



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
Escuela Politécnica Superior de Ávila

TRABAJO FIN DE MÁSTER
Gestión de la Transición Energética

*Ciclos de captura y conversión de CO₂ mediante hidrogenación usando materiales
bifuncionales.*

AUTORA: Laura Pretel Fernández
Directora ICP-CSIC: Dra. Ana Belén Dongil de Pedro
Tutora docente USAL: Irene Gozalo Sanz

“El documento que sigue a continuación ha sido realizado completamente por el firmante de este, no ha sido aceptado previamente como ningún otro trabajo académico y todo el material que ha sido tomado literalmente de cualquier fuente, ha sido citado en las referencias bibliográficas y se ha indicado entre comillas en el texto”.

Laura Pretel Fernández

Este trabajo ha sido el resultado de muchas horas de aprendizaje.

Me gustaría dar las gracias a mi directora del ICP, Ana, por su confianza en mí y por contagiarme estas ganas de hacer ciencia. A mi tutora de la Universidad de Salamanca, Irene, por hacerme pensar con sentido crítico. A mis compañeras de laboratorio, Verónica y Laura, porque su inestimable ayuda ha sido fundamental para sacar este trabajo adelante.

Y sobre todo a mí misma, porque casi no me creo haber llegado hasta aquí.

Índice

Índice	4
1 Resumen	9
Abstract.....	10
2 Introducción	11
2.1 . Contexto	11
2.2 . Métodos de reducción del CO ₂ atmosférico	12
2.3 . Captura de CO ₂	12
2.3.1 Captura desde fuentes estacionarias	12
2.3.2 Captura directa del aire	15
2.4 . Captura y almacenamiento.....	17
2.5 . Captura y Conversión con Utilización (CCU).....	18
2.6 . Ventajas y desventajas CCU-CAC	20
2.7 . El hidrógeno como vector energético	21
2.8 . La reacción de Sabatier.....	23
2.9 . Los materiales bifuncionales (DFM)	25
2.9.1 Materiales bifuncionales basados en Rutenio	26
2.9.2 Materiales bifuncionales basados en níquel	27
2.9.3 Otros materiales bifuncionales.....	27
2.10 Calefacción convencional e inductiva	28
3 Objetivos.....	29
4 Procedimiento experimental	30
4.1 . Reactivos utilizados en el estudio.....	30
4.2 . Síntesis de materiales	31
4.2.1 Nano partículas magnéticas recubiertas de carbono.....	31
4.2.2 Síntesis de catalizadores	32
4.3 . Preparación del lecho y control de gradientes.....	32

4.4 . Instrumentación	34
4.5 . Ensayos de reacción catalítica	35
4.5.1 Metanación:	36
4.5.2 Ciclos de captura e hidrogenación:.....	37
4.6 . Técnicas de caracterización	37
4.6.1 Difracción de Rayos X	37
4.6.2 Desorción a temperatura programada DTP-CO ₂	38
4.6.3 Reducción a temperatura programada RTP-H ₂	39
5 Discusión de resultados.....	40
5.1 . Resultados de caracterización catalizadores.....	40
5.1.1 DRX	40
5.1.2 Desorción a temperatura programada DTP-CO ₂	42
5.1.3 Reducción a temperatura programada H ₂ -RTP	43
5.2. Resultados caracterización nano partículas magnéticas recubiertas de carbono y Fe ₃ O ₄	45
5.1 . Resultados de la actividad catalítica.....	47
5.1.1 Metanación	47
5.1.2 Ciclos de captura e hidrogenación.....	51
6 Conclusiones	54
1 ANEXOS.....	56
1.1 . Termodinámica de la reacción de Sabatier	56
1.2 . Calibración cromatográfica de reactivos y producto	57
1.3 . Cálculo de saturación y coercitividad en curva de histéresis.....	59
1.4 . Imágenes.....	60
2 Referencias	61

ABREVIATURAS Y SIGLAS

Ba – Bario

BECCS - Bioenergía con captura y almacenamiento de carbono

CAC – Captura y Almacenamiento de Carbono

CCU – Captura y Utilización de Carbono

CH₄ – Metano

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

DACCS – Direct Air Capture Carbon Storage (Captura directa de carbono del aire con almacenamiento)

DFM – Dual function materials (materiales bifuncionales)

DRX – Difracción de rayos X

DTP-CO₂ – Desorción de Temperatura Programada de CO₂

Fe – Hierro

FeOx – Óxidos de hierro

FeCo_CHT – Nano partículas de hierro y cobalto recubiertas de carbono, pre-pirólisis

FeCo@CHT – Nano partículas de hierro y cobalto recubiertas de carbono, post-pirólisis

H₂ – Hidrógeno

H₂-RTP – Reducción de Temperatura Programada de hidrógeno

He – Helio

ICCC - Captura y Conversión de CO₂ Integrada

MNP – Nano partículas magnéticas (magnet nano particles)

MtCO₂ – millones de toneladas de CO₂

Ni – Níquel

NO_x – Óxidos de nitrógeno

ppm – Partes por millón

Ru - Rutenio

TDC – Thermal Conductivity Detector

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil por procesos o actividades industriales de las grandes fuentes estacionarias de CO ₂ .	12
Figura 2 Esquema DACCS por sorción líquida	16
Figura 3 Figura 6 Esquema DACCS por sorción sólida	16
Figura 4. Estimaciones de almacenamiento y coste para distintas utilidades del carbono.	19
Figura 5 Estructura molécula hidrógeno	21
Figura 6 Infografía colores del hidrógeno	22
Figura 7 Representación de $\ln K_p$ para distintas temperaturas	23
Figura 8 Infografía síntesis MNP encapsuladas carbono	31
Figura 9 Reactor izq: lana de vidrio-mezcla de MNP y catalizador-lana de vidrio. Reactor dcha: lana de vidrio-SiC-Catalizador-SiC-lana de vidrio.	34
Figura 10 Instrumentación utilizada en los ensayos	34
Figura 11 Condiciones DTP-CO ₂	39
Figura 12 Condiciones RTP	39
Figura 13 Difractogramas RuBa/CeO ₂ y Ru/CeO ₂	40
Figura 14 DTP-CO ₂ RuBa/CeO ₂ , Ru/CeO ₂ y CeO ₂	42
Figura 15 TPR-H ₂ RuBa/CeO ₂ , Ru/CeO ₂ y CeO ₂	44
Figura 16 Difractogramas MNP encapsuladas antes y después pirólisis y óxidos férricos	45
Figura 17 Curva de histéresis	46
Figura 18 Imagen STEM FeCo@CHT	47
Figura 19 Imagen TEM FeCo@CHT	47
Figura 20 Conversión para los catalizadores estudiados	48
Figura 21 Selectividad para los catalizadores estudiados	50
Figura 22 Ciclos de captura e hidrogenación. Convencional (izq) e inducción (dcha)	51
Figura 23 Rendimiento a metano en micro moles de metano por gramo de catalizador, para cada ciclo de captura e hidrogenación.	52
Figura 24 Recta Calibrado CO ₂	58
Figura 25 Potencial contribución reducción emisiones por área	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Descriptores de los ensayos de metanación	35
Tabla 2: perfil de desorción térmica programada para los catalizadores estudiados.....	43
Tabla 3 H, S y G según T.....	56
Tabla 4 Factores respuesta CO y CH ₄	58

1 Resumen

El cambio climático causado por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) antropogénicas está provocando un calentamiento global de más de 1,4 °C, siendo los últimos 10 años los más cálidos registrados desde finales del s. XIX. (NASA, 2025).

Mitigar los efectos de este calentamiento es urgente, y para ello la UE ha establecido una hoja de ruta para alcanzar cero emisiones netas de GEI para 2050 y como objetivo intermedio, reducir sus emisiones netas en al menos un 55% para 2030 en comparación con los niveles de 1990. En este escenario, la captura y el almacenamiento de CO₂ (CAC) constituyen una de las vías más directas para la reducción de CO₂ atmosférico. En este trabajo se explora la Captura y Utilización de Carbono (CCU) como medio para convertir el CO₂-residuo a recurso. Analizamos el comportamiento del rutenio como fase activa en la conversión de CO₂ a metano y el efecto del bario como dopante, utilizando como soporte el óxido de cerio. El catalizador se caracterizó mediante DRX, DTP-CO₂ y RTP-H₂ para obtener información sobre sus propiedades estructurales y de composición. Uno de los desafíos a los que se enfrenta el CCU es el requerimiento energético que se precisa, tanto para la captura como para la catálisis. En este sentido, se ha evaluado el uso de calefacción por inducción magnética para mejorar la eficiencia energética del proceso, atendiendo a uno de los principales desafíos asociados al CCU. Como materiales magnéticos para la calefacción por inducción compararemos el comportamiento de los óxidos férricos comerciales y nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono sintetizadas en nuestro laboratorio, evaluando su caracterización por XRD y curva de histéresis.

Las reacciones de metanación se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y un rango de temperaturas desde 225 °C hasta 300 °C comparando calefacción magnética y convencional, y también comparando el comportamiento del catalizador con el mismo sin el dopante de bario. Los ciclos de captura e hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y un rango de temperaturas desde 275 °C hasta 325 °C y se comparó el efecto de ambos tipos de calefacción.

Abstract

Climate change caused by anthropogenic greenhouse gas (GHG) emissions is leading to a global temperature increase of more than 1.4 °C, with the last ten years being the warmest on record since the late 19th century (NASA, 2025).

Mitigating the effects of this warming is urgent. The European Union has therefore established a roadmap to achieve net-zero GHG emissions by 2050, with an intermediate target of reducing net emissions by at least 55% by 2030 compared to 1990 levels.

In this context, carbon capture and storage (CCS) is one of the most direct strategies for reducing atmospheric CO₂. CCS includes carbon capture and utilization (CCU), which is explored in this study as a way to convert CO₂ from a waste into a resource. We analyze the performance of ruthenium as an active phase in the conversion of CO₂ to methane, and the effect of barium as a dopant, using cerium oxide as the support. The catalyst was characterized by XRD, CO₂-TPD, and H₂-TPR to obtain information about its structural and compositional properties. One of the main challenges of CCU is the high energy demand required for both CO₂ capture and catalytic conversion. To address this, the experiments will be carried out using both conventional heating and magnetic induction heating, aiming to improve the energy efficiency of the process.

As magnetic materials for induction heating, we will compare the behaviour of commercial ferric oxides and carbon-coated magnetic nanoparticles synthesized in our laboratory, evaluating their characterization by XRD and hysteresis curve.

Methanation reactions were carried out in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure and a temperature range from 225 °C to 300 °C, comparing magnetic heating and conventional heating, as well as comparing the behaviour of the catalyst with and without the barium dopant. The capture and hydrogenation cycles were carried out in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure and a temperature range from 275 °C to 325 °C, and the effect of both types of heating was compared.

2 Introducción

2.1 Contexto

El cambio climático causado por las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero ha provocado que en 2024 se registre la temperatura promedio de la superficie de la tierra más elevada alcanzando 15,2 °C, aproximadamente 1,5 °C más que en el promedio preindustrial de finales del siglo XIX (1850-1900), situado en 13,7 °C. Los 10 años más recientes son los más cálidos registrados. (NASA, 2025).

Para mitigar los efectos de este calentamiento y, en lo posible, mantenernos por debajo del incremento de 2 °C para el año 2100, la Unión Europea, se ha comprometido a alcanzar cero emisiones netas de gases de efecto invernadero para 2050 y como objetivo intermedio, reducir sus emisiones netas en al menos un 55% para 2030 en comparación con los niveles de 1990 (Comisión Europea, 2025). Dentro de las medidas de mitigación se ha estimado que los niveles de captura y almacenamiento incluyendo conversión de carbono que deberían alcanzarse son de 2.200 Gt de CO₂ acumulado hasta 2100. (Metz & Davidson, 2005). La metanación del CO₂ con hidrógeno procedente de fuentes renovables representa una estrategia prometedora para el almacenamiento de energía en forma química y la valorización del dióxido de carbono. El metano producido puede emplearse como combustible en el sector del transporte, residencial o de generación eléctrica, así como materia prima en procesos industriales.

La presente propuesta se centra en la captura y conversión de CO₂ en metano, CH₄ utilizando tanto calefacción convencional como calefacción por inducción magnética. Se espera que la calefacción magnética mejore significativamente la eficiencia energética. Los materiales empleados serán bifuncionales (DFMs), en los que los sitios de captura de CO₂ y los de metanación coexisten en un único sólido estructurado. Se explorará el rutenio (Ru) como fase catalítica activa, mientras el bario (Ba) se utilizará como elemento básico alcalino-térreo para mejorar la capacidad de adsorción de CO₂.

2.2 Métodos de reducción del CO₂ atmosférico

Según las vías más directas para reducir o mitigar la presencia de CO₂ serían:

- 1) Reducción del consumo de combustibles fósiles: mediante la eliminación progresiva del carbón, limitaciones al gas y al petróleo, y desincentivos fiscales. Aunque no se establece un porcentaje concreto de reducción de consumo de este tipo de combustibles, está relacionado con la reducción de emisiones GEI, establecida en un 55% para 2030 según la Ley Europea del Clima. (Comisión Europea, 2025)
- 2) Las mejoras en eficiencia energética podrían contribuir a una reducción de emisiones en el sector industrial de entre un 10% y un 40% para 2050 (Comisión Europea, 2025)
- 3) Reducción de las emisiones de origen antropogénico mediante el uso de energías renovables. El IPCC indica que la proporción de electricidad generada por fuentes renovables debería situarse entre el 59% y el 97% para 2050 (Zhai et al., 2022).
- 4) **Captura y almacenamiento del CO₂ (CAC):** El CAC comprende diferentes opciones, descritas en el siguiente apartado.

2.3 Captura de CO₂

2.3.1 Captura desde fuentes estacionarias

Proceso	Número de fuentes	Emisiones (MtCO ₂ /año)
Combustibles fósiles		
Energía	4 942	10 539
Producción de cemento	1 175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Refinamiento de petróleo y gas	No disponible	50
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7 887	13 468

Figura 1. Perfil por procesos o actividades industriales de las grandes fuentes estacionarias de CO₂.
Fuente IPCC

Se consideran grandes fuentes estacionarias de CO₂ aquellas con emisiones de más de 0,1 millones de toneladas de CO₂ (MtCO₂) al año (Fig. 1). Comprenden a las instalaciones de combustibles fósiles de generación de energía de grandes dimensiones, principales industrias emisoras de CO₂ (cementeras, siderúrgica, petroquímica), la producción de gas natural, las plantas de combustible sintético y las plantas de producción de hidrógeno alimentadas por combustibles fósiles (Metz & Davidson, 2005). Se trata de corrientes con elevada concentración de CO₂ que varía entre el 10 y el 80% dependiendo del tipo de industria y de los tratamientos a los que se someta la corriente. Su captura suele estar asociada a procesos más eficientes que, por ejemplo, la captura del aire.

Los principales métodos asociados, fundamentalmente a la generación de energía comprenden:

- Los sistemas de captación *posterior a la combustión*:

Son típicos en centrales eléctricas de carbón pulverizado y en centrales de ciclo combinado de gas natural. La concentración de CO₂ es del 10-15%. Separan el CO₂ de los gases de combustión producidos por la combustión. El método más utilizado es por absorción utilizando solventes líquidos entre un 3 al 15% de concentración en volumen del flujo de corriente a depurar. Los solventes utilizados son normalmente orgánicos de tipo monoetanolamina. Esta reacción tiene límite termodinámico lo que implica que la capacidad de absorción del solvente está limitada por un equilibrio químico entre el CO₂ disuelto y el gaseoso. Como resultado, no todo el CO₂ puede ser capturado sin un coste energético creciente, especialmente en la etapa de regeneración del solvente (IPCC, 2005). Otros métodos son la utilización de membranas, métodos criogénicos y adsorción. (Lagüela, 2025a). La eficiencia de esta tecnología está en torno al 85-95%, limitada por la eficiencia del solvente y los límites termodinámicos.

- Sistemas de captación *previa a la combustión*:

Son sistemas que se utilizan en la industria de los fertilizantes y para la producción de hidrógeno en centrales eléctricas de ciclo combinado de gas

natural integradas. Procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$). En un segundo reactor denominado *Water Gas Shift (WGS)*, el CO reacciona con el vapor de H_2O produciendo H_2 y CO_2 . El proceso es más complejo que posterior a la combustión, pero las ventajas serían que la separación de los flujos es más favorable debido a la alta concentración de CO_2 (15-60% vol. en seco) y las elevadas presiones del proceso y que además se genera hidrógeno (IPCC, 2005). La eficiencia del proceso es del 90-95%.

- *Sistemas de combustión de oxígeno-gas*

No es aún una tecnología madura, sino que está en fase de demostración. Se utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión primaria obteniendo un flujo enriquecido en CO_2 , extrayendo el vapor de agua por condensación. (IPCC, 2005). Es muy interesante porque elimina el nitrógeno del flujo y, por lo tanto, facilita la separación. La corriente resultante tras la condensación del agua tiene un alto contenido en CO_2 , >70-80%, ideal para compresión. La eficiencia del proceso supera el 95%.

Para los procesos industriales de cementeras, siderúrgica o petroquímica, también existen otros métodos, que, aunque son asimilables a los citados anteriormente, comprenden elementos diferenciadores:

- *Calcinación-carbonatación*: utilizan materiales de tipo cálcico, principalmente carbonato cálcico, para obtener corrientes concentradas de CO_2 . El CO_2 reacciona con CaO para formar carbonato cálcico, el gas residual es principalmente nitrógeno (N_2), vapor de agua (H_2O) y oxígeno (O_2) se separa del sólido y se emite a la atmósfera una vez limpio y enfriado. El carbonato cálcico se introduce en un reactor para ser calcinado, obteniendo una corriente de CO_2 concentrado, y CaO que se recircula. (Lagüela, 2025a)
- *Combustión con transportadores sólidos de oxígeno*: se transfiere oxígeno del aire al combustible para evitar que el nitrógeno se mezcle con

el flujo de gases, es similar a la oxi-combustión, con la diferencia que en este caso se utilizan óxidos metálicos para el transporte. (Lagüela, 2025a)

2.3.2 *Captura directa del aire*

El CO₂ también puede capturarse directamente del aire para mitigar el efecto de las emisiones de, entre otras, las fuentes móviles (vehículos, barcos, aviones, etc). Se utilizan métodos distintos debido a las distintas características de los flujos a tratar, fundamentalmente debido a que la concentración de CO₂ en el aire es inferior que en el caso de las fuentes estacionarias, y se encuentra a temperatura ambiente. Para ello se utiliza la tecnología DACCS *Direct Air Capture Carbon Storage*.

Se trata de una tecnología de emisiones negativas (NET) que implica la captura directa del aire ambiente, con la ventaja de que esta captura puede realizarse en zonas alejadas de la fuente de emisión. La concentración de CO₂ en la atmósfera es difusa y por lo tanto las corrientes no están concentradas al contrario que en las fuentes estacionarias, de forma que su captura puede implicar un desafío tecnológico.

- *Absorción mediante absorbentes líquidos:*

El aire ambiente se pone en contacto con una base líquida fuerte para disolver el CO₂. Para ello se utilizan ventiladores para poner en contacto grandes flujos de aire con el solvente (Fig. 2). El carbonato obtenido se combina con hidróxido de calcio para formar un precipitado de carbonato de calcio en forma sólida que se calcina a 900 °C para obtener CO₂ puro que se comprime para ser almacenado o utilizado en conversión. (Garza et al., 2023)

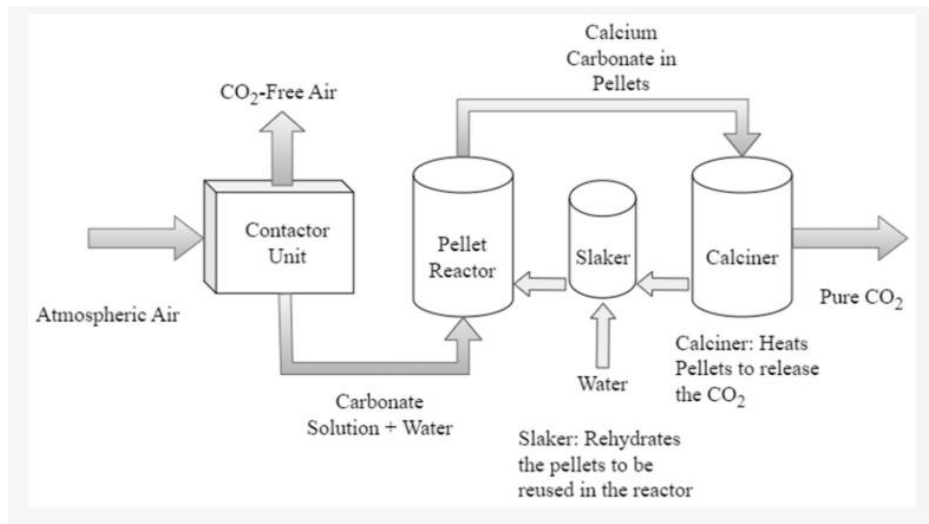
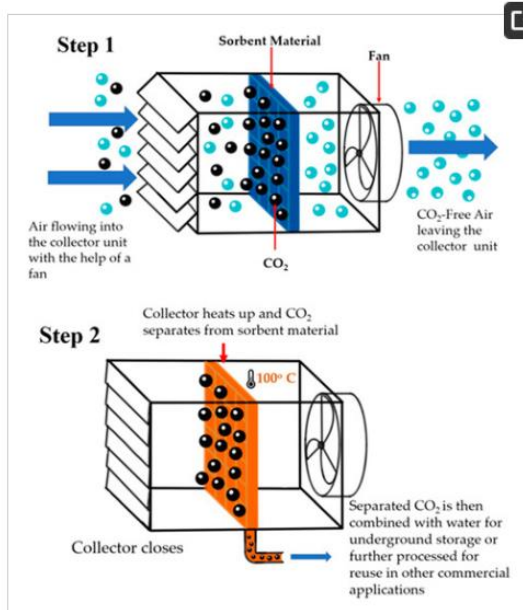


Figura 2 Esquema DACCS por sorción líquida

Fuente (Garza et al., 2023)

○ *Absorción mediante absorbentes sólidos:*



El aire ambiente se pone en contacto con un absorbente sólido formado por compuestos de aminas utilizando también ventiladores para aumentar el flujo de aire. El CO₂ queda adherido al absorbente y después la unidad de captura se cierra al medio ambiente y comienza la desorción, con calor por debajo de 100 °C en un proceso a vacío. (Fig. 3)

Figura 3 Figura 6 Esquema DACCS por sorción sólida (Garza et al., 2023)

● **Bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS):**

Captura de CO₂ de procesos de combustión con biomasa. El valor de esta tecnología está relacionado con la versatilidad de la bioenergía, ya que es aplicable en sectores difíciles de descarbonizar como el sector residencial; tiene

múltiples aplicaciones, y la capacidad de proporcionar emisiones negativas al combinarla con la captura y almacenamiento de carbono (CCS). (Köberle, 2019). Suelen ser corrientes con una concentración de CO₂ que, aunque no alcanza la de procesos industriales del tipo cementeras, o centrales térmicas, contiene la suficiente cantidad de CO₂ de entre 5-20% dependiendo de la fuente de emisión (Fuss & Johnsson, 2021)

2.4 Captura y almacenamiento

Dentro de las opciones estudiadas para el almacenamiento de carbono destacan los **almacenamientos geológicos**: yacimientos de petróleo y gas, formaciones salinas profundas y capas de carbón inexplorables. En cada caso, el almacenamiento geológico de CO₂ se consigue mediante su inyección en forma condensada en una formación rocosa subterránea. Existen diversos almacenes geológicos profundos de carbono como Weyburn (Canadá), In Salah (Argelia) y Sleipner (Noruega). En las inyecciones de CO₂ es necesario que este permanezca en estado supercrítico, para ello debe cumplir con isothermas superiores a 31.1 °C en profundidad y presiones de al menos 7,81 Mpa, lo cual suele implicar profundidades superiores a 800 m, pero depende de numerosas cuestiones geológicas que pueden hacer que esta distancia sea mayor o menor. La inyección se realiza en una roca porosa denominada roca almacén, y por encima de esta es necesario que exista otra roca de tipo sello, para evitar que el CO₂ ascienda y pierda las condiciones que lo mantienen confinado en estado supercrítico.

Otra opción consiste en el **almacenamiento oceánico**, inyectándolo directamente en el fondo oceánico; ello puede lograrse mediante el transporte de CO₂ por gasoductos o buques a un lugar de almacenamiento oceánico, donde se inyecta en la columna de agua del océano o en los fondos marinos. Posteriormente, el CO₂ disuelto y disperso se convertiría en parte del ciclo global del carbono; sin embargo, estas soluciones no se han estudiado experimentalmente y están en fase de investigación por los elevados riesgos ambientales que implica. (IPCC, 2005).

La **mineralización**, por su parte, consiste en la carbonatación mineral, que conlleva la conversión de CO_2 en carbonatos inorgánicos sólidos mediante reacciones químicas. La fijación mineral de CO_2 se realiza mediante el uso de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO), que están presentes en las rocas de silicatos de formación natural como la serpentina y el olivino. Las reacciones químicas entre estos materiales y el CO_2 producen compuestos como el carbonato de magnesio (MgCO_3) y el carbonato cálcico (CaCO_3 , comúnmente conocido como piedra caliza). (IPCC, 2005).

2.5 Captura y Conversión con Utilización (CCU)

La captura y utilización de dióxido de carbono (CCU) se refiere a un proceso en el que se captura el CO_2 y el carbono se utiliza posteriormente en un producto. El efecto climático de la CCU depende de la vida útil del producto, del producto que desplaza y de la fuente de CO_2 (fósil, biomasa o atmósfera). Existe un creciente interés en conceptos como “economía circular del carbono” donde el carbono capturado y utilizado (CCU) se vuelve especialmente relevante en transición de economías que son dependientes de ingresos procedentes de combustibles fósiles. (IPCC, 2022).

Dependiendo de la vía de utilización para la síntesis, se puede considerar que el almacenamiento no es tan a largo plazo como el almacenamiento geológico, siendo esto una relativa desventaja frente a este último. En CCU el CO_2 queda almacenado por siglos (cemento o áridos), décadas (plásticos) o días o meses (combustibles). El caso de la utilización en combustibles puede reducir las emisiones a través de la captura del CO_2 industrial, desplazando el uso de combustibles fósiles, además, los combustibles derivados el CO_2 se presentan como una opción interesante debido a su aplicabilidad a los motores actuales y su despliegue en la infraestructura existente. El CCU se basa en la utilización del carbono mediante energías renovables y de producción de hidrógeno limpio, escalable y de bajo coste por electrólisis del agua (Hepburn et al., 2019) En la Fig. 4 se puede ver una estimación del almacenamiento y el coste para diferentes escenarios según la utilización del carbono.

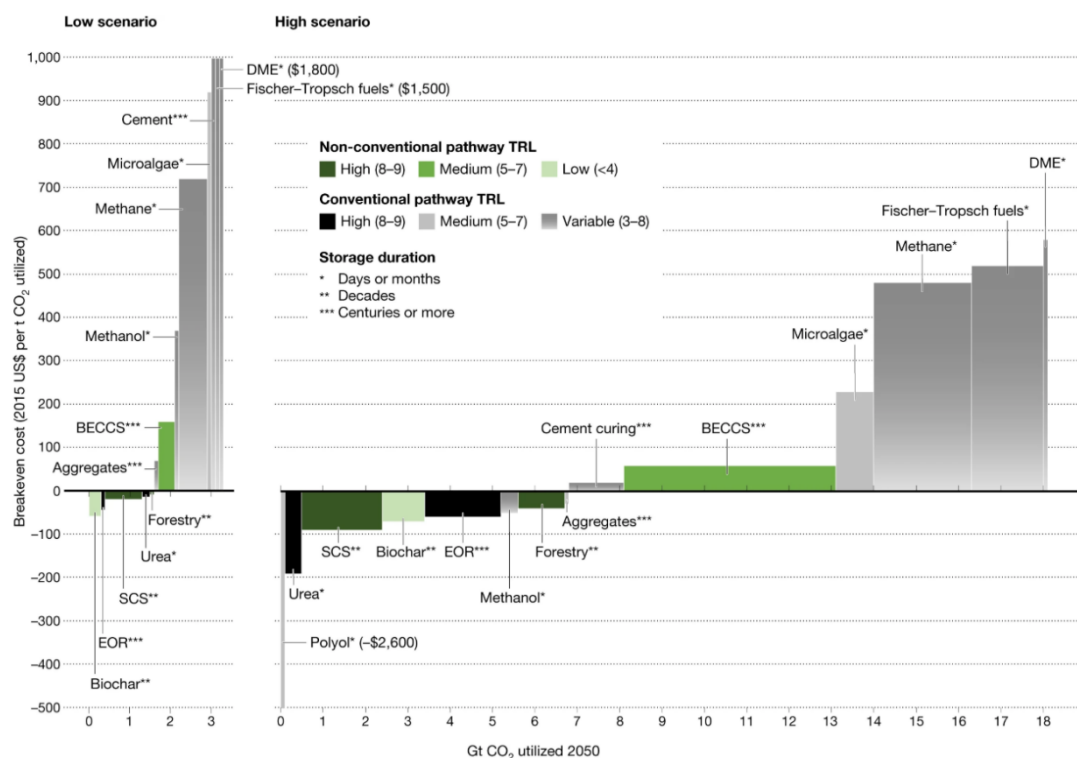


Figura 4. Estimaciones de almacenamiento y coste para distintas utilidades del carbono.

“El costo de equilibrio es el incentivo, medido en dólares estadounidenses de 2015 por tonelada de CO₂, necesario para que la vía sea rentable. Un costo de equilibrio negativo indica que la vía ya es rentable, sin ningún incentivo para utilizar el CO₂ (como un impuesto sobre las emisiones de CO₂ en los casos en que su utilización evite emisiones, o un subsidio para el CO₂ eliminado de la atmósfera en el caso en que su utilización elimine el CO₂). Las estimaciones de utilización se basan en proyecciones para 2050. Muchas tecnologías se encuentran en las primeras etapas de desarrollo, y la optimización de costos mediante investigación y desarrollo podría cambiar sustancialmente estas estimaciones. Los colores sombreados reflejan los TRL de las vías, que a su vez varían considerablemente dentro de cada una. Los asteriscos indican la duración de almacenamiento que ofrece cada vía: días o meses (*), décadas (**), siglos o más (***). (Hepburn et al., 2019)(Hepburn et al., 2019)”

Se estima que la capacidad técnica de almacenamiento geológico de CO₂ es del orden de 1000 GtCO₂, superior a las necesidades de almacenamiento de CO₂ hasta 2100 para limitar el calentamiento global a 1,5 °C, aunque la disponibilidad regional de almacenamiento geológico podría ser un factor limitante. Si el sitio de almacenamiento geológico se selecciona y gestiona adecuadamente, se estima que el CO₂ puede aislarse permanentemente de la atmósfera. La implementación de la CAC se enfrenta actualmente a barreras tecnológicas, económicas, institucionales, ecológico ambientales y socioculturales.

2.6 Ventajas y desventajas CCU-CAC

Respecto al impacto climático positivo que tienen ambas vías de utilización del carbono capturado, la utilización tiene un impacto positivo menor que el almacenamiento, principalmente porque el tiempo que permanece almacenado es mucho mayor en el caso de CAC que CCU, donde tiende a liberarse nuevamente al entorno tras su utilización. Sin embargo, hay que tener en cuenta que con CCU se obtienen productos que reducen la dependencia de combustibles fósiles (en el caso de obtención de metano, por ejemplo), lo cual revierte positivamente en el entorno.

La escala de aplicación es media para CCU y alta para CAC, ya que permite almacenamientos masivos.

El valor económico que se genera es alto para CCU ya que se obtienen productos que pueden tener alto valor añadido. En cambio, para CAC se precisan subvenciones para realizar grandes proyectos, que no tienen especial interés económico empresarial.

Respecto a la tecnología, ambas se encuentran en estado maduro para determinadas tecnologías concretas, en el caso de CCU hay muchas que aún no son escalables o se encuentran en investigación, como la metanación. CAC tiene un nivel de madurez alto para sectores industriales.

Finalmente, CCU se complementa bien con los criterios de economía circular (o en espiral) al considerar el carbono un recurso, en vez de un residuo; y CAC se alinea con los principios de las estrategias Net Zero, debido a su capacidad de generar emisiones negativas.

Actualmente, el CCU cuenta con algunos incentivos, como por ejemplo su importancia para los créditos de carbono, las subvenciones y ayudas que hay destinadas a la innovación (Horizonte Europa o IRA en EEUU) y las nuevas normativas relativas a los mecanismos de ajuste de carbono en frontera (CBAM). También encuentra desventajas o impedimentos, sobre todo de tipo económico, ya que carece de modelos de negocio viables a gran escala y el CO₂ tiene un precio bajo algunos mercados de créditos de carbono. (Lagüela, 2025b).

En Anexos 1.4 (Fig. 27) se pueden comparar las distintas opciones de mitigación para el año 2030, incluyendo CAC y CCU.

En este punto, resulta especialmente relevante considerar el análisis del ciclo de vida (ACV) como herramienta para la evaluación integral de los procesos CAC y CCU. Este enfoque permite compararlos de forma estandarizada en términos de su potencial de calentamiento global y otros impactos ambientales, facilitando una valoración más completa y objetiva de sus beneficios y limitaciones.

2.7 El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno (Fig. 5) es un vector energético de importancia fundamental en la transición energética hacia un sistema descarbonizado, tanto por su papel en la electrificación del transporte, como por su relevancia como materia prima en procesos industriales. El 95% del hidrógeno producido actualmente es por reformado de combustibles fósiles, generando CO₂ (aproximadamente 10 kg por cada kg de H₂). (Martín Nieto, I. 2025)

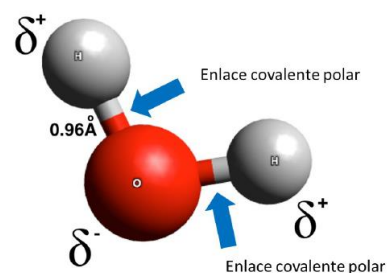


Figura 5 Estructura molécula hidrógeno

Fuente (Martín Nieto, I. 2025)

El hidrógeno verde o renovable (Fig. 6), se genera por electrólisis del agua, cuya reacción global es: $2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$, no emite CO₂ en su generación y requiere energía eléctrica para poder llevarse a cabo. La energía mínima necesaria para disociar un mol de agua es de 237 kJ. Así mismo, el hidrógeno obtenido mediante el reformado del biogás o la conversión bioquímica de la biomasa, siempre que se cumplan los requisitos de sostenibilidad establecidos, tiene también carácter renovable. (MITECO, 2025).



Figura 6 Infografía colores del hidrógeno

Fuente (MITECO, 2025)

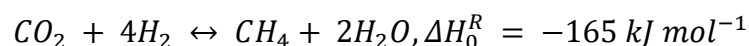
La electrólisis es una tecnología bien desarrollada y en aplicación, que se compatibiliza bien con muchas fuentes renovables y que permite su escalabilidad a baja y alta potencia, y para redes descentralizadas. Existen tres tipos de tecnologías de electrólisis:

- Alcalina (Zeng & Zhang, 2010) que utiliza catalizadores de níquel (más económicos, pero menos eficientes, lo cual reduce los costes de inversión, sin embargo, puede suceder que requiera mayores cantidades de catalizador para lograr los mismos rendimientos, lo cual puede ser contraproducente)
- Electrólisis de membranas específicas intercambiadoras de protones (PEM) que utilizan platino, rutenio e iridio, lo que encarece el proyecto, pero son más eficientes y operan a densidades de corriente más altas, produciendo mayor cantidad de hidrógeno (Ruiz García Tutor, 2018).
- Electrólisis SOEC (celda electrolizadora de óxido sólido), actualmente en investigación.

La estrategia planteada se centra en la utilización de los excedentes de energía renovable para la generación de H₂ verde mediante electrólisis del agua. Este H₂ sería utilizado para la conversión del CO₂ capturado en productos de alto valor añadido.

2.8 La reacción de Sabatier

Lleva el nombre del químico Nobel francés, Paul Sabatier, que descubrió por primera vez la reacción entre CO_2 y H_2 para obtener CH_4 :



La reacción es exotérmica con un cambio negativo en el número de moles, y está limitada por el equilibrio termodinámico (Anexos, 1.1). A partir de los cálculos termodinámicos se puede representar la relación entre el logaritmo de la constante de equilibrio con la temperatura (Fig. 7)

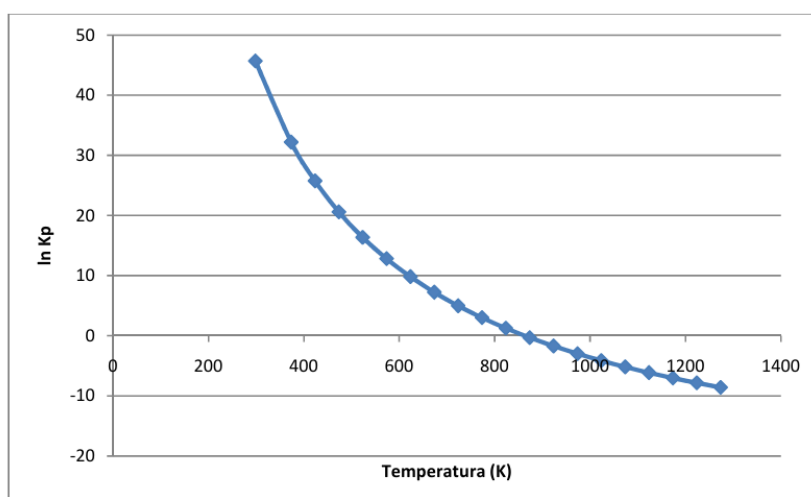


Figura 7 Representación de $\ln K_p$ para distintas temperaturas.

Fuente (Martín Burillo, 2010)

De la termodinámica se deduce que se ve favorecida la metanación para altas presiones y temperaturas inferiores a 587 °C (860 K), ya que el equilibrio se desplaza donde hay menor número de moles. Para temperaturas superiores la reacción que termodinámicamente está favorecida es la inversa, la de reformado de metano.

La reacción se enfrenta a algunos desafíos relacionados con:

- Condiciones operativas: ya que la reacción genera calor que es necesario eliminar del reactor; además, la reacción se favorece a presiones ligeramente elevadas, entre 5 y 30 bares.

- Desactivación del catalizador: debida a la sinterización y a la generación de agua. (Lu et al., 2024)
- Formación de subproductos, como CO por reacción inversa de gas o agua. También pueden formarse hidrocarburos más largos si las condiciones son propicias pudiendo generarse coque.
- Coste de los catalizadores: El rutenio es un catalizador típico para esta reacción, y presenta costes elevados. El níquel tiene menor coste, sin embargo, requiere temperaturas más elevadas y se desactiva más fácilmente.
- Disponibilidad de H₂ verde.

Actualmente, la reacción de Sabatier está siendo ampliamente investigada dentro del proceso de Captura y Conversión de CO₂ Integrada (ICCC), usando materiales bifuncionales (DFM), lográndose realizar de forma efectiva a temperaturas entre 250 y 400 °C con catalizadores a base de níquel y de rutenio. (Lu et al., 2024)

Los catalizadores más adecuados para esta reacción suelen presentar una combinación de sitios activos metálicos y básicos.

Por un lado, el CO₂ es una molécula muy estable que necesita ser activada. Para ello, se fija en los sitios básicos, que atraen y polarizan la molécula, debilitando los enlaces C-O y facilitando así tanto la formación de especies formiato como carbonil-intermediarias en la superficie dependiendo del catalizador.

Al mismo tiempo, el H₂ se disocia en el metal, generando especies de hidruros (H*) muy reactivas que están disponibles para llevar a cabo el paso de hidrogenación.

De esta forma, el CO₂ activado reacciona gradualmente con los hidruros, aumentando el grado de reducción hasta formar metano (CH₄). La formación de CH₄ va acompañada de la liberación de agua y puede generar monóxido de carbono (CO) como subproducto, resultado de la reacción competitiva. La formación de CO se puede limitar a menores temperaturas y mayores presiones, no obstante, las altas presiones encarecen el proceso, y las bajas temperaturas requieren el uso de catalizadores de alta actividad y selectividad.

2.9 Los materiales bifuncionales (DFM)

Los materiales bifuncionales, o *dual function materials*, por sus siglas en inglés, representan una tecnología emergente que integra en un único material la capacidad de capturar CO₂, gracias a la presencia de un componente adsorbente, típicamente óxidos o carbonatos alcalinos, y un componente catalítico metálico disperso en la superficie del soporte, como rutenio o níquel, de forma que permite la captura y la conversión catalítica *in situ* hacia diferentes productos según la fase activa y las condiciones de operación. El rendimiento catalítico se ve influenciado por las interacciones entre el soporte y el metal activo, pudiendo la naturaleza de estas interacciones afectar a las propiedades quimisorbtivas y catalíticas. El papel del soporte en las etapas elementales se basa en la creación de sitios activos en la interfaz metal-soporte. Las interacciones se clasifican en débiles, medias y fuertes, algunas interacciones débiles se observan en soportes del tipo Al₂O₃ y fuertes en soportes como CeO₂. (Panagiotopoulou & Verykios, 2020).

Entre los catalizadores disponibles, el níquel (Ni) destaca por su alta actividad, selectividad y bajo coste, siendo el metal más estudiado para esta reacción. No obstante, en corrientes que contienen oxígeno, el rutenio (Ru) resulta más adecuado debido a su mayor capacidad de regeneración.

Las propiedades catalíticas y la estabilidad de estos sistemas pueden optimizarse mediante el uso de promotores adecuados (Na, K, Ca, Ba, Mg, Fe o La) y soportes con alta superficie específica (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, CeO₂), que favorecen la dispersión de nanopartículas metálicas y evitan su sinterización (Wang et al., 2019).

Además, el tipo de metal alcalino o alcalinotérreo empleado como dopante, así como el orden de impregnación, influyen significativamente en el rendimiento catalítico. Si bien la metanación puede producirse a bajas temperaturas, la cinética de reacción es lenta en los DFM actuales. Aunque el rango de temperaturas de reacción se encuentra entre 250 y 400 °C, y es compatible con corrientes gaseosas diluidas típicas de procesos industriales. (Lu et al., 2024), se estima que la temperatura óptima de operación con estos materiales ronda los 320 °C, por lo que el desarrollo de nuevos DFMs activos y regenerables a

temperaturas inferiores a 250 °C representa un reto tecnológico. En este contexto, trabajos recientes han mostrado que el bario (Ba) permite alcanzar elevados rendimientos de metano a 250 °C (García-Bordejé et al., 2023). En este trabajo se utilizarán metales alcalinotérreos como elementos básicos para mejorar la capacidad de adsorción de CO₂.

La diferencia fundamental de los DFM con otras tecnologías de CCU es que permiten realizar directamente la captura y la conversión, evitando tener que capturar y transportar o almacenar el carbono hasta su conversión, reduciendo la penalización energética asociada a procesos térmicos. (Omodolor et al., 2020)

Su implementación presenta desafíos significativos, entre ellos, la estabilidad térmica y cíclica de los materiales, la resistencia a envenenamientos por impurezas y la optimización de la relación sorbente-catalizador, aspectos clave en la investigación actual para mejorar su viabilidad técnico-económica. (Lu et al., 2024)

2.9.1 Materiales bifuncionales basados en Rutenio

El rutenio es un metal que forma parte de los elementos del grupo del platino. Es un metal caro 19.800 €/Kg (Metals Daily, 2025), duro, quebradizo, brillante y resistente a la corrosión con una alta densidad (12,45 gcm⁻³) y un punto de fusión elevado (2.334 °C). Tiene una buena conductividad eléctrica y excelentes propiedades catalíticas. (Silva & Guerra, 2012).

Es uno de los elementos más estudiados para captura y conversión de CO₂ por su alta actividad y selectividad en la metanación, a pesar de su alto coste.

Su configuración electrónica [Kr] 4d⁷ 5s¹ le proporciona una elevada densidad de estados en los orbitales d, lo que favorece la interacción electrónica con las moléculas adsorbidas sobre su superficie. Esto permite la formación y ruptura de enlaces con diversos compuestos, facilitando una interacción eficiente con los reactivos. Además, presenta un rápido comportamiento redox reversible que permite que pase fácilmente entre el Ru metal y el Ruⁿ⁺ (Omodolor et al., 2020). El estado de oxidación del rutenio es crucial para generar una interacción fuerte metal-soporte. Parece que la mayor carga del Ruⁿ⁺ tiende a inhibir la interacción,

mientras que el Ru metal tiende a favorecerla, motivo por el cual el Ru se somete previamente a un tratamiento de reducción.

Es importante seleccionar bien el soporte sobre el que dispersar el Ru, así como el precursor utilizado.

2.9.2 Materiales bifuncionales basados en níquel

El níquel es un metal de transición del grupo 10 de la tabla periódica ($Z = 28$). Es un metal económico, con un precio aproximado de 19 €/kg (Metals Daily, 2025), duro, dúctil, resistente a la corrosión, con una alta densidad ($8,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y un punto de fusión de 1.455°C . Tiene buena conductividad eléctrica y una elevada densidad electrónica en los orbitales d, gracias a su configuración $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$, lo que le confiere excelentes propiedades catalíticas (Lu et al., 2024). Es uno de los metales más utilizados en procesos de hidrogenación debido a su alta actividad catalítica y bajo coste, aunque presenta algunas limitaciones como la oxidación, la sinterización y la necesidad de elevadas temperaturas de activación o la tendencia a la deposición de carbono a altas temperaturas. El uso de soportes adecuados, como CeO_2 , puede mejorar su eficiencia al favorecer la formación de vacantes de oxígeno, inhibir la formación de coque y modificar la selectividad. Como en el caso del rutenio, tanto la naturaleza del soporte como el precursor del metal son determinantes en el rendimiento del catalizador.

2.9.3 Otros materiales bifuncionales

Otros materiales como hierro (Tang et al., 2024) y cobalto, como catalizadores en metanación (Nguyen et al., 2022) se están investigando, utilizando CeO_2 como soporte.

Entre otras opciones se incluyen el uso de perovskitas (ABO_3) donde A y B pueden ser tierras raras, o metales de transición, y se caracterizan por su elevada estabilidad térmica. Las espinelas (AB_2O_4) ofrecen sitios básicos y ácidos combinados con unas características geométricas interesantes, lo que permite fabricar nano materiales de forma definida, obteniendo sitios activos más

expuestos, que son críticos para su reducibilidad, reactividad y rendimiento. (Orege et al., 2023)

Los catalizadores a base de MOF (*Metal-Organic Framework*) son unos materiales prometedores debido a sus propiedades, como porosidad, elevada área superficial, y una estructura adaptable que permite un diseño específico y por lo tanto una elevada selectividad, sin embargo, aún en fase de investigación ya que se requiere superar algunos desafíos asociados, como su baja estabilidad en reacciones con humedad. (Chen et al., 2017)

2.10 Calefacción convencional e inductiva

La presente propuesta se centra en la captura y conversión de CO_2 en metano (CH_4) utilizando tanto calefacción convencional como calefacción por inducción magnética. Este enfoque combina la captura de CO_2 y la metanación catalítica en un único proceso, en el que se espera que la calefacción magnética contribuya a mejorar la eficiencia energética, abordando así directamente una de las principales desventajas del procedimiento convencional.

En el contexto de esta investigación, el calentamiento magnético se consigue incluyendo en el lecho catalítico nanopartículas magnéticas. Estas partículas cuando se someten a un campo magnético alterno se excitan y en el proceso de relajación liberan calor fundamentalmente por pérdidas por histéresis. El área del ciclo de histéresis corresponde directamente a la energía disipada en forma de calor en cada oscilación del campo. Dado que el tamaño de las partículas utilizadas es nanométrico, y el campo aplicado está muy por debajo de umbrales en los que sean relevantes tanto las corrientes de Foucault como los mecanismos de relajación de Néel o de Brown, podemos descartar que estos sean contribuyentes significativos al calentamiento en nuestra aplicación. Para mejorar la eficiencia de la calefacción es importante el diseño adecuado de las nanopartículas magnéticas lo que permite obtener más calor por histéresis empleando menor intensidad de campo.

Recientemente, se ha demostrado que la calefacción inductiva magnética aplicada a la metanación de CO_2 mejora notablemente la conversión y la eficiencia energética en comparación con la calefacción convencional. Por

ejemplo, en un estudio utilizando lana de hierro como agente calefactor magnético, la conversión de CO_2 alcanzó un máximo de ~85 % a ~335 °C, superando el ~78 % obtenido a 380 °C con calentamiento tradicional, manteniendo la estabilidad del catalizador durante 45 horas Ni/iO_2 (Ghosh et al., 2023)

Otro estudio llevado a cabo por (Lach et al., 2023) desarrolló catalizadores bimetalicos basados en níquel como una combinación de fibras de lana o malla de níquel sinterizadas y nanopartículas metálicas, como Au, Pd, Re o Ru. La preparación implica la formación y sinterización de la lana o malla de níquel hasta lograr una forma estable, y su posterior impregnación con nanopartículas metálicas generadas mediante un método de digestión con matriz de sílice. El mejor rendimiento se observó en la combinación Ru/Ni-lana de hierro, que alcanzó casi un 100 % de conversión a 248 °C, con un inicio de reacción a 186 °C en calefacción convencional. Sin embargo, al aplicar calefacción inductiva en el reactor, la eficiencia mejoró significativamente, logrando una conversión del 99,9 % a una temperatura notablemente menor, 194 °C, con un inicio de reacción a 172 °C. (Lach et al., 2023)

Para llevar a cabo la calefacción magnética, se utilizarán nanopartículas magnéticas (MNP). Las MNP son de gran interés en múltiples aplicaciones, sin embargo, presentan inestabilidad a la oxidación en atmósferas de aire.

En este trabajo estudiaremos el comportamiento de MNP formadas por aleaciones de hierro cobalto, sintetizadas en el laboratorio mediante un procedimiento hidrotermal que proporciona partículas de tamaño nanométrico, uniformes y encapsuladas en carbono. Con esto se evita tanto la oxidación, como reacciones secundarias no deseadas (Lee et al., 2012). Posteriormente, se comparará el funcionamiento de las MNP frente a partículas de óxidos férricos (Fe_3O_4) comerciales, con el objetivo de llevar a cabo un estudio comparativo de resultados.

3 Objetivos

El objetivo de este trabajo es el estudio de un catalizador de rutenio como fase activa, dopado con bario, en un soporte de CeO_2 (RuBa/CeO_2) en la conversión y la selectividad en metanación. Los resultados de este catalizador se han

comparado con el catalizador sin dopar, Ru/CeO₂. También se han realizado los ensayos catalíticos bajo dos tipos de calefacciones, convencional y de inducción magnética, con el objetivo de incluir elementos de mejora de la eficiencia energética en el proceso de la conversión de CO₂, y de estudiar la conversión y la selectividad bajo este cambio de condiciones operativas. Investigaremos el comportamiento de distintos tipos de materiales magnéticos para la calefacción por inducción magnética a fin de determinar aquellos que muestren los mejores resultados. Por último, seleccionaremos aquel catalizador que muestre un mejor comportamiento en metanación, de entre los dos estudiados, y evaluaremos su comportamiento como material bifuncional, en ciclos de captura e hidrogenación, bajo los dos tipos de calentamiento descritos.

4 Procedimiento experimental

4.1 Reactivos utilizados en el estudio

Gases: Certificados con una pureza superior al 99,998% suministrados por Air Liquide, S.A.

- Helio (99,999%)
- Dióxido de Carbono (99,998%)
- Hidrógeno (99,999%)

Líquidos:

- Agua desionizada

Sólidos:

- Óxido de cerio (IV) (Sigma Aldrich $\geq 99,9\%$)
- Cloruro de rutenio (III) hidratado (Sigma Aldrich $\geq 99,9\%$)
- Nitrato de bario (Reactivo ACS, $\geq 99\%$)
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado (Reactivo ACS, $\geq 99\%$)
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Sigma Aldrich $\geq 99,9\%$)
- Glucosa monohidratada (Sigma Aldrich $\geq 98\%$)
- Óxido de hierro (II,III) (Sigma Aldrich)
- Carburo de Silicio (SiC) <1mm,
- Lana de vidrio.
- Lana de cuarzo.

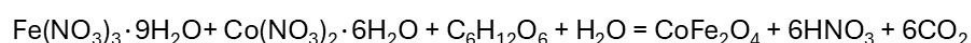
4.2 Síntesis de materiales

4.2.1 Nano partículas magnéticas recubiertas de carbono

Para la síntesis de estas nano partículas magnéticas recubiertas de carbono (MNP) se utilizó el método de síntesis hidrotermal (fig. 8), para ello se mezclan 2,02 g de nitrato de hierro, 1,45 g de nitrato de cobalto, y 1,44 g de glucosa, que servirá como fuente de carbono, en 30 mL de agua desionizada y se aplicarán 500 rpm en un agitador magnético durante 10 minutos. Posteriormente se introducirá en un autoclave de 250 mL a 150 °C (5 °C/min) 9 h. El resultado es ferrita de cobalto, ácido nítrico y carbono. Se filtra al vacío y el resultado se seca a 100 °C durante 12 h. Las partículas obtenidas se someten a un tratamiento de 800 °C (5 °C/min) durante 3 h en un flujo de He para formar el encapsulamiento del carbono.

Este es un método de síntesis que ha sido adaptado y optimizado de (Lee et al., 2012) en estudios previos del grupo de Química Verde y Catálisis (QVC) del ICP-CSIC.

Nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono: Síntesis hidrotermal



Los nitratos de hierro y cobalto hidratados se mezclan con glucosa y agua.

El resultado de la reacción es **ferrita de cobalto, ácido nítrico y carbono**



FeCo 1g -> Relación 1:1

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 5\text{mmol} = \text{pm } 403,95 \text{ g/mol} \rightarrow 2,02 \text{ g}$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 5\text{mmol} = 291,03 \text{ g/mol} \rightarrow 1,45 \text{ g}$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 8\text{mmol} = 180,156 \text{ g/mol} \rightarrow 1,44 \text{ g}$

Figura 8 Infografía síntesis MNP encapsuladas carbono

4.2.2 Síntesis de catalizadores

Se preparó un catalizador con un 1 % en peso de rutenio como fase activa y 1 mmol de bario por gramo de catalizador, lo que equivale a un 13,73 % en peso de Ba (PM Ba = 137,3 g/mol). El método de síntesis empleado fue la impregnación por humedad incipiente sucesiva sobre 1,7 g de CeO₂ como soporte. Para ello, se preparó una disolución acuosa conteniendo 0,52 g de nitrato de bario (Ba(NO₃)₂, ACS reagent, ≥ 99 %) en 3 mL de agua destilada, aplicando ultrasonidos para favorecer la disolución. Esta solución se añadió gota a gota sobre el soporte y la muestra se secó a 100 °C durante 12 h. Posteriormente, se incorporó el precursor de rutenio (RuCl₃·H₂O, Sigma-Aldrich, 99.98 % trace metal basis), previamente disuelto en 2 mL de agua destilada, mediante el mismo procedimiento de impregnación. Finalmente, el sólido se secó nuevamente a 100 °C durante 12 h. El catalizador obtenido se tamizó en el rango de 0,25–0,5 mm de diámetro de partícula.

4.3 Preparación del lecho y control de gradientes

En los reactores químicos pueden existir gradientes de temperatura y de concentración. Para evaluar la actividad catalítica es necesario que la difusión externa e interna de reactivos y productos no sean las etapas limitantes. Para evitar estos gradientes es importante alcanzar un flujo turbulento que asegure que la velocidad de los reactivos y productos es la misma en todo el radio del reactor, para lo que hay que conseguir que el número de Reynolds sea $Re > 10$. Esto se puede conseguir empleando una relación entre altura de lecho y diámetro de partícula superior a 50 (Ecuación 1, 2 y 3);

$$\frac{L_p}{d_p} > 50 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$N^{\circ} Re = \frac{u d_p \rho}{\mu} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$N^{\circ} Pe = 0,087N (Re)^{0,023 \frac{L_p}{d_p}} \quad \text{Ecuación 3}$$

L_p : *Altura del lecho catalítico (la columna o capa de partículas del catalizador dentro del reactor).*

d_p : *Diámetro promedio de las partículas del catalizador.*

u : *Velocidad superficial del fluido.*

ρ : *Densidad del fluido.*

μ : *Viscosidad dinámica del fluido*

Pe : *número de Peclet (relaciona la convección con la dispersión axial y depende del grado de mezcla en el sistema)*

N : *número de platos teóricos, elementos en serie, o lechos.*

Al tamizar la partícula entre un tamaño 0.25-0.50 mm logramos que la relación entre la altura del lecho y el tamaño de partícula sea superior a 50 y que el número de Re sea superior a 10, de forma que el flujo de los gases se comporte de forma turbulenta, en vez de laminar, evitándose gradientes de concentración en el lecho y minimizando la difusión externa.

Para minimizar la difusión interna, es fundamental reducir el tamaño de las partículas del catalizador, ya que un tamaño más pequeño implica poros más pequeños y menor resistencia al transporte de reactivos y productos hacia y desde los sitios activos dentro del catalizador. Esto reduce el gradiente de concentración dentro de las partículas y evita limitaciones cinéticas que podrían afectar la actividad catalítica. Además, un tamaño de partícula pequeño mejora la relación superficie-volumen del catalizador, incrementando la eficiencia del proceso. Sin embargo, el tamaño no debe ser tan pequeño que aumente excesivamente la caída de presión o dificulte la manipulación del lecho, por lo que se busca un equilibrio adecuado entre tamaño y rendimiento.

En el caso de la calefacción convencional para aumentar la altura del lecho se coloca SiC antes y después del lecho catalítico, fijado por lana de vidrio. En el caso de la calefacción por inducción magnética, el catalizador se mezcla con Fe_3O_4 o bien con nano partículas FeCo encapsuladas en carbono, fijado con lana de vidrio alcanzando así el aumento necesario en altura para cumplir los criterios de minimización de difusión externa. (Fig. 9)



Figura 9 Reactor izq: lana de vidrio-mezcla de MNP y catalizador-lana de vidrio. Reactor dcha: lana de vidrio-SiC-Catalizador-SiC-lana de vidrio.

4.4 Instrumentación

La instrumentación utilizada puede verse en la Fig. 10.

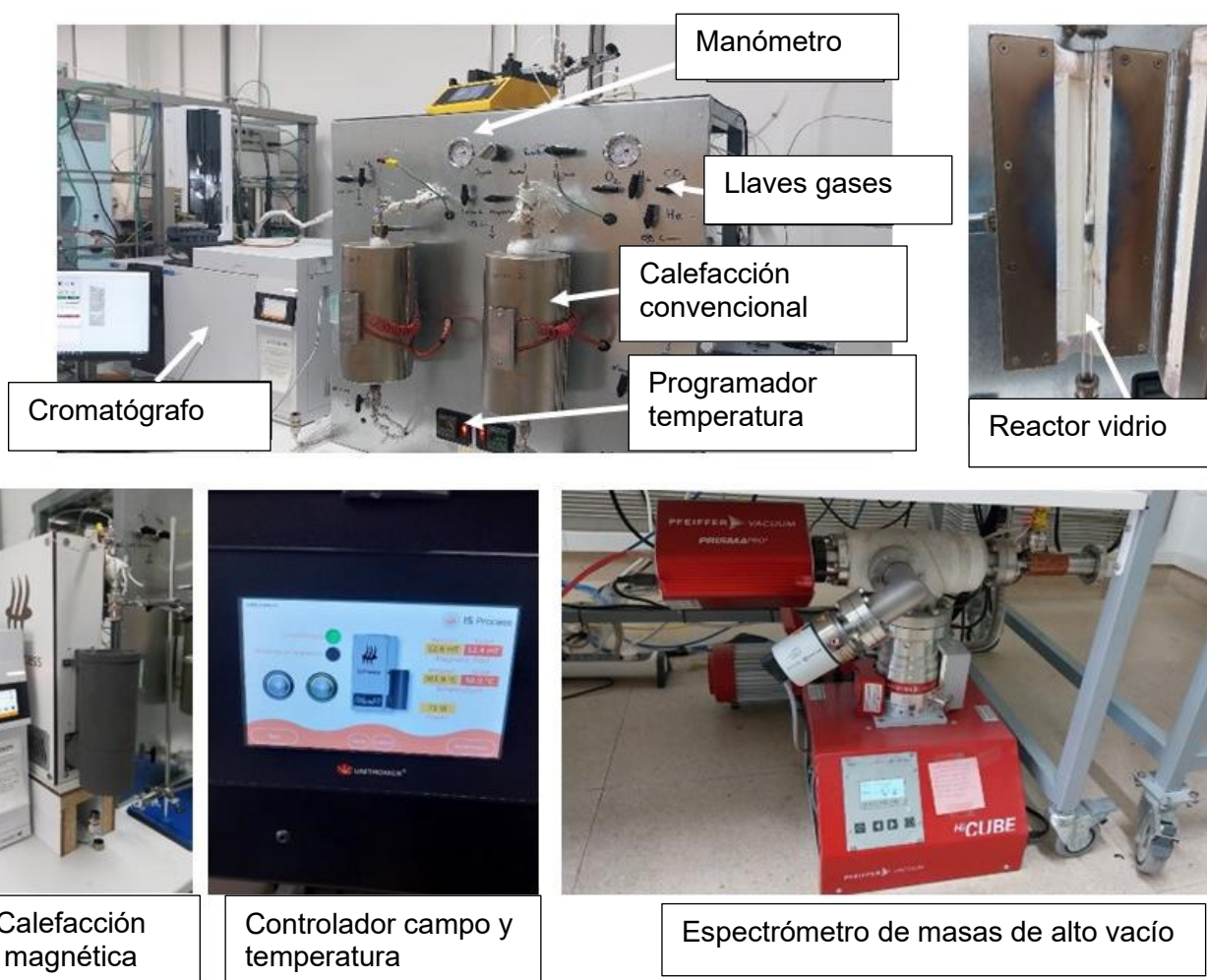


Figura 10 Instrumentación utilizada en los ensayos

4.5 Ensayos de reacción catalítica

Antes de los ensayos se realiza el calibrado del CO₂ para obtener el factor de respuesta (FR). La señal eléctrica producida por el detector TCD es directamente proporcional a la concentración molar del analito que lo atraviesa, por lo que se puede usar para cuantificar CO₂ y otros compuestos como CO y CH₄ mediante comparación con estándares (Anexos). (Scanlon & Willis, 1985)

Se realizó un balance de carbono para garantizar que los resultados analíticos no se vieran afectados por procesos de absorción o desorción de carbono por el catalizador. Se midió la entrada de carbono (como CO₂) y la salida de carbono (como CH₄, CO y CO₂).

La conversión de CO₂ y la selectividad de CH₄ se calculó según de la siguiente manera:

$$X_{CO_2}(\%) = 100 \times (F_{CH_4,out} + F_{CO,out})/F_{CO_2,in}$$
$$S_{CH_4}(\%) = 100 \times F_{CH_4,out} / (F_{CO,out} + F_{CH_4,out})$$

Los ensayos de metanación se describen en la Tabla 1:

Reacción	Calefacción	Catalizador	Material magnético
A	Convencional	RuBa/CeO ₂	No
B	Magnético	RuBa/CeO ₂	Fe ₃ O ₄
C	Convencional	RuBa/CeO ₂	Fe ₃ O ₄
D	Convencional	Ru/CeO ₂	No
E	Magnético	RuBa/CeO ₂	MNP encapsuladas

Tabla 1: Descriptores de los ensayos de metanación

Las temperaturas estudiadas fueron 225-250-275-300 °C para el reactor convencional y 250-275-300 °C para los ensayos en el reactor magnético. En todos los casos se ha utilizado una masa de catalizador de 60 mg.

Los ensayos de metanación en calefacción convencional se realizaron con el catalizador sintetizado RuBa/CeO₂ y con el mismo catalizador sin dopar con bario, Ru/CeO₂. Posteriormente, se ha seleccionado el catalizador que mejor resultado ha mostrado y se ha evaluado en calefacción de inducción magnética.

Para las reacciones en horno magnético se prepararon 60 mg de catalizador mezclado con 1.1 g de óxidos de hierro comerciales (Fe_3O_4) o 1.1 g de MNP encapsuladas en carbono. También se ha llevado a cabo la reacción con Fe_3O_4 utilizando calefacción convencional para poder comparar los resultados.

El rendimiento de los catalizadores sintetizados se evaluó en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio utilizando un flujo continuo de gases controlado con controladores de flujo másico (Bronkhorst®, EL-FLOW® Select).

4.5.1 Metanación:

Primero se introdujeron 60 mg de catalizador en el reactor y se sometieron a un pretratamiento a 300 °C (5 °C/min) durante 1 hora bajo un flujo de 19 mL/min de H_2 . Después se limpió la superficie con He 20 mL/min durante 30 minutos para limpiar la superficie a 300 °C. A continuación, se enfría el reactor a temperatura de reacción.

La calefacción utilizada fue, en unos casos un horno convencional equipado con un programador-controlador de temperatura y en otros un horno de inducción magnética IS Process (Fig. 10).

Se realizaron los ensayos a 225 °C, 250 °C, 275 °C y 300 °C para calefacción convencional, y 250 °C, 275 °C y 300 °C para inducción magnética, a presión atmosférica con un gas de alimentación de 20 % vol. de H_2 , 5 % vol. de CO_2 y 75 % vol. de He. Todas las líneas se encuentran calefactadas a 100 °C. La velocidad espacial horaria del gas (GHSV) establecida fue de 22500 mL/gh. La GHSV, indica cuánto tiempo se encuentran los reactivos en contacto con el catalizador por unidad de masa.

$$GHSV = \frac{18+4,5}{0,06} * 60 = 22500 \text{ mL/gh}$$

Los gases de salida de los ensayos de metanación se analizaron en línea en un sistema de cromatografía de gases GC Agilent 8860 equipado con un detector TCD y con una columna HaySep Q y MolSieve 5A con helio como gas portador.

4.5.2 Ciclos de captura e hidrogenación:

Se evaluó el comportamiento catalítico del sistema bifuncional RuBa/CeO₂ soportado en carburo de silicio (200 mg de catalizador + SiC) bajo calefacción convencional, así como su comparación con un sistema bajo calentamiento magnético, utilizando MNP encapsuladas en carbono (200 mg de catalizador + 1,1 g MNP) por la elevada estabilidad térmica observada previamente.

Los ensayos se realizaron con un tratamiento reductor previo a 300 °C durante 1 hora en flujo de H₂ (19 mL/min) y 30 min He (80 mL/min), seguido de la aplicación de ciclos reactivos a temperaturas distintas en el rango 275 °- 300-325 °C, repitiendo cuatro ciclos en cada caso. La secuencia de cada ciclo fue:

- 2 minutos de alimentación con CO₂ al 10 % (8 mL/min CO₂ + 72 mL/min He)
- 3 minutos de purga con He (80 mL/min)
- 4 minutos de conversión en flujo reductor (H₂ al 5 %: 4 mL/min H₂ + 76 mL/min He)
- 3 minutos de purga con He (80 mL/min)

Antes del inicio de los ciclos, se aplicó una línea base con helio durante 10 minutos para estabilizar el sistema y generar una línea base sobre la que restar los resultados obtenidos posteriormente.

Para los ciclos de captura e hidrogenación, experimentos en dinámico, se ha utilizado un espectrómetro de masas de alto vacío con cuadrupolo de masas (Prisma Pro QMG 250) (Fig. 10)

4.6 Técnicas de caracterización

4.6.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta analítica muy útil y no destructiva empleada para el estudio de materiales cristalinos. Esta técnica permite obtener información sobre la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristalitos, la deformación de red, la orientación preferente y el espesor de capas del material. Para ello, se utiliza un haz monocromático de rayos X de longitud de onda corta, generado normalmente

mediante el frenado de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas en los orbitales internos de los átomos.

Cuando este haz incide sobre una muestra sólida, la interacción con los planos cristalinos regularmente distribuidos da lugar a un patrón de difracción característico, en forma de picos, que depende de la estructura del material (Gavira Vallejo & Hernanz Gismero, 2011). El espaciado entre planos, d_{hkl} , se calcula aplicando la ley de Bragg (Ecuación 4), que relaciona dicho parámetro con el ángulo de incidencia (θ), el orden de difracción (n) y la longitud de onda del haz incidente:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Ecuación 4})$$

El resultado experimental se representa en un difractograma, que muestra la intensidad en función del ángulo 2θ , generando un patrón único que permite identificar los compuestos presentes comparándolo con bases de datos cristalográficas.

Además, mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 5), es posible estimar el tamaño medio de los cristales a partir del ancho de los picos de difracción:

$$d_{RX} = K\lambda / (B\cos\theta) \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde d_{RX} es el tamaño medio de partícula, λ la longitud de onda, θ el ángulo del pico, B el ancho del pico a media altura y K una constante relacionada con la forma del cristal (Gavira Vallejo & Hernanz Gismero, 2011)

Los difractogramas de rayos X se registraron en un difractómetro de X'Pert Pro Powder de PANalytical. Se utilizó radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) a 40 mA y 45 kV para adquirir los patrones de difracción de rayos X (DRX) en el rango de 0 a 90°.

4.6.2 Desorción a temperatura programada DTP-CO₂

Esta técnica de desorción de CO₂ a temperatura programada busca obtener información sobre la fortaleza de los centros básicos de un catalizador, determinando la basicidad total del catalizador. El CO₂ es una molécula de carácter muy ácido que se adsorbe químicamente en los centros básicos del material. Esta técnica expone el material a un flujo de este gas para su

saturación, después a un gas inerte (isotérmicamente) para eliminar el CO₂ no adsorbido y por último, se aumenta la temperatura de la corriente inerte para desorber el CO₂ fijado (Fig. 12), analizando el gas que se desprende por un detector de conductividad. Los análisis de desorción programada por temperatura de dióxido de carbono se realizaron utilizando un equipo Micromeritics Autochem II 2920.

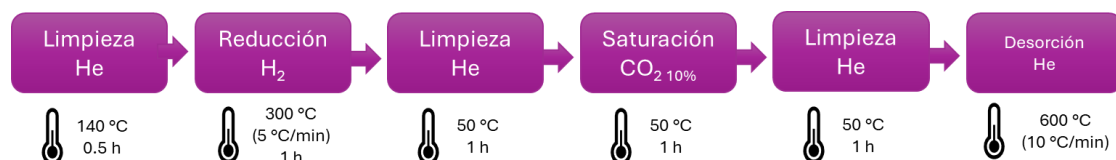


Figura 11 Condiciones DTP-CO₂

La temperatura de desorción aporta información sobre la basicidad del catalizador y la integración de todo el gas desorbido aporta información sobre la basicidad total.

Los sitios básicos de un catalizador se clasifican generalmente como débiles, intermedios, fuertes y muy fuertes en los rangos de temperatura de desorción de 20-150 °C, 150-300 °C, 300-450 °C y >450 °C, respectivamente. (Fakeeha et al., 2019).

4.6.3 Reducción a temperatura programada RTP-H₂

La técnica de reducción a temperatura programada permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de estas, la obtención de cinéticas de reducción y las interacciones metal-soporte. (LabTE, 2013). Se utiliza en el campo de la catálisis heterogénea para encontrar las condiciones más eficientes de reducción.

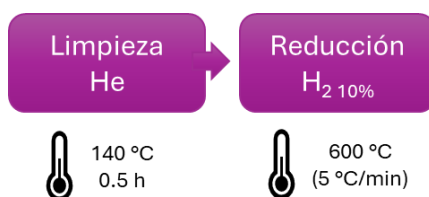


Figura 12 Condiciones RTP

La reducción se controla mientras se aumenta la temperatura linealmente en una atmósfera reductora de hidrógeno (Fig. 13). Los gases consumidos y producidos durante la reacción se miden continuamente en el cromatógrafo, detectando así la variación de la concentración de hidrógeno, así como otros compuestos que puedan liberarse. El perfil de reducción del catalizador se obtiene mediante la representación del consumo de hidrógeno frente a la temperatura. Los análisis de reducción a temperatura programada se realizaron utilizando un equipo Micromeritics Autochem II 2920.

5 Discusión de resultados

En un primer apartado se describen los resultados de la caracterización de los materiales preparados, mientras que posteriormente expondremos los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos de las reacciones estudiadas.

5.1 Resultados de caracterización catalizadores

5.1.1 DRX

El difractograma realizado del catalizador RuBa/CeO₂ se muestra en la figura 14. Las intensidades se han normalizado para una mejor comparación de los datos.

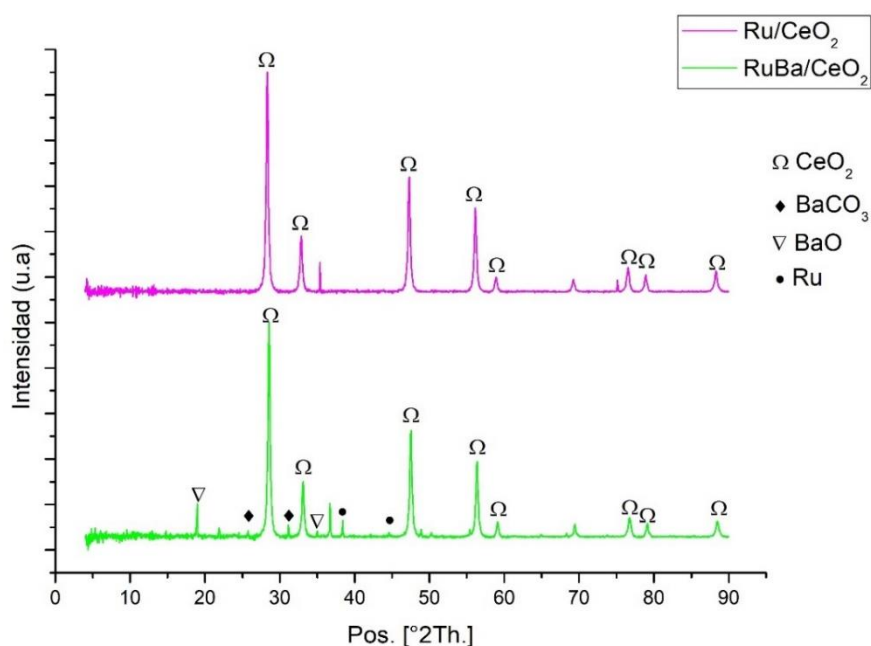


Figura 13 Difractogramas RuBa/CeO₂ y Ru/CeO₂

Se distinguen picos característicos al óxido de ceria localizados en $2\Theta=28.5^\circ$, 33.9° , 47.8° , 56.2° , 59.0° , que corresponden con los planos (111), (200), (220), (311), (400), (222) (Kumar et al., 2010). Se distinguen picos característicos del rutenio localizados en $2\Theta=38.4^\circ$, 44° (Cored et al., 2019) que corresponden con los planos (100), (101). (González-Huerta et al., 2015). Se observan picos de difracción característicos de baja intensidad del BaCO_3 en $2\Theta=24.5^\circ$, 30.9° , que corresponden con los planos (111), (002), (ICDD PDF 01-072-1387). Se observan picos correspondientes al óxido de bario BaO en $2\Theta=19.0^\circ$, 34.2° (JCPDS No. 26-0178). El difractograma de Ru/CeO_2 muestra únicamente los picos característicos del óxido de ceria, lo que sugiere una alta dispersión del rutenio en el soporte.

Para el catalizador dopado con bario, el difractograma muestra picos atribuibles a la fase metálica del rutenio, lo que indica que este se ha reducido y presenta una cristalización suficiente como para ser detectado por DRX. Esto sugiere una dispersión moderada del metal sobre el soporte. Asimismo, se observan señales de baja intensidad correspondientes a BaCO_3 y al BaO lo que evidencia la segregación parcial del bario como carbonato, posiblemente tras la exposición del sólido reducido al CO_2 atmosférico, y la presencia de las formas oxidadas del bario parcialmente dispersas. La presencia de rutenio metálico indica una fase activa apropiada para la metanación de CO_2 , ya que Ru^0 es conocido por su alta actividad y selectividad hacia metano. La detección de BaCO_3 y BaO puede contribuir a mejorar la absorción de CO_2 gracias a su naturaleza básica, actuando como un promotor de la reacción junto con el soporte redox CeO_2 .

5.1.2 Desorción a temperatura programada DTP-CO₂

En la Fig. 15 se muestra el DTP-CO₂ de RuBa/CeO₂, Ru/CeO₂ y CeO₂.

El óxido de cerio (CeO₂) presenta un único máximo de desorción centrado en 124 °C, con una cantidad total desorbida de 0,139 mmol CO₂ g⁻¹. Este pico puede atribuirse a sitios básicos débiles, probablemente asociados a grupos hidroxilo superficiales o carbonatos reversiblemente adsorbidos, en concordancia con lo reportado por (Ma et al., 2022).

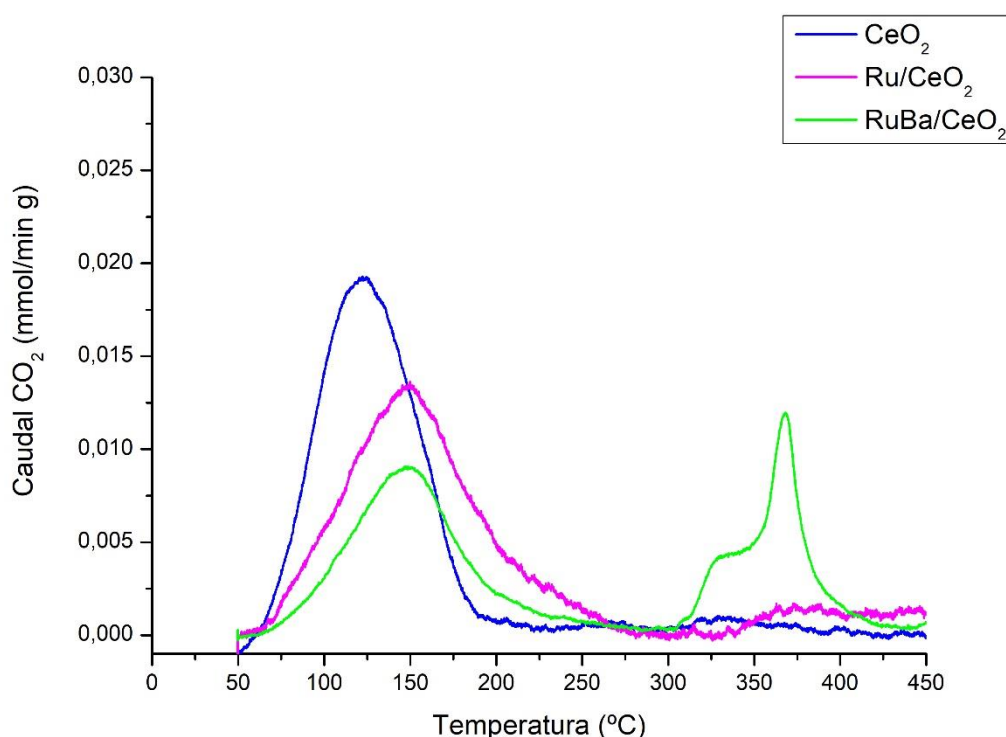


Figura 14 DTP-CO₂ RuBa/CeO₂, Ru/CeO₂ y CeO₂

En el catalizador Ru/CeO₂, se observa un desplazamiento del máximo hacia 151 °C, con una capacidad total de adsorción ligeramente superior (0,140 mmol CO₂ g⁻¹). Este cambio indica una modificación de la basicidad del soporte tras la incorporación de Ru, asociada a la formación de nuevos sitios básicos de carácter débil-intermedio, posiblemente por interacciones metal-soporte o formación de especies oxídicas de Ru, como señalan estudios previos (M. Li et al., 2024).

El catalizador RuBa/CeO₂ presenta dos máximos diferenciados: uno a 151 °C, al igual que Ru/CeO₂, y un segundo a 369 °C. La primera señal corresponde a sitios básicos débiles-intermedios similares a los observados en el catalizador sin dopar con Ba. Sin embargo, la aparición de un segundo pico a mayor temperatura sugiere la presencia de sitios básicos más fuertes, atribuibles a la incorporación de bario (W. Li et al., 2019). La cantidad desorbida en la primera región (débil-intermedia) es de 0,08 mmol CO₂ g⁻¹ y en la segunda (fuerte), de 0,04 mmol CO₂ g⁻¹, lo que suma una capacidad total de 0,12 mmol CO₂ g⁻¹. La forma y anchura de los picos sugiere una posible superposición de contribuciones de distintos tipos de grupos superficiales reflejando una distribución heterogénea de la basicidad.

En la Tabla 2 se muestran las cantidades de CO₂ adsorbidas calculadas según el DTP-CO₂ para los catalizadores CeO₂, Ru/CeO₂ y Ru/BaCeO₂. La cuantificación de los centros básicos se realizó mediante la integración del área bajo las curvas de desorción, expresada en mmol CO₂ por gramo de catalizador.

Catalizador	mmol CO ₂ /g catalizador desorbido	Temperatura desorción	
		124 °C	-
CeO ₂	0,14 mmol CO ₂ /g	124 °C	-
Ru/CeO ₂	0,14 mmol CO ₂ /g	151 °C	-
RuBa/CeO ₂	0,12 mmol CO ₂ /g	151 °C	369 °C

Tabla 2: perfil de desorción térmica programada para los catalizadores estudiados

5.1.3 Reducción a temperatura programada H₂-RTP

En la figura 16 se muestra el perfil de TPR de los materiales CeO₂, Ru/CeO₂ y RuBa/CeO₂.

El perfil presenta varios picos de reducción en torno a 200 °C, 350 °C y 445 °C, que indican diferentes procesos asociados a la reducción de especies metálicas y del soporte. Estos procesos están influenciados por la interacción entre Ru, Ba, Ce y el oxígeno del sistema.

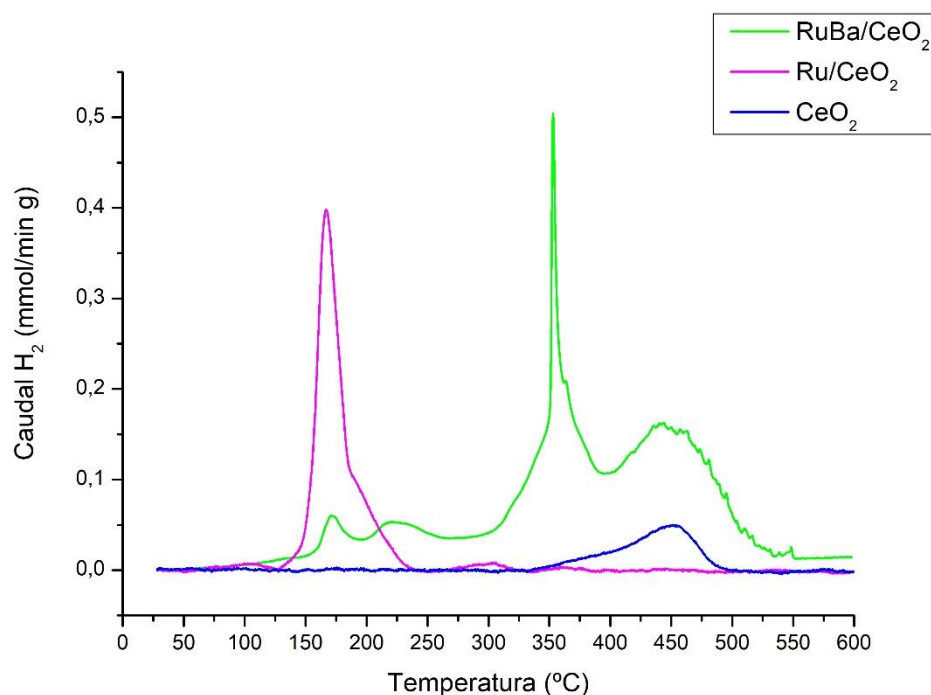


Figura 15 TPR-H₂ RuBa/CeO₂, Ru/CeO₂ y CeO₂

En los catalizadores Ru/CeO₂ y RuBa/CeO₂ se observa un pico de reducción intenso a ~200 °C, atribuible a la conversión de especies de rutenio oxidado (Ruⁿ⁺) a su forma metálica (Ru⁰), lo que concuerda con lo reportado en la literatura para RuO₂ soportado (Sakpal, 2019). En el caso de RuBa/CeO₂, este pico aparece ligeramente desplazado y con menor intensidad, posiblemente por una mayor interacción metal-soporte o por la formación de especies más estables. El pico a ~350 °C observado únicamente en RuBa/CeO₂ podría estar relacionado con la descomposición de carbonatos de bario (BaCO₃) u otras especies Ba–Ce mixtas, cuya reducción parcial ha sido descrita en estudios recientes (Ma et al., 2022). Finalmente, el pico más ancho a ~445 °C, presente también en el perfil del CeO₂ puro, es atribuible a la reducción del Ce⁴⁺ del soporte, lo que coincide con otros trabajos que sitúan la reducción del CeO₂ entre 440–470 °C (Sakpal, 2019).

Para asegurar que el rutenio se encontraba en su forma metálica activa antes de la reacción, todos los catalizadores fueron sometidos previamente a un tratamiento de reducción a 300 °C durante 1 h en flujo de hidrógeno.

5.2 Resultados caracterización nano partículas magnéticas recubiertas de carbono y Fe_3O_4

Los difractogramas de las partículas magnéticas Fe_3O_4 y $\text{FeCo}@_{\text{C}_{\text{HT}}}$ junto con el material previo al tratamiento por pirólisis, $\text{FeCo}-\text{C}_{\text{HT}}$, se muestran en la Fig. 17.

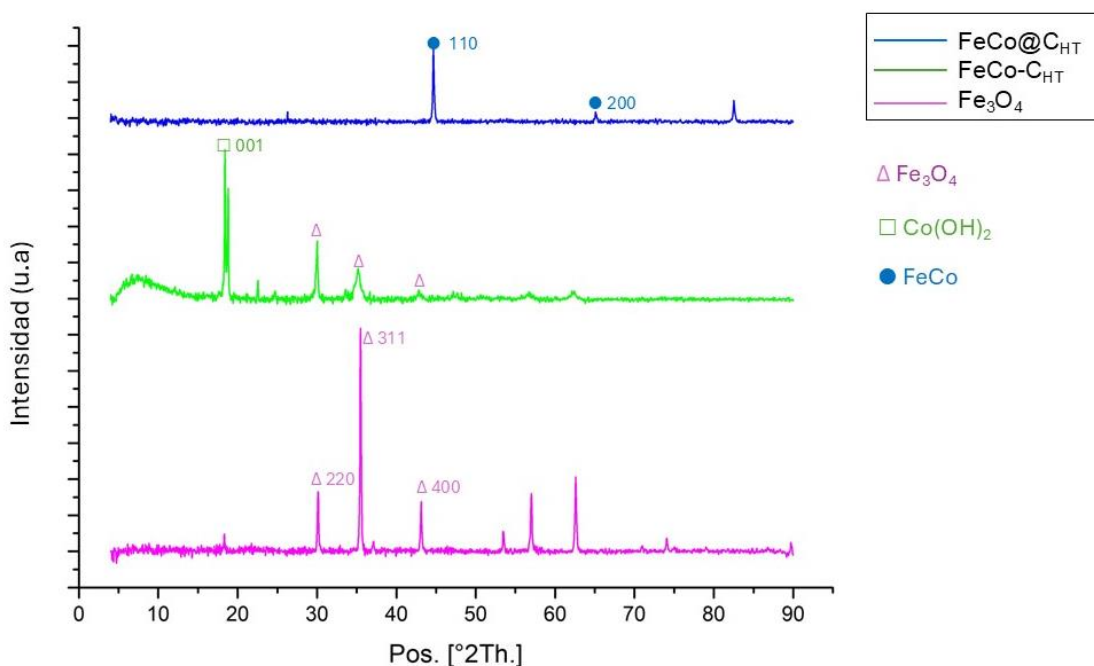


Figura 16 Difractogramas MNP encapsuladas antes y después pirólisis y óxidos férricos

La muestra comercial no encapsulada, Fe_3O_4 , exhibió picos a 30,1°, 35,5° y 43,1° característicos de Fe_3O_4 correspondientes a los planos (220), (311) y (400) de la magnetita de espinela cúbica inversa. (Zhu et al., 2007)

Para el material $\text{FeCo}-\text{C}_{\text{HT}}$, el patrón presenta un único pico a 18,1°, correspondiente al plano (001) de $\text{Co}(\text{OH})_2$. (Cherkezova-Zheleva et al., 2014). Este compuesto podría formarse durante las etapas iniciales del proceso hidrotermal, posiblemente debido a la hidrólisis de la solución acuosa homogénea de nitrato de cobalto.

En el difractograma de $\text{FeCo}@_{\text{C}_{\text{HT}}}$, no se observan los picos relativos a los óxidos, sino dos picos a 44,6° (110) y 65,8° (200), atribuibles a una aleación metálica de hierro-cobalto, lo que indicaría que se han reducido a metal (Castrillón et al., 2013).

Además, no se observa en los patrones la difracción característica del grafito a $26,3^\circ$ probablemente debido a que se trata de un recubrimiento con bajo número de capas que, por tanto, no es detectable por DRX. (Castrillón et al., 2013)

En la Fig. 18 se muestra la curva de histéresis de las nanopartículas sintetizadas en el laboratorio, después del tratamiento de pirólisis $\text{FeCo}@C_{\text{HT}}$ y los óxidos férricos comerciales Fe_3O_4 donde se representa la magnetización (M) frente al campo aplicado (H) con la finalidad de comparar el comportamiento de la magnetita y las nano partículas encapsuladas. Las propiedades magnéticas se comparan con los parámetros magnetización de saturación (M_s) y coercitividad (H_c).

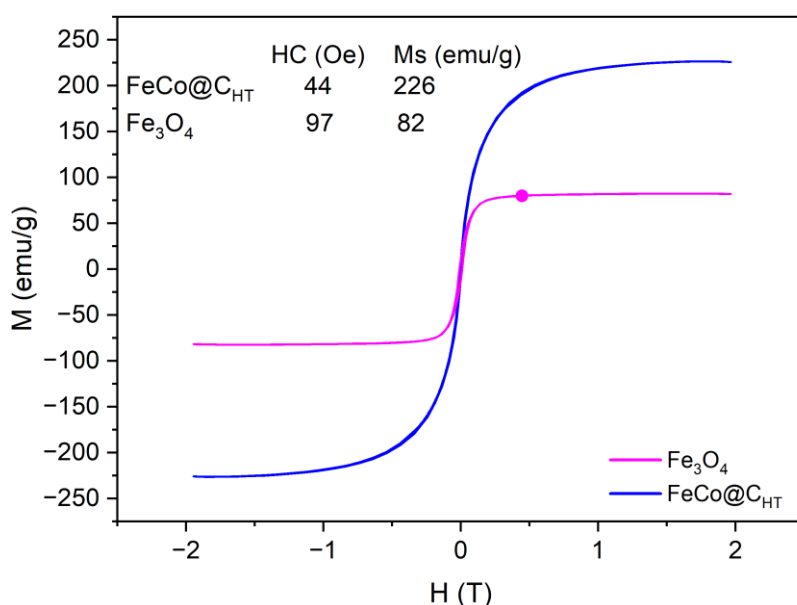


Figura 17 Curva de histéresis

La curva de histéresis del material $\text{FeCo}@C_{\text{HT}}$ presenta una magnetización de saturación (M_s) significativamente mayor (226 emu/g) en comparación con Fe_3O_4 (82 emu/g), lo que refleja un carácter magnético más fuerte, habitual en las aleaciones de hierro y cobalto. La coercitividad (H_c) de $\text{FeCo}@C_{\text{HT}}$ es menor (44 Oe frente a 97 Oe), indicando un comportamiento magnético 'blando', adecuado para una desmagnetización eficiente. El cálculo de M_s y H_c se incluye en Anexos 1.3

La Fig. 19 muestra una imagen TEM representativa de las nanopartículas magnéticas FeCo@C_{HT}, donde se observa una morfología cuasiesférica y la presencia de una envoltura externa correspondiente a una capa de carbono. Esta capa presenta un espaciado interplanar de aproximadamente 0,34 nm, atribuido al plano (002) del carbono grafitico, y un espesor estimado entre 3 y 8 nm.

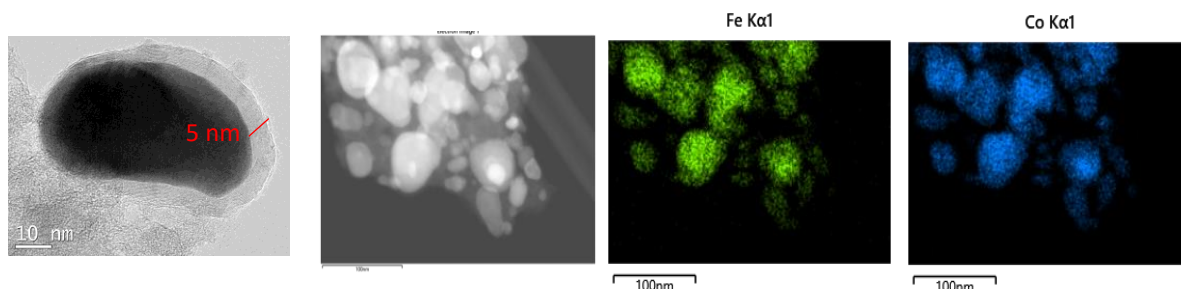


Figura 19 Imagen TEM

FeCo@C_{HT}

Figura 18 Imagen STEM FeCo@C_{HT}

Acompañando la imagen TEM, se presentan mapas de distribución elemental obtenidos por EDS en modo STEM (Fig. 20) donde se evidencia una distribución homogénea de Fe y Co en la partícula, lo que confirma la formación de una aleación FeCo.

El análisis de tamaño de partícula, realizado a partir de múltiples micrografías mediante el software *ImageJ*, indica que las nanopartículas se encuentran en el rango de 20 a 40 nm, con una media de aproximadamente 27 nm para la muestra FeCo@C_{HT}.

5.1 Resultados de la actividad catalítica

5.1.1 Metanación

Los resultados de la actividad catalítica mostrados como conversión y selectividad a metano se pueden ver en las figuras 20 y 21 respectivamente.

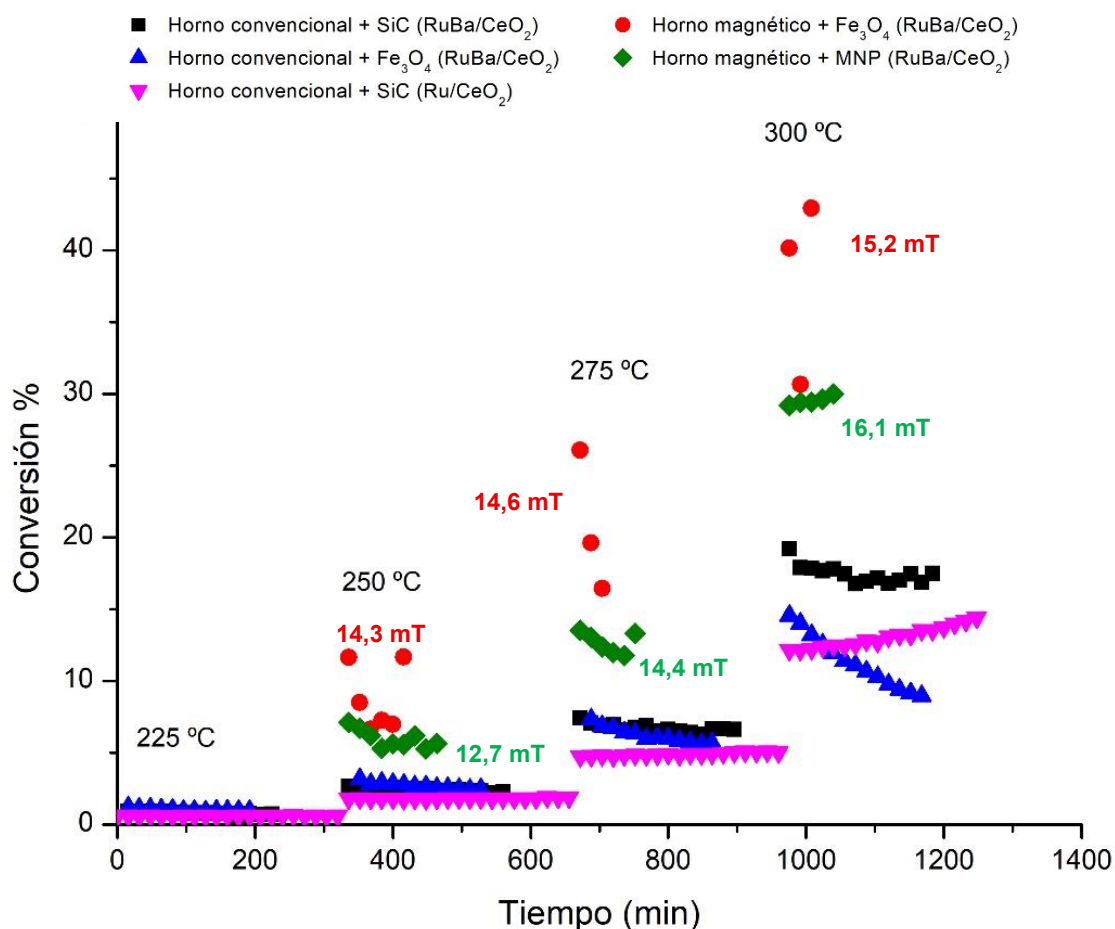


Figura 20 Conversión para los catalizadores estudiados

La actividad catalítica de los materiales preparados se evaluó mediante la reacción de metanación de CO₂ a lo largo del tiempo en un rango de 225-300 °C. Los catalizadores Ru/CeO₂ y RuBa/CeO₂ se evaluaron en ensayos con calefacción convencional. El catalizador dopado con bario mostró una ligera mayor conversión en todas las temperaturas estudiadas, y que a 300 °C es de 19,2% vs 14,4%, lo cual es consistente con un aumento de la basicidad por la introducción del bario (W. Li et al., 2019) y una mayor capacidad del catalizador para activar la molécula de CO₂.

Además, para evaluar si los óxidos de hierro tenían alguna influencia en la actividad catalítica, se evaluó el catalizador RuBa/CeO₂ mezclado con 1,1 g de Fe₃O₄ empleando calefacción convencional. En este experimento, al alcanzar 300 °C se observó una disminución de la conversión con el tiempo, lo que puede

deberse a modificaciones en la fase de las nanopartículas comerciales de Fe_3O_4 al variar la temperatura en la atmósfera de reacción. Las distintas fases de hierro podrían ser activas en la reacción y esto causar las diferencias observadas. No obstante, no podemos descartar la desactivación del catalizador de Ru por otras causas.

El catalizador que mostró mejores resultados RuBa/CeO₂ fue posteriormente evaluado empleando calefacción por inducción magnética y los dos tipos de nanopartículas magnéticas. El campo que fue necesario aplicar con las partículas de Fe_3O_4 en el rango de temperaturas estudiado de 250-300 °C osciló entre 13.8-15.4 mT, mientras que en el caso de las MNP encapsuladas fue de 12.5-16.1 mT. No obstante, los campos aplicados fueron en ambos casos inferiores a 20 mT, lo cual se considera altamente favorable desde el punto de vista energético (Donphai et al., 2021). Cabe destacar que, el sistema con MNP encapsuladas mostró una estabilidad considerablemente superior a Fe_3O_4 . En el caso de Fe_3O_4 , se evidenció una mayor dificultad para mantener temperaturas constantes, siendo necesario ajustar el campo con frecuencia durante el experimento. El encapsulamiento de las partículas de aleación FeCo en FeCo@CHT permite utilizar las propiedades magnéticas de las mismas sin intervenir en la actividad catalítica. Sin embargo, en el caso de los Fe_3O_4 los óxidos de hierro presentes en la superficie pueden interactuar con los reactivos y provocar reacciones secundarias. Además, al no estar encapsuladas, puede sufrir modificaciones de su fase en la atmósfera de reacción y esto, a su vez, modificar sus propiedades magnéticas.

Como puede observarse en la Fig. 21, la conversión de CO₂ obtenida al emplear la calefacción magnética fue superior a la obtenida con la calefacción convencional, a pesar de que la temperatura empleada fue la misma.

Estos resultados sugieren que el calentamiento magnético mejora la conversión de CO₂. La mejora podría atribuirse a una mayor eficiencia de calentamiento localizada en la superficie activa, así como a posibles efectos sinérgicos entre el material catalítico y el calentamiento inductivo, que podrían facilitar la activación de CO₂ y H₂. Concretamente, (Lach et al., 2023) señalaron que la mejora observada en la conversión al emplear inducción magnética podría estar relacionada con la generación de corrientes de Foucault en los filamentos de soporte. Estas corrientes tendrían un efecto sobre la estructura electrónica de

los átomos del sistema, lo cual modificaría las diferencias de potencial y reduciría la barrera energética que deben superar tanto los intermediarios como los grupos superficiales durante el mecanismo de metanación del CO_2 . Además, los autores sugieren que este fenómeno podría estar vinculado con la teoría de los electrones calientes (*hot electrons*), los cuales participarían activamente en procesos de activación electrónica en la superficie del catalizador. Resultados similares han sido reportados previamente por (Ghosh et al., 2023), donde un catalizador de $5\text{Ni}/\text{TiO}_2$ mostró una mayor conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 bajo condiciones de calentamiento por inducción magnética. Los autores indican que estos resultados podrían atribuirse a la posible generación de *hot spots* locales, es decir, cerca de los sitios catalíticamente activos, así como a una mejor gestión del calor bajo condiciones de inducción.

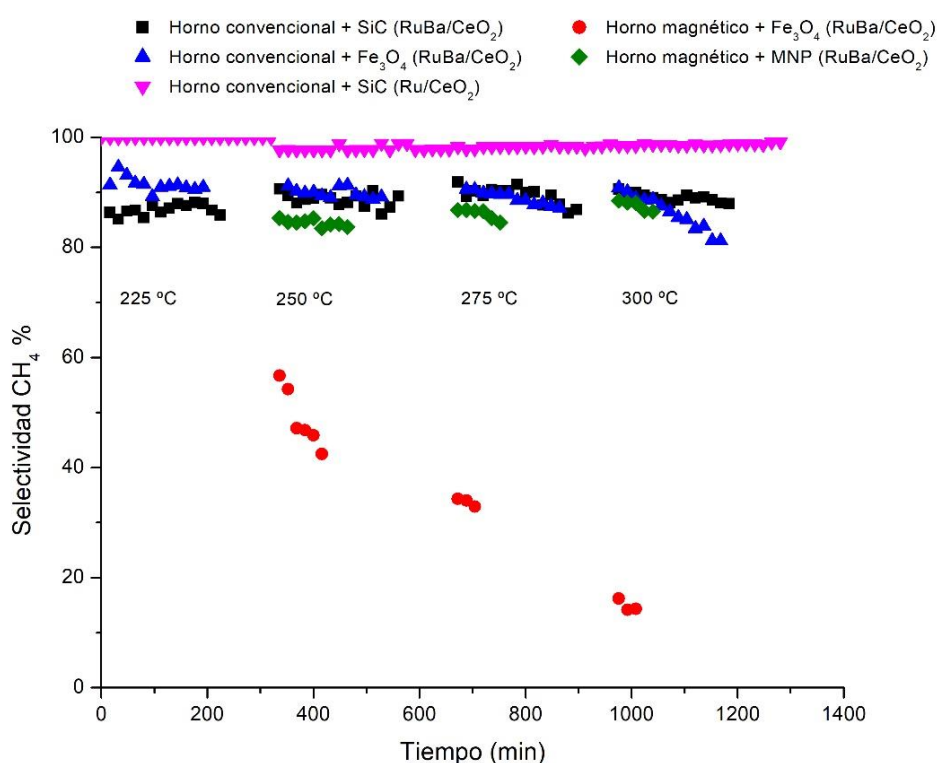


Figura 21 Selectividad para los catalizadores estudiados

La selectividad a CH_4 se muestra en la Fig. 22. El sistema más selectivo fue Ru/CeO_2 con calefacción convencional alcanzando 100 % de selectividad. Al incorporar Ba, la selectividad disminuye, siendo cercana al 85%. Este valor se mantiene al incluir Fe_3O_4 en el lecho catalítico. En los experimentos realizados

con calefacción magnética, la selectividad hacia CH_4 muestra una marcada diferencia. La selectividad alcanzada utilizando MNP encapsuladas fue del 85-90%. En cambio, con Fe_3O_4 se observa una disminución de la selectividad a metano, lo cual podría estar asociado a fenómenos de desactivación y/o a la preferencia en la formación de CO debido a la presencia de distintas fases de hierro. Esto sugiere que el encapsulamiento de las partículas MNP de FeCo es especialmente útil a la hora de mantener las propiedades magnéticas y además evita las reacciones indeseadas y la interacción con los reactivos. (Lee et al., 2012)

5.1.2 Ciclos de captura e hidrogenación

Los resultados se presentan en términos de formación de metano (CH_4) en mmol/min g por ciclo, como medida de la eficiencia de conversión. (Fig. 23)

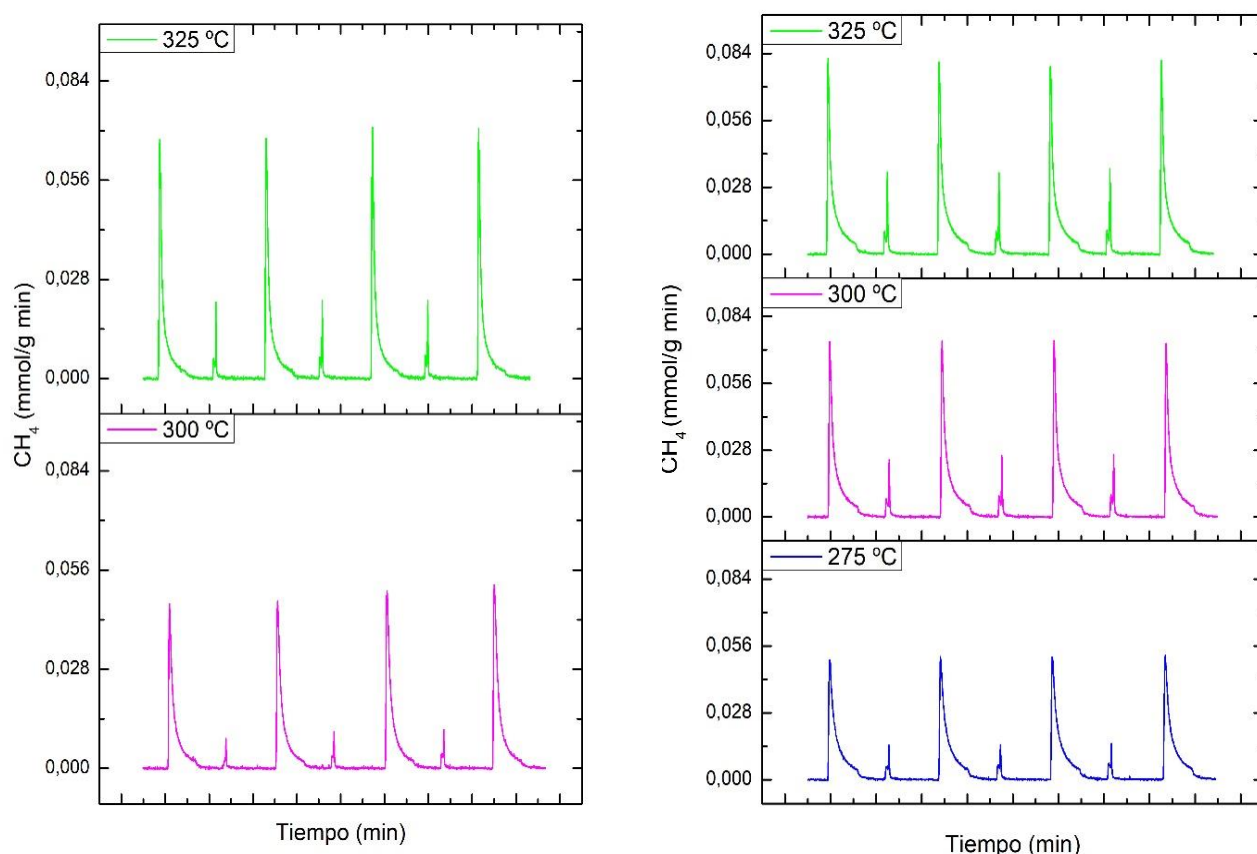


Figura 22 Ciclos de captura e hidrogenación. Convencional (izq) e inducción (dcha)

En la Fig. 23 se observa la comparación en $\mu\text{mol CH}_4/\text{g}$ de catalizador.

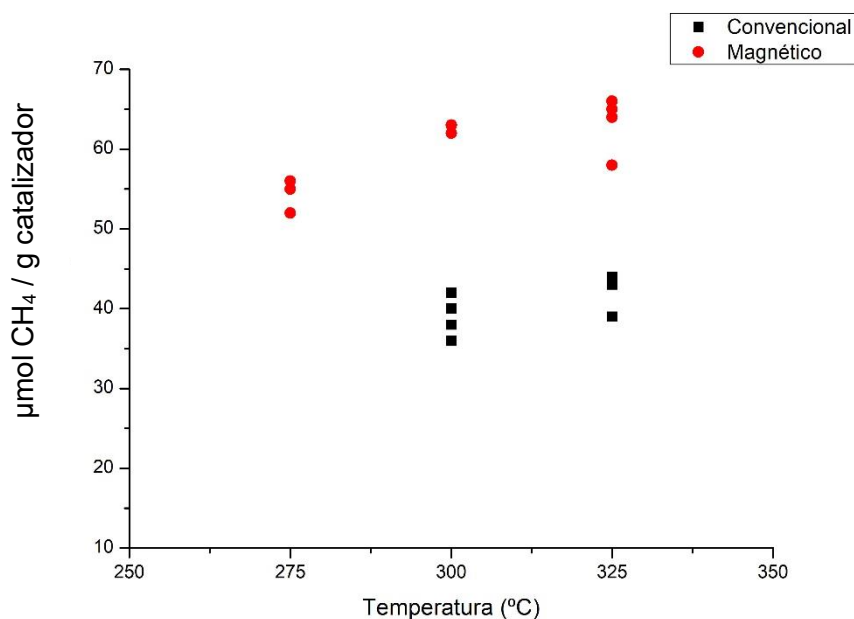


Figura 23 Rendimiento a metano en micro moles de metano por gramo de catalizador, para cada ciclo de captura e hidrogenación.

En los ciclos con calefacción convencional se incluyen las temperaturas de 300 y 325 °C.

Para para 300 °C el campo que fue necesario aplicar osciló entre 20-20,8 mT y para 325 °C entre 22-22,8 mT. El campo necesario para alcanzar 300 °C, fue mayor que en los experimentos realizados en estado estacionario. Esto puede deberse a las distintas condiciones de reacción como masa de catalizador y flujos de reactivos. No obstante, para confirmarlo, se realizarán experimentos adicionales.

En todos los ciclos y para todas las temperaturas se observa un mayor rendimiento a CH₄ en calefacción de inducción magnética comparada con la convencional. El mayor rendimiento se evidenció para inducción magnética 66 $\mu\text{mol/g}$ vs convencional 44 $\mu\text{mol/g}$. Se observa estabilidad en los ciclos, siendo la variación entre ciclos mínima en ambas condiciones, lo que sugiere una buena estabilidad del catalizador, especialmente bajo inducción magnética.

La obtención de mejores resultados en la formación de metano utilizando inducción magnética en comparación con calefacción convencional podría sugerir los mismos mecanismos descritos en el apartado 5.1.1.

Recientemente, (García-Bordejé et al., 2024) han aportado estudios donde estudian el comportamiento cíclico de DFM basados en Ru y Ni, dopados con K, Na y Ba. Concretamente la carga másica de metales fue de un 10 % en peso para el metal básico, un 3% para el Ru y un 15 % para el Ni en un soporte de alúmina a temperaturas de entre 250-450°C en calefacción convencional. Estos experimentos simulan un gas de chimenea conteniendo 5% CO₂, 11% H₂O y 4.5% O₂. Los autores concluyen que la productividad de CH₄ se maximiza entre 350-400 °C para los DFMs conteniendo Na y K y a 300-350 °C para los DFM conteniendo Ba, es decir, que tanto la temperatura como la elección del metal dopante afectan a la productividad, obteniendo, en general, mejores resultados para el Ru que para el Ni. Para temperaturas superiores a 300 °C, la productividad a CH₄ de RuBa disminuye, lo que puede atribuirse a la formación de carbonatos de Ba estables. En el caso del RuBa a 300 °C, el rendimiento a metano está en torno a 250 μmol/g. Aunque estos resultados estén por encima de los alcanzados en nuestros experimentos, proporcionan una referencia para la optimización de nuestras propias formulaciones catalíticas. En particular, la influencia del dopante en la estabilidad térmica y en la formación de especies intermedias como los carbonatos parece ser un factor determinante en la eficiencia del proceso. Por tanto, resulta de interés considerar la incorporación controlada de dopantes alcalinotérreos en futuras formulaciones, así como ajustar las condiciones operativas para maximizar la productividad de CH₄ en el rango de temperatura más favorable.

6 Conclusiones

- La caracterización estructural mediante DRX confirmó la presencia de fases activas metálicas de Ru en el catalizador RuBa/CeO₂, así como la formación de especies de Ba como BaCO₃ y BaO, lo que sugiere una dispersión moderada del rutenio y una segregación parcial del bario, contribuyendo a la basicidad del sistema.
- Los perfiles de DTP-CO₂ y H₂-RTP revelaron que la incorporación de bario modifica la distribución y fuerza de los sitios básicos, generando centros básicos fuertes no presentes en los catalizadores sin dopar, y afecta a los procesos de reducción, con la aparición de picos adicionales asociados a especies mixtas y carbonatos. Esto podría influir positivamente en la capacidad de activación del CO₂.
- La caracterización estructural y microscópica de las nanopartículas magnéticas sintetizadas en el laboratorio confirmó la formación de una aleación FeCo encapsulada en una delgada capa de grafito, con morfología cuasi esférica y tamaño medio de 27 nm, lo que asegura estabilidad y buena dispersión. Las partículas mostraron una magnetización de saturación alta (226 emu/g) y baja coercitividad (44 Oe), características de materiales magnéticos blandos, lo que es muy positivo en nuestros ensayos.
- Las MNP de FeCo@C_{HT} mostraron una estabilidad superior. En el caso de Fe₃O₄, se evidenció una mayor dificultad para mantener temperaturas constantes. Por tanto, el encapsulamiento de las MNP tiene potencial de aportar una estabilidad operativa que mejore el comportamiento global del sistema en condiciones de reacción.
- En los ensayos de metanación, el catalizador RuBa/CeO₂ mostró mayor conversión de CO₂ que Ru/CeO₂, atribuido al aumento de basicidad por la presencia de bario. La calefacción por inducción magnética mejoró la

conversión de CO_2 respecto a la convencional, incluso a igual temperatura, lo que sugiere efectos sinérgicos entre el catalizador y el calentamiento inductivo, relacionados con el calentamiento localizado y fenómenos como la generación de *hot electrons*.

- En los ensayos de metanación, el sistema Ru/CeO_2 con calefacción convencional fue el más selectivo hacia metano, alcanzando un 100 % de selectividad. En los experimentos realizados con calefacción magnética, la selectividad hacia CH_4 alcanzada utilizando MNP encapsuladas fue del 85-90%. En cambio, con Fe_3O_4 se observa una disminución de selectividad a metano, lo cual podría estar asociado a fenómenos de desactivación y/o a la formación de CO debido a la presencia de distintas fases de hierro.
- En los ciclos de captura e hidrogenación se observó un mayor rendimiento en la formación de CH_4 utilizando calefacción por inducción magnética en comparación con la calefacción convencional. La producción máxima alcanzó los $66 \mu\text{mol/g}$ con inducción, vs un máximo de $44 \mu\text{mol/g}$ empleando calefacción convencional. Se evidenció una buena estabilidad del sistema catalítico en ambos modos de calentamiento, con variaciones mínimas entre ciclos.
- Como continuación de este trabajo, se plantea la optimización de las formulaciones catalíticas con la incorporación de otros dopantes alcalino térreos en los sistemas de Ru. También se evaluará el comportamiento de distintas nano partículas magnéticas en calefacción de inducción magnética con el objetivo de incrementar la eficiencia y mejorar la estabilidad, así como el uso de corrientes de alimentación más representativas de condiciones reales de operación.

1 ANEXOS

1.1 Termodinámica de la reacción de Sabatier

Cálculo de entropías, entalpías, energía libre de Gibbs y equilibrio para la reacción de metanación de CO₂

Para T=298.15K

$$\Delta H^0 = \Delta H_{f_{CH_4}} + 2 \times \Delta H_{f_{H_2O}} - \Delta H_{f_{CO_2}} - 4 \times \Delta H_{f_{H_2}}$$

$$\rightarrow -74,52 + 2(-241,81) - (-393,51) + 0 = -164,63 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_{CH_4} + 2 \times \Delta G_{H_2O} - \Delta G_{CO_2} - 4 \times \Delta G_{H_2}$$

$$\rightarrow -50,49 + 2(-228,59) - (-393,37) + 0 = -113,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = -0,17216 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = 7,08 \times 10^{-19} \quad \text{para } T = 298.15K$$

Para calcular las distintas entropías, entalpías y energías libres a otras temperaturas y estudiar el comportamiento de la reacción, se utilizan los calores específicos. La tabla obtenida es la Tabla 3 (Martín et al., n.d.)

Temperatura (K)	ΔH (kJ)	ΔS (kJ/K)	ΔG (kJ)	$\ln K_p$	K_p
298,15	-164,630	-0,172	-113,300	45,707	7,086E+19
373,15	-168,369	-0,183	-99,951	32,218	9,817E+13
423,15	-170,780	-0,189	-90,628	25,761	1,541E+11
473,15	-173,096	-0,195	-81,024	20,597	8,815E+08
523,15	-175,305	-0,199	-71,181	16,365	1,281E+07
573,15	-177,400	-0,203	-61,131	12,829	3,728E+05
623,15	-179,378	-0,206	-50,903	9,825	1,849E+04
673,15	-181,238	-0,209	-40,521	7,240	1,395E+03
723,15	-182,981	-0,212	-30,005	4,991	1,470E+02
773,15	-184,609	-0,214	-19,372	3,014	2,036E+01
823,15	-186,124	-0,216	-8,637	1,262	3,533E+00
873,15	-187,528	-0,217	2,187	-0,301	7,399E-01
923,15	-188,825	-0,219	13,088	-1,705	1,817E-01
973,15	-190,019	-0,220	24,057	-2,973	5,113E-02
1023,15	-191,113	-0,221	35,085	-4,125	1,617E-02
1073,15	-192,110	-0,222	46,164	-5,174	5,661E-03
1123,15	-193,016	-0,223	57,288	-6,135	2,166E-03
1173,15	-193,833	-0,224	68,450	-7,018	8,957E-04
1223,15	-194,566	-0,224	79,645	-7,832	3,969E-04
1273,15	-195,220	-0,225	90,869	-8,585	1,869E-04

Tabla 3 H, S y G según T.

Si representamos el logaritmo de K_p respecto de T observamos que el $\ln K_p = 0$ para $587\text{ }^{\circ}\text{C}$ lo cual significa que a $T \geq 587\text{ }^{\circ}\text{C}$ se favorece el reformado de metano, y que para $T \leq 587\text{ }^{\circ}\text{C}$ se favorece la metanación.

Para una evaluación precisa de la cinética catalítica, es imprescindible realizar los estudios experimentales en condiciones alejadas del equilibrio químico. De esta forma, la velocidad de reacción obtenida refleja la actividad intrínseca del catalizador, sin estar condicionada por las limitaciones impuestas por el equilibrio termodinámico.

Los cálculos termodinámicos indican que la reacción de metanación se favorece a presiones elevadas y temperaturas inferiores a $587\text{ }^{\circ}\text{C}$, estableciendo el rango óptimo para la operación. No obstante, dichos cálculos proporcionan únicamente valores de equilibrio, por lo que para la determinación de parámetros cinéticos fiables es necesario trabajar en condiciones fuera del equilibrio.

1.2 Calibración cromatográfica de reactivos y producto

Los gases de salida se analizaron en línea mediante un cromatógrafo de gases Agilent 8860 equipado con un detector de conductividad térmica (DCT), con columna HaySep Q y MolSieve 5A, utilizando helio como gas portador.

El DCT detecta los compuestos comparando la conductividad térmica del gas de muestra con la del gas portador puro. Cuando el gas de muestra fluye por el detector, modifica la temperatura de unos filamentos calentados eléctricamente. Estos cambios afectan a su resistencia eléctrica, generando una señal proporcional a la cantidad del compuesto presente. Esta señal se conoce como respuesta térmica (*thermal response*) (Scanlon & Willis, 1985)

Para cuantificar los compuestos, se realizó una calibración introduciendo diferentes concentraciones conocidas de CO_2 en un flujo de helio. Se registró el área de cada pico detectado y se representó frente a su concentración ($\mu\text{mol}/\text{min}$ en fase gas), obteniendo una recta cuya pendiente corresponde al **factor de respuesta (FR)**. Este procedimiento se ilustra en la Figura 27 para el caso del CO_2 .

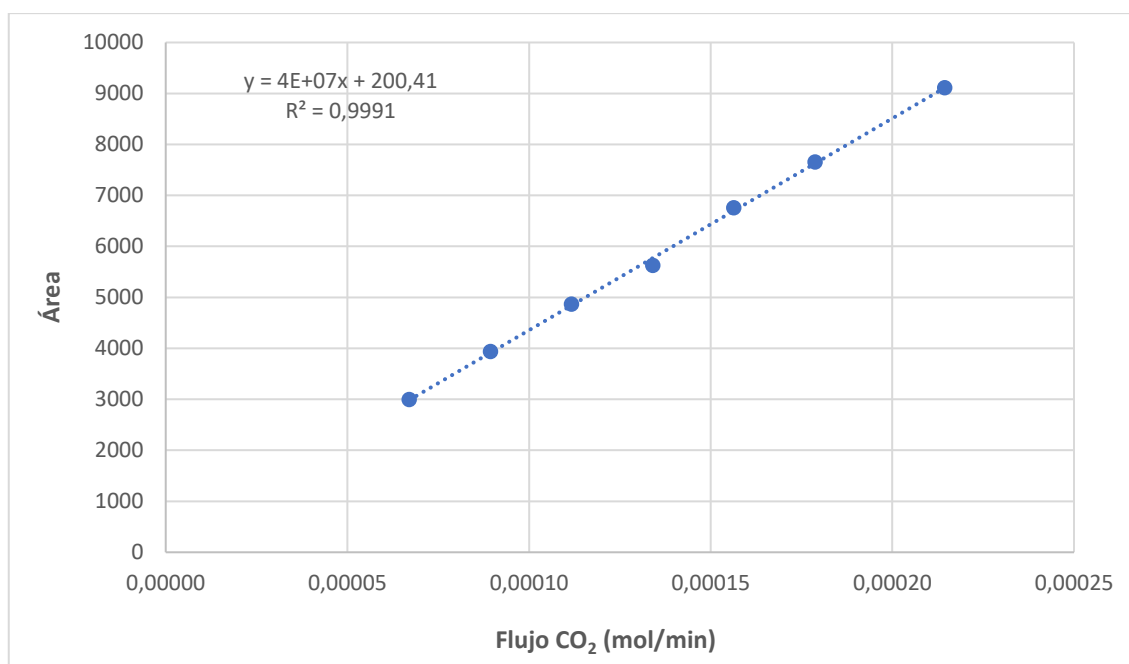


Figura 24 Recta Calibrado CO₂

Pendiente (área·mol⁻¹·min) 41555054,83

A partir del factor de respuesta del CO₂ (FR_CO₂), se calcularon los factores de respuesta del CO y CH₄ mediante la siguiente relación (Tabla 3):

$$F_{R\ CO} = F_{R\ CO_2} \frac{Respuesta_{CO}}{Respuesta_{CO_2}}$$

$$F_{R\ CH_4} = F_{R\ CO_2} \frac{Respuesta_{CH_4}}{Respuesta_{CO_2}}$$

Los valores obtenidos fueron:

	PM (g/mol)	Thermal Response	Factor respuesta (área·min·μmol ⁻¹)	Factor respuesta (área·min·μg ⁻¹)
CO ₂	44	48	41,55505483	0,944433064
CO	28	42	23,13861007	0,826378931
CH ₄	16	37,5	11,8054133	0,737838331

Tabla 4 Factores respuesta CO y CH₄

A partir de estos factores, se puede determinar el flujo molar de cada compuesto detectado a partir del área de su pico cromatográfico mediante la expresión:

$$(F_{out}) = \frac{\text{Área detector}}{FR} = \mu\text{mol}/\text{min}$$

Para el flujo entrante de CO₂, se calculó un valor medio a partir de las medidas obtenidas en modo bypass, una vez estabilizado el flujo. Así, se obtiene el siguiente flujo medio de entrada para cada reacción:

$$F_{CO_2,in} \frac{\text{media área bypass estables}}{FR} = \mu\text{mol}/\text{min}$$

1.3 Cálculo de saturación y coercitividad en curva de histéresis

Los valores de magnetización de saturación (Ms) y coercitividad (Hc) fueron determinados a partir de las curvas de histéresis obtenidas por VSM y procesadas mediante el software OriginPro 2024b.

Ms (emu/g): Se obtuvo como el valor máximo (positivo) de magnetización alcanzado en el régimen de saturación, cuando la curva tiende a estabilizarse en campos magnéticos altos ($H \rightarrow \pm 2,5$ T). En este caso, se extrajo del valor máximo de M en el eje Y.

Hc (Oe): Se determinó como el valor de campo magnético (H) necesario para que la magnetización sea cero ($M = 0$) durante el ciclo de descenso del campo. Este valor corresponde al cruce de la curva con el eje X ($M = 0$), y fue convertido de teslas (T) a oersteds (Oe) según la equivalencia:

$$1 \text{ T} = 10^4 \text{ Oe}$$

Los valores obtenidos fueron:

- **Fe₃O₄:** Ms = 82 emu/g, Hc = 97 Oe
- **FeCo@C_{HT}:** Ms = 226 emu/g, Hc = 44 Oe

La exportación de datos numéricos de magnetización y campo se realizó desde OriginPro, usando las columnas M(H) para cada muestra. El análisis se centró en el bucle de histéresis principal en el intervalo de $\pm 2,5$ T.

1.4 Imágenes

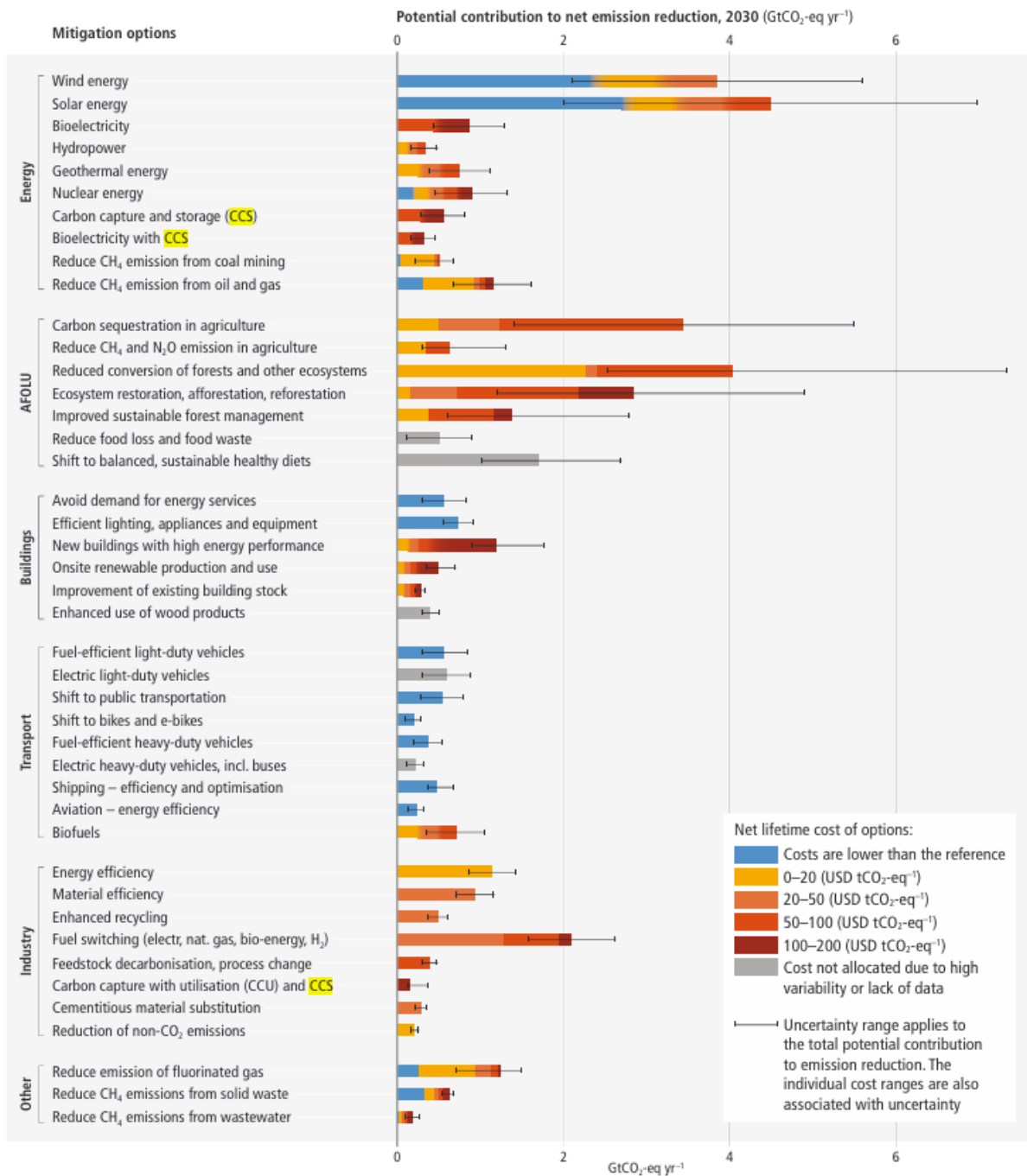


Figure SPM.7 | Overview of mitigation options and their estimated ranges of costs and potentials in 2030.

Figura 25 Potencial contribución reducción emisiones por área

2 Referencias

- Castrillón, M., Mayoral, A., Urtizberea, A., Marquina, C., Irusta, S., Meier, J. G., & Santamaría, J. (2013). Synthesis and magnetic behavior of ultra-small bimetallic FeCo/graphite nanoparticles. *Nanotechnology*, 24(50). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/50/505702>
- Chen, Z., Chen, J., & Li, Y. (2017). Metal-organic-framework-based catalysts for hydrogenation reactions. *Cuihua Xuebao Chinese Journal of Catalysis*, 38, 1108–1126. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62852-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62852-3)
- Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Yordanova, I., Shopska, M., & Kolev, H. (2014). Mechanochemical preparation and properties of nanodimensional perovskite materials. *Proceedings of the 8th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, INCOME 2014*, 916–920. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.916>
- Comisión Europea. (2025). *Ley Europea del Clima*. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-climate-law_es.
- Cored, J., García-Ortiz, A., Iborra, S., Climent, M. J., Liu, L., Chuang, C.-H., Chan, T.-S., Escudero, C., Concepción, P., & Corma, A. (2019). Hydrothermal synthesis of ruthenium nanoparticles with a metallic core and a ruthenium carbide shell for low temperature activation of CO₂ to methane. *Journal of the American Chemical Society*, 141(49). <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07088>
- Donphai, W., Kunthakudee, N., Munpollasri, S., Sangteantong, P., Tonlublao, S., Limphirat, W., Poo-Arporn, Y., Kiatphuengporn, S., & Chareonpanich, M. (2021). Application of magnetic field to CO hydrogenation using a confined-space catalyst: effect on reactant gas diffusivity and reactivity. *RSC Advances*, 11(7), 3990–3996. <https://doi.org/10.1039/d0ra09870a>
- Fakeeha, A. H., Kasim, S. O., Ibrahim, A. A., Abasaeed, A. E., & Al-Fatesh, A. S. (2019). Influence of nature support on methane and CO₂ conversion in a dry reforming reaction over nickel-supported catalysts. *Materials*, 12. <https://doi.org/10.3390/ma12111777>

- Fuss, S., & Johnsson, F. (2021). The BECCS Implementation Gap—A Swedish Case Study. *Frontiers in Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.553400>
- García-Bordejé, E., Dongil, A. B., Moral, J., Conesa, J. M., Guerrero-Ruiz, A., & Rodríguez-Ramos, I. (2023). Cyclic performance in CO₂ capture-methanation of bifunctional Ru with different base metals: Effect of the reactivity of CO_x ad-species. *Journal of CO₂ Utilization*, 68. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102370>
- García-Bordejé, E., Moral, J., Guerrero-Ruiz, A., & Rodríguez-Ramos, I. (2024). *Materiales de doble función soportados en alúmina para la captura de CO₂ de gases de chimenea o de la atmósfera y su conversión a metano*.
- Garza, D., Dargusch, P., & Wadley, D. (2023). A Technological Review of Direct Air Carbon Capture and Storage (DACCS): Global Standing and Potential Application in Australia. In *Energies* (Vol. 16). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en16104090>
- Gavira Vallejo, J. M., & Hernanz Gismero, A. (2011). *Técnicas fisicoquímicas en medio ambiente*. UNED.
- Ghosh, S., Gupta, S., Gregoire, M., Ourlin, T., Fazzini, P. F., Abi-Aad, E., Poupin, C., & Chaudret, B. (2023). Catalytic Sabatier Process under Thermally and Magnetically Induced Heating: A Comparative Case Study for Titania-Supported Nickel Catalyst. *Nanomaterials*, 13. <https://doi.org/10.3390/nano13091474>
- González-Huerta, R., González-Cruz, R., Citalán, S., & Montero-Ocampo, C. (2015). Development and Electrochemical Studies of Ruthenium Nanoparticles as Cathode in a PEMFC. *New Materials for Electrochemical Systems*, 8, 15–23.
- Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E. A., Fuss, S., Mac Dowell, N., Minx, J. C., Smith, P., & Williams, C. K. (2019). The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. In *Nature* (Vol. 575, pp. 87–97). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>
- Ignacio Martín Nieto. (2025). Tecnologías de generación y producción de hidrógeno. In *Apuntes Asignatura Hidrógeno como Vector Energético USAL*.

- IPCC. (2022). *Working Group III contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Mitigation of Climate Change* (P. Shukla & J. Skea, Eds.). www.ipcc.ch
- Köberle, A. C. (2019). The Value of BECCS in IAMs: a Review. In *Current Sustainable/Renewable Energy Reports* (Vol. 6, pp. 107–115). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s40518-019-00142-3>
- Kumar, E., Selvarajan, P., & Balasubramanian, K. (2010). Preparation and studies of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles by microwave-assisted solution method. *Science and Technology*, 2(4), 37–41. www.recent-science.com
- LabTE. (2013). *Técnicas de Caracterización Espectroscópicas*. Universidad Rey Juan Carlos. <https://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-termoquimico/tpd>
- Lach, D., Tomiczek, B., Siudyga, T., Kapkowski, M., Sitko, R., Klimontko, J., Golba, S., Dercz, G., Matus, K., Borek, W., & Polanski, J. (2023). Spatially Formed Tenacious Nickel-Supported Bimetallic Catalysts for CO₂ Methanation under Conventional and Induction Heating. *International Journal of Molecular Sciences*, 24. <https://doi.org/10.3390/ijms24054729>
- Lagüela, S. (2025a). *Apuntes de clase Tecnologías de Captura y Uso de CO₂, Tema: Métodos físicos y químicos de captura de CO₂*. Universidad de Salamanca.
- Lagüela, S. (2025b). *Apuntes de clase Tecnologías de Captura y Uso de CO₂. Tema Introducción a la captura y uso del CO₂*.
- Lee, S. J., Jung, J., Kim, M. A., Kim, Y. R., & Park, J. K. (2012). Synthesis of highly stable graphite-encapsulated metal (Fe, Co, and Ni) nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 47(23), 8112–8117. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6706-6>
- Li, M., Yan, W., Liu, M., & Liu, C. J. (2024). Improved Activity of Ru/CeO₂ Catalyst for CO₂ Methanation by Enhanced Electronic Metal-Support Interaction. *Energy and Fuels*, 39(1). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04980>
- Li, W., Wang, S., & Li, J. (2019). Highly Effective Ru/BaCeO₃ Catalysts on Supports with Strong Basic Sites for Ammonia Synthesis. *Chem Asian*, 14(16), 2815–2821. <https://doi.org/10.1002/asia.201900618>

- Lu, B., Fan, Y., Zhi, X., Han, Z., Wu, F., Li, X., Luo, C., & Zhang, L. (2024). Material design and prospect of dual-functional materials for integrated carbon dioxide capture and conversion. *Carbon Capture Science and Technology*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100207>
- Ma, Y., Liu, J., Chu, M., Yue, J., Cui, Y., & Xu, G. (2022). Enhanced Low-Temperature Activity of CO₂ Methanation Over Ni/CeO₂ Catalyst. *Catalysis Letters*, 152, 872–882. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03677-7>
- Martín Burillo, L. (2010). *La reacción de metanación* [Proyecto Fin Carrera]. Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
- Metals Daily. (2025, June 27). *PGM prices*. <https://www.metalsdaily.com/>
- Metz, B., & Davidson, O. (2005). *Informe especial del IPCC La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono Resumen para responsables de políticas Resumen técnico*. <http://www.ipcc.ch/meet/session20/fi>
- MITECO. (2025). *Hidrocarburos y nuevos combustibles: Hidrógeno*. Gobierno de España. <https://www.miteco.gob.es/es/energia/hidrocarburos-nuevos-combustibles/hidrogeno.html>
- NASA. (2025). *Temperatura global | Signos vitales – Climate Change: Vital Signs of the Planet*. <https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/temperatura-global/?Intent=111>.
- Nguyen, T. H., Kim, H. B., & Park, E. D. (2022). CO and CO₂ Methanation over CeO₂-Supported Cobalt Catalysts. *Catalysts*, 12. <https://doi.org/10.3390/catal12020212>
- Omodolor, I. S., Otor, H. O., Andonegui, J. A., Allen, B. J., & Alba-Rubio, A. C. (2020). Dual-Function Materials for CO₂ Capture and Conversion: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(40), 17612–17631. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02218>
- Orege, J. I., Wei, J., Ge, Q., & Sun, J. (2023). Spinel-structured nanocatalysts: New opportunities for CO₂ hydrogenation to value-added chemicals. *Nano Today*, 51. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101914>
- Panagiotopoulou, P., & Verykios, X. E. (2020). Metal-support interactions of Ru-based catalysts under conditions of CO and CO₂ hydrogenation. In *Catalysis* (Vol. 32, pp. 1–23). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788019477-00001>

- Ruiz García Tutor, A. (2018). *Sistemas Power to Gas: contribución a la implementación de fuentes de energía renovables* [Proyecto Fin Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla]. <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/5874/fichero/PFC-5874-RUIZ.pdf>
- Sakpal, T. (2019). *Structure sensitivity in CO₂ methanation over CeO₂ supported metal catalysts* [University of Twente]. <https://doi.org/10.3990/1.9789036547819>
- Scanlon, J. T., & Willis, D. E. (1985). Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. *Journal of Chromatographic Science*, 23. <https://doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333>
- Silva, P. P., & Guerra, W. (2012). *Rutenio*. Química Nova Na Escola. http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/08-EQ-07-11.pdf
- Tang, H., Qiu, T., Wang, X., Zhang, C., & Zhang, Z. (2024). A Brief Review of Recent Theoretical Advances in Fe-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation. *Molecules*, 29. <https://doi.org/10.3390/molecules29061194>
- Wang, W., Tuci, G., Duong-Viet, C., Liu, Y., Rossin, A., Luconi, L., Nhut, J. M., Nguyen-Dinh, L., Pham-Huu, C., & Giambastiani, G. (2019). Induction Heating: An Enabling Technology for the Heat Management in Catalytic Processes. *ACS Catalysis*, 9, 7921–7935. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02471>
- Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 36, pp. 307–326). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>
- Zhai, V., Portner, H., & Roberts, D. (2022). Summary for Policymakers. In *Global Warming of 1.5°C* (pp. 1–24). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157940.001>
- Zhu, H., Yang, D., & Zhu, L. (2007). Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe₃O₄) thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201, 5870–5874. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.037>

