso que el pico de reducción superficial, mientras que en los perfiles de los catalizadores con depósitos de menor tamaño, la intensidad del pico de reducción superficial es mayor. Adicionalmente, es evidente el desplazamiento de ambos picos de reducción hacia mayores temperaturas a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas metálicas, de acuerdo con el hecho de que las partículas de mayor tamaño requieren mayores temperaturas para su completa reducción.

Además de los picos característicos de las especies  $\text{RuO}_2$ , se observan en algunos casos señales a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , como se aprecia en la figura 3. Estas señales pueden estar asociadas a la hidrogenación de especies carbonosas remanentes en la muestra.

En la figura 4 se muestran los espectros Raman de los sólidos preparados. A efectos de comparación se incluye también el espectro Raman de un patrón de  $\text{RuO}_2$  que presenta tres bandas características a  $523$ ,  $640$  y  $708\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de vibración  $E_g$ ,  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$ , respectivamente.



**Figura 4.** Espectros Raman de los catalizadores preparados

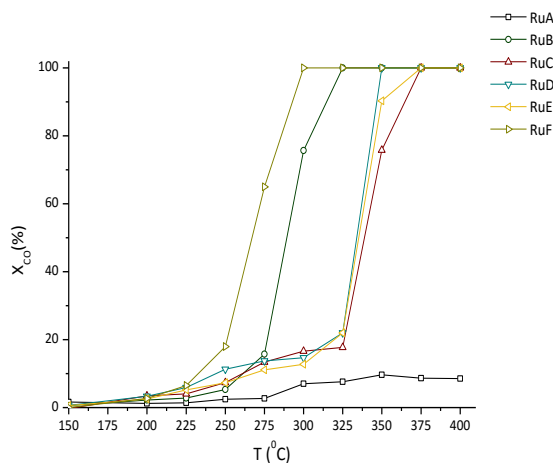
En todos los casos, los catalizadores presentan las bandas asociadas a los modos  $E_g$ ,  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$  del  $\text{RuO}_2$ , pero también aparece una señal en torno a  $190\text{ cm}^{-1}$  que no se aprecia en el patrón de  $\text{RuO}_2$  y corresponde al Ru metálico. Esto confirma la coexistencia de especies metálicas y en fase óxido en todos los catalizadores tras la calcinación.

Por otro lado, el análisis detallado de la posición de las principales señales Raman muestra que existen ligeros desplazamientos para las señales centradas en torno a  $523\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) hacia valores menores de números de onda conforme aumenta la cantidad de PVP empleada en la síntesis de los catalizadores. Algunos autores reportan que la posición de las señales Raman y el ancho de altura media de las mismas puede verse influenciado por cambios en el tamaño de partícula del material, por lo que las señales Raman pueden estar siendo influenciadas por la manipulación del tamaño de partícula de las especies de Ru.

## 3.2. Estudios de actividad catalítica

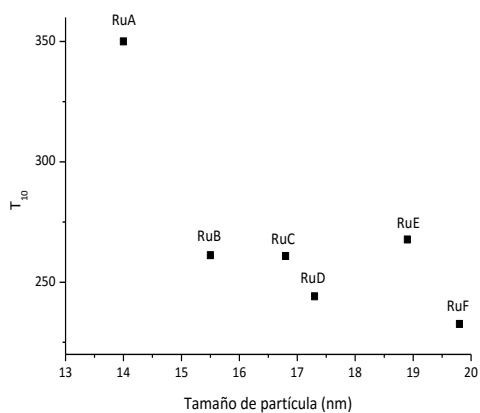
### 3.2.1. Metanación de CO

En la figura 5 se presenta la conversión de CO en función de la temperatura de reacción.



**Figura 5.** Conversión de CO en función de la temperatura de reacción para los catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El sistema que presenta mayor actividad a temperaturas menores es el RuF, logrando alcanzar un 100% de conversión a 300°C. Los sólidos RuB, RuC, RuD y RuE también alcanzan un 100% de conversión, pero lo hacen a temperaturas por encima de 300°C. Sin embargo, el sólido RuA no supera el 10% de conversión. Este comportamiento parece estar relacionado con el tamaño de dominio cristalino que se han analizado en los estudios de DRX. Una manera de comparar la actividad catalítica de los catalizadores de manera normalizada es interpolando la temperatura a la que alcanzan una determinada conversión. Para la reacción de metanación de CO se establecen las  $T_{10}$  y se grafican en función del tamaño de cristalito de las especies de Ru calculados mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados se presentan en la figura 6.

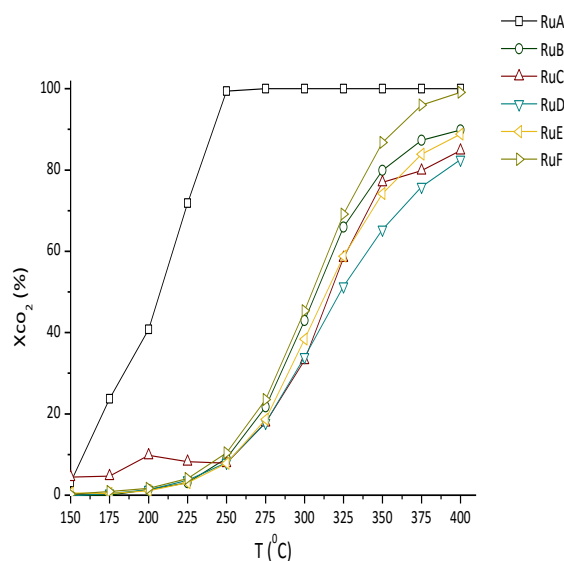


**Figura 6.** Relación entre  $T_{10}$  y el tamaño de dominio cristalino de las especies de Ru para la metanación de CO.

La tendencia observada en la figura 6 muestra que la temperatura a la que se alcanza el 10% de conversión disminuye a medida que aumenta el tamaño de los depósitos de Ru. Esto está de acuerdo con la tendencia completa de conversión, que presenta al sólido RuF, de mayor tamaño, como el más activo. De este modo se evidencia la influencia del tamaño de partícula en las prestaciones catalíticas de los materiales durante la reacción de metanación de CO.

### 3.2.2. Metanación de CO<sub>2</sub>

En la figura 7 se muestra la conversión de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción.

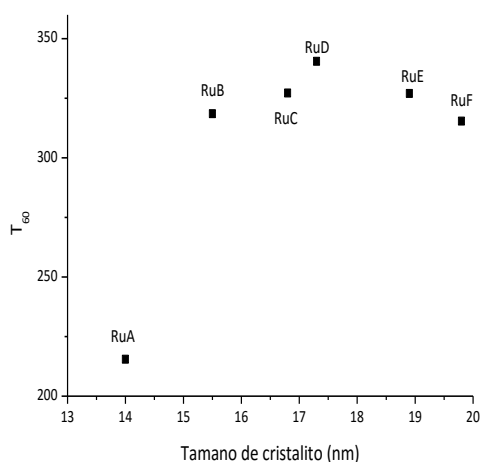


**Figura 7.** Conversión de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción para los catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ninguno de los catalizadores mostró evidencias de reacciones colaterales como la R-WGS, mostrándose en todos los casos una selectividad del 100% hacia la metanación de CO<sub>2</sub>. Solo el catalizador RuA presenta una conversión del 100% en el rango de temperaturas estudiado, mientras que el resto de catalizadores no llegan al máximo de conversión.

Es evidente el cambio de tendencia de los datos de conversión del CO<sub>2</sub> en función de la relación molar Ru/PVP empleada en la síntesis, es decir en función del tamaño de las especies de rutenio en el catalizador. En este caso, el catalizador más activo en la metanación de CO<sub>2</sub>, es precisamente el menos activo para la de CO. A efectos de comparación se interpola la  $T_{60}$  y se grafica en función del tamaño de cristalito de las

especies de Ru. Los resultados se recogen en la figura 8.



**Figura 8.** Relación entre T<sub>60</sub> y el tamaño de dominio cristalino de las especies de Ru para la metanación de CO<sub>2</sub>.

La tendencia observada para la metanación de CO<sub>2</sub> difiere de la tendencia seguida para la metanación de CO. Para los catalizadores RuA, RuB, RuC y RuD, la temperatura a la que se alcanza el 60% de conversión aumenta a medida que lo hace el tamaño de cristalito. No obstante, los catalizadores RuE y RuF presentan la tendencia opuesta, disminuyendo su actividad catalítica a medida que aumenta el tamaño de cristalito del Ru. Esto estaría indicando la existencia de un rango de tamaños óptimos de partícula para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. Fuera de ese rango, la actividad catalítica disminuye progresivamente. Esto concuerda con el hecho de que el catalizador RuA, de menor tamaño, se presente como el más activo para la metanación de CO<sub>2</sub> y evidencia la influencia del tamaño de partícula en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo se presentó la síntesis de nanopartículas de Ru para generar catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa una disminución del tamaño promedio de las partículas metálicas con respecto al aumento de la concentración de PVP. La modificación en las dimensiones de los agregados metálicos se confirma a través de distintas técnicas de caracterización y al mismo tiempo, resulta

determinante en las prestaciones catalíticas de los sistemas.

Para la metanación de CO, los sistemas son más activos conforme aumenta el tamaño de partícula de los depósitos de Ru. Caso contrario al que ocurre en la metanación de CO<sub>2</sub>, en la que a mayor tamaño de los agregados metálicos hay mayor actividad catalítica.

Cabe destacar que tanto en la metanación de CO como en la metanación de CO<sub>2</sub>, todos los sistemas presentan una alta selectividad hacia dicha reacción y no se evidencia la aparición de la reacción colateral RWGS.

#### 5. Referencias

1. M. Zawadzki, J. Okal, Materials Research Bulletin 43 (2008) 3111-3121.
2. Synthesis, Characterization and Applications of Colloidal Supported Metal Nanoparticles. Disponible en: [http://digitalcommons.uri.edu/oa\\_diss](http://digitalcommons.uri.edu/oa_diss)
3. A-X. Yin, W-C. Liu, J. Ke, W. Zhu, J. Gu, Y-W. Zhang, C-H. Yan, Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 20479-20489.
4. P.B. Kettler, Organic Process Research & Development 7 (2003) 342-354.
5. M.P. Andersson, F. Abild-Pedersen, I.N. Remediakis, T. Bligaard, G. Jones, J. Engbaek, O. Lytken, S. Horch, J.H. Nielsen, J. Sehested, J.R. Rostrup-Nielsen, J.K. Norskov, I. Chorkendorff, Journal of Catalysis 255 (2008) 6-19.
6. N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma, Electrochimica Acta 47 (2002) 4079-4084
7. C.G. Farrell, C.L. Gardner, M. Ternan, Journal of Power Sources 171 (2007) 283-293.
8. Y. borodko, G.A. Somorjai, Applied Catalysis A: General 186 (1999) 355-362.
9. A.H. Zamani, R. Ali, W.A.W. Abu Bakar, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 29 (2015) 238-248.
10. L.F. Bobadilla, C. García, J.J. Delgado, O.Sanz, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 4011-4018.
11. P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser, Applied Catalysis A: General 170 (1998) 307-314.