



**Hidrotalcitas con níquel nanoparticulado como absorbente de CO₂ útil para la
producción de gas natural sintético**

Maria Paulina Parra Rivera

Proyecto de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniera Química

Asesor

Luis Alberto Ríos, PhD Ciencias Químicas

Co-Asesor

James Alberto Marín Gómez, Ingeniero Químico

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Química

Medellín

2022

Cita	Parra Rivera [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] M.P. Parra Rivera, “Hidrotalcitas con níquel nano particulado como absorbente de CO ₂ útil para la producción de gas natural sintético”, Proyecto de Investigación, Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, 2022.



Procesos Químicos Industriales (PQI)



Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Lina María Gonzales Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi mamá Luz Rivera Ciro, a mi abuela Ana Beiba Ciro, a mis tíos Diana Rivera Ciro y Víctor Rivera Ciro y a quienes siempre me han apoyado en este proceso y es a quienes debo toda mi formación académica y personal, gracias por las palabras de aliento y ayudarme a alcanzar mis metas. De igual manera, agradezco a mi papá Hamber Parra Ortiz, por su apoyo y consejos en los momentos que lo he necesitado. Y a todos los miembros de mi familia, quienes han aportado en mi formación y me han ayudado a ser una mujer íntegra.

A mi co-asesor James Alberto Marín por orientarme en la ejecución del proyecto, por la paciencia y confianza brindada y por los aprendizajes que me deja. De igual manera, a mi tutor Luis Alberto Ríos, gracias por darme la oportunidad y la orientación para desarrollar este proyecto de investigación en el grupo Procesos Químicos Industriales.

A mis compañeros Juan Camilo Aguilar, Nicolas Ruiz y Maria Fernanda Tuberquia, por aportar en mi vida académica y brindarme su amistad.

Por último, al Programa Colombia Científica como fuente de financiación, contrato No. FP44842-218-2018.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	5
Objetivo general:.....	5
Objetivos específicos:	5
MARCO TEÓRICO.....	6
ANTECEDENTES.....	12
METODOLOGÍA	14
Síntesis de los catalizadores de Ni en hidrotalcitas de Mg/Al 50 y 75%.	14
Caracterización del catalizador.	16
Acondicionamiento del catalizador para la reacción.....	16
Determinación de absorción de CO ₂	17
Proceso de reacción.....	18
RESULTADOS.....	19
Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)	19
Área superficial BET.....	19
Difracción de rayos X (XRD)	22
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	25
Temperatura programada de desorción de CO ₂ . (TPD-CO ₂)	27
Temperatura programada de reducción. (H ₂ -TPR)	29
Absorción de CO ₂ y producción de CH ₄ de hidrotalcitas.....	32
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	37
BIBLIOLGRAFÍA	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales posibles reacciones involucradas en la metanación de óxidos de carbono. (Gao et al., 2015)	6
Tabla 2. Cantidades necesarias de los precursores para producir 5 gramos de catalizador. 14	
Tabla 3. Diseño experimental para las hidrotalcitas.....	17
Tabla 4. Contenido de metales obtenido en hidrotalcitas.....	19
Tabla 5. Propiedades textuales obtenidas por área BET.	21
Tabla 6. Parámetros "a" y "c" calculados y tamaño de cristal de Ni.....	24
Tabla 7. Resultados CO ₂ -TPD y H ₂ -TPR de catalizador HT-75 y HT-50.	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Montaje experimental de síntesis de hidrotalcitas.	15
Figura 2. Hidrotalcitas sintetizadas HT-50 Y HT-75.	15
Figura 3. Calcinación reductiva de hidrotalcitas. (a) Hidrotalcita fresca, (b) Hidrotalcita reducida	17
Figura 4. Montaje reacción de metanación con hidrotalcitas.	18
Figura 5. Isotermas de adsorción de nitrógeno para HT-0 con calcinación reductiva.	20
Figura 6. Isotermas de adsorción de nitrógeno para HT-50 con calcinación reductiva.	21
Figura 7. Isotermas de adsorción de nitrógeno para HT-75 con calcinación reductiva.	21
Figura 8. Patrones XRD de hidrotalcitas frescas.	22
Figura 9. Patrones XRD de hidrotalcitas con calcinación reductiva.	22
Figura 10. Micrografía SEM HT-50.	25
Figura 11. Dispersión de metales en HT-50.	26
Figura 12. Micrografía SEM HT-75.	26
Figura 13. Dispersión de metales en HT-75.	27
Figura 14. Perfiles CO ₂ -TPD de hidrotalcitas reducidas.	29
Figura 15. Perfiles H ₂ -TPR de hidrotalcitas.	31
Figura 16. Absorción de CO ₂ de hidrotalcitas.	34
Figura 17. Producción de CH ₄ de hidrotalcitas.	36

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

GN	Gas natural
GNS	Gas natural sintético
CCS	Captura y almacenamiento de carbono
DFM	Materiales de doble función
CO ₂	Dióxido de carbono
CH ₄	Metano
Ni	Níquel
Mg	Magnesio
Ru	Rutenio
HT-75	Hidrotalcita con relación molar Ni/Mg 75
HT-50	Hidrotalcita con relación molar Ni/Mg 50
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
BET	Área superficial BET
XRD	Difracción de rayos X
TPD-CO ₂	Temperatura programada de desorción de CO ₂
TPR-H ₂	Temperatura programada de reducción

RESUMEN

El cambio climático generado por el calentamiento global ha impulsado la necesidad de implementar procesos energéticos que permitan reducir el uso de combustibles fósiles y las emisiones de los gases responsables del efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2). La reacción de metanación, consiste en la conversión de CO_2 que junto con el hidrogeno (H_2) produce metano (CH_4), principal componente del gas natural (GN), constituyéndose en una ruta alterna para la producción de gas natural sintético (GNS). Con la finalidad de mejorar la tecnología en el proceso de metanación, se han investigado diferentes catalizadores con el objetivo de aumentar el rendimiento de la reacción e implementarla a nivel industrial. Se propone el uso de materiales de doble función (DFM) como catalizador en la reacción de metanación, los cuales tienen la ventaja frente a los catalizadores comerciales de absorber selectivamente el CO_2 para ser transformado en GNS, con lo cual, hay una disminución del requerimiento de energía debido a la eliminación de la etapa de captura del CO_2 para su posterior transformación. En este trabajo se sintetizaron dos catalizadores de níquel tipo hidrotalcitas, con relaciones molares de Ni/Mg de 50 y 75 (HT-50 y HT-75, respectivamente), mediante el método de co-precipitación a pH constante. Las hidrotalcitas se caracterizaron física y químicamente con las técnicas de ICP, área BET, SEM, XRD, CO_2 -TPD y H_2 -TPR. Además, estos catalizadores fueron evaluados puros y con mezclas al 50% con una hidrotalcita comercial (Pural-MG70), se estudió la absorción de CO_2 y producción de CH_4 como DFM a tres temperaturas ($\leq 320^\circ\text{C}$). El catalizador que presentó mayor absorción de CO_2 y actividad catalítica fue la hidrotalcita HT-75, arrojando valores de 1.95 mol CO_2/kg catalizador para la absorción de CO_2 y 1.26 mol CH_4/kg catalizador para la producción de CH_4 a 300°C . Este catalizador presentó mayor capacidad de absorción de CO_2 y mayor producción de CH_4 en comparación a otros catalizadores reportados con rutenio. Estas propiedades se deben a las interacciones metal-soporte, la alta alcalinidad y la buena dispersión del metal obtenidas en este catalizador, lo cual permite una actividad catalítica a bajas temperaturas ($\leq 320^\circ\text{C}$), pocas veces reportado en los DFM.

Palabras clave: *metanación, gas natural sintético, DFM, hidrotalcitas, níquel.*

ABSTRACT

The climate change caused by global warming has promoted the need to implement energetic processes to reduce the use of fossil fuels and emissions of gases responsible for the greenhouse effect, such as carbon dioxide (CO₂). The methanation reaction consists of the conversion of CO₂ that together with hydrogen (H₂) produces methane (CH₄), the main component of natural gas (NG), constituting an alternative route for the production of synthetic natural gas (SNG). In order to improve the technology in the methanation process, different catalysts have been investigated with the objective of increasing the performance of the reaction and implementing it at industrial level. The use of dual function materials (DFM) as a catalyst in the methanation reaction is proposed, which have the advantage over commercial catalysts of selectively absorbing CO₂ to be transformed into SNG, with which, there is a decrease in the energy requirement due to the elimination of the CO₂ capture stage for its subsequent transformation. In this work, two hydrotalcite-type nickel catalysts, with Ni/Mg molar ratios of 50 and 75 (HT-50 and HT-75, respectively), were synthesized by the co-precipitation method at constant pH. The hydrotalcites were physically and chemically characterized by ICP, BET area, SEM, XRD, CO₂-TPD and H₂-TPR techniques. In addition, these catalysts were evaluated pure and with 50% mixtures with a commercial hydrotalcite (Pural-MG70), CO₂ adsorption and CH₄ production as DFM were studied at three temperatures ($\leq 320^{\circ}\text{C}$). The catalyst that presented the highest CO₂ absorption and catalytic activity was hydrotalcite HT-75, yielding values of 1.95 mol CO₂/kg catalyst for CO₂ absorption and 1.26 mol CH₄/kg catalyst for CH₄ production at 300°C. This catalyst presented higher CO₂ absorption capacity and higher CH₄ production compared to other catalysts reported with ruthenium. These properties are due to the metal-support interactions, high alkalinity and good metal dispersion obtained in this catalyst, which allows catalytic activity at low temperatures ($\leq 320^{\circ}\text{C}$), rarely reported in DFMs.

Keywords: *methanation, synthetic natural gas, DFM, hydrotalcites, nickel.*

INTRODUCCIÓN

La demanda de energía se ha incrementado exponencialmente debido al aumento de la población y al crecimiento económico. Esta demanda energética, generalmente se satisface mediante la quema de combustibles fósiles, produciendo gases de efectos invernadero, dentro de ellos el dióxido de carbono (CO_2). El aumento de la concentración de este gas en la atmósfera, contribuye al cambio climático y al efecto invernadero [1]. Para el periodo 2018-2019 se alcanzó un máximo histórico en cuanto a las emisiones de CO_2 generadas con un valor de 33,1 Gt según reporta Jeo et al. [2]. Por tanto, la reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera es una necesidad urgente, y aunque se han propuesto diversas técnicas físicas y químicas para la captación del CO_2 , como la fijación en carbonatos, el almacenamiento geológico u oceánico, su aplicación práctica inmediata presenta inconvenientes en cuanto a factores de seguridad, eficiencia y viabilidad técnica y económica [3].

La demanda energética mundial se satisface, principalmente, con la combustión de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. Entre ellos, el gas natural contribuye el 24% de la producción mundial de energía y tiene la tendencia de crecimiento más rápido de alrededor del 1,4% anual [4]. Por consiguiente, la aplicación de fuentes renovables para la producción de energía constituye una alternativa para la reducción de emisiones de CO_2 .

Recientemente, la atención se centra en el concepto de captura y utilización de carbono (CCU). Este concepto se centra en la captura de dióxido de carbono y posteriormente convertirlo en productos valiosos. Entre las reacciones catalíticas del CO_2 , la reacción de metanación, es una técnica adecuada para la fijación del CO_2 a gran escala, esta técnica puede utilizarse para convertir el CO_2 en gas natural sintético (GNS) que puede reciclarse para su uso como combustible o producto químico [5]. El proceso de comercialización de la metanación de CO_2 , es un proceso viable si el CO_2 y el H_2 se generan a partir de residuos y de energías renovables. Muchos procesos industriales, sobre todo la generación de energía, la fabricación de cemento, las refinerías y la siderurgia, producen intrínsecamente CO_2 y pueden ser equipados con tecnologías para la captura de este Gas de Efecto invernadero [3].

Por lo anterior, la metanación de CO₂ es un proceso prometedor desde el punto de vista del desarrollo energético sostenible, como un camino para la utilización de CO₂, el almacenamiento de energía química y la producción de gas natural sintético, lo que ha sido confirmado por un número creciente de instalaciones en todo el mundo [6].

Sin embargo, las deficiencias de las tecnologías de captura de CO₂ existentes, tales como la falta de infraestructura para transportar el CO₂ capturado y las incertidumbres con respecto a los esquemas de almacenamiento constituyen las principales motivaciones detrás del desarrollo de materiales de doble función (DFM) [7]. Con la finalidad de mejorar la tecnología en el proceso de metanación se ha estudiado los DFM, los cuales son materiales novedosos para la captura de CO₂ y para el proceso de metanación y proponen mejorar la captura de CO₂ y la conversión catalítica a metano (CH₄) [4]. Así mismo, eliminan los requisitos de energía, la corrosión y los problemas de transporte asociados con la tecnología convencional de captura y almacenamiento de carbono (CCS) [8].

De acuerdo con las problemáticas medioambientales mencionadas y los requerimientos de energía, se evidencia la importancia de aplicar nuevas tecnologías que permitan la disminución de emisiones de CO₂, tal como el proceso de metanación con materiales de doble función en la producción de GNS, la cual, es una tecnología prometedora debido a la mejora en la captación de CO₂ y en el rendimiento de la reacción.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto de investigación se desarrollan DFM a partir de hidrotalcitas de níquel con diferentes relaciones de Ni/Mg por el método de coprecipitación, los cuales son caracterizados y evaluados a diferentes condiciones en la reacción de metanación del CO₂ capturado, donde se analiza la actividad catalítica en la reacción y la capacidad de absorción de CO₂ de los DMF obtenidos.

OBJETIVOS

- **Objetivo general:**

Evaluar catalizadores de Níquel con diferentes relaciones de metales divalentes con propiedades DFM en la producción de Gas Natural Sintético.

- **Objetivos específicos:**

- Sintetizar hidrotalcitas cristalinas Ni-Mg-Al variando la relación Ni/Mg y determinar las propiedades químicas y texturales de estas.
- Determinar la absorción de CO₂ en hidrotalcitas con relaciones molares Ni/Mg de 50% y 75% y mezclas con hidrotalcita comercial.
- Evaluar la generación de metano con el CO₂ capturado en los sistemas catalíticos desarrollados y sus mezclas.

MARCO TEÓRICO

La investigación de los procesos de metanación catalítica se centra en dos opciones, la metanación de monóxido de carbono (CO) y la de CO₂. En la reacción de metanación, el CO o el CO₂ reaccionan con hidrogeno (H₂) para producir CH₄ y agua, esta reacción se denomina reacción de Sabatier y podría aplicarse en la industria, siempre que el hidrógeno se genere a partir de fuentes renovables [1].

La metanación catalítica se realiza a temperaturas superiores de 250 °C, principalmente en reactores de lecho fijo. El proceso general es altamente exotérmico, lo que requiere una eliminación eficiente del calor para facilitar la producción de CH₄. ($\Delta H_{r0} = -164,9$ kJ/mol) [9]. Lo anterior, determina el tipo de reactor a utilizar para prevenir la generación de puntos calientes y el rango de temperaturas de trabajo (que oscila entre 250-400 °C) [10].

La reacción de metanación actualmente es de gran estudio debido a la aplicación que tiene en la producción de GNS y en el impacto que puede generar en la reducción de las emisiones de CO₂. Durante la reacción de metanación, pueden ocurrir algunas reacciones secundarias que afectan la pureza del producto GNS. La tabla 1, muestra las posibles reacciones involucradas en el proceso de metanación.[11]

Tabla 1. Posibles reacciones involucradas en la metanación de óxidos de carbono.

Reacción No	Formula de reacción	ΔH_{298K} (kJ/mol)	ΔG_{298K} (kJ/mol)
R1	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206.1	-141.8
R2	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165.0	-113.2
R3	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247.3	-170.4
R4	$2CO \rightarrow C + CO_2$	-172.4	-119.7
R5	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41.2	-28.6
R6	$2H_2 + C \rightarrow CH_4$	74.8	-50.7
R7	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$	-131.3	-91.1
R8	$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O$	-90.1	-62.5

Aparte de las reacciones normales de metanación (R1 y R2), la reacción de metanación del CO también puede ocurrir con una relación H_2/CO más baja (R3). La reacción de desproporción del CO (R4), también conocida como reacción de Boudouard, es de gran importancia, ya que el carbono en la superficie del catalizador se considera un intermediario necesario durante la reacción de metanación. Además, el agua juega un papel importante a través de la reacción de cambio de gas a agua (R5), que modificaría la superficie y la química catalítica de los catalizadores de metanación. Entre estas reacciones, debe notarse que R1, R2 y R4 pueden considerarse como tres reacciones independientes. Las otras reacciones se pueden describir como una combinación lineal de estas tres reacciones [11].

El mecanismo de reacción de la metanación del CO_2 se ha investigado intensamente, aunque la metanación del CO_2 es una reacción simple, es probable que durante este proceso se produzcan muchos productos e intermedios, como metanol, monóxido de carbono, ácido fórmico y metano. Se encontró que la metanación del CO_2 procedía a través de la disociación a $CO_{(adsorbido)}$, que posteriormente participa en la reacción de metanación. Se concluyó que la disociación de $CO_{(adsorbido)}$, podría proceder a través de un camino asistido por hidrógeno [12].

Aunque las reacciones de metanación son termodinámicamente favorables, se necesita un catalizador para obtener una tasa apropiada. Los catalizadores de metanación deben ser estables a altas temperaturas y también activos a bajas temperaturas para iniciar la reacción en el proceso de producción de GNS [11].

Se han investigado exhaustivamente varios catalizadores soportados en la metanación de CO_2 , incluidos metales nobles (Ru, Rh, Pd) y metales no nobles (Ni, Co). Ambos grupos muestran una actividad catalítica comparable, pero la principal ventaja de este último es el menor costo y la alta oferta [13]. Se conoce que el orden de las actividades catalíticas es $Ru > Rh > Ni > Pt > Pd$ en un soporte de SiO_2 , $Ru > Rh > Ni > Pd > Pt$ en un soporte de MgO y $Rh > Ni > Pt > Ir > Ru > Co$ sobre un soporte de Al_2O_3 [14]. Además, los catalizadores de níquel se consideran los materiales más prometedores debido a la buena disponibilidad de níquel [13].

Se destaca que el Ru, Fe, Ni y Co son los metales más activos mientras que Pd e Ir son los más selectivos. Excluyendo el Ru por su alto costo, el níquel se prefiere frente al Fe

y el Co, debido a que presenta un rendimiento de metano significativamente mayor. De esta manera, el níquel es el catalizador más estudiado para la metanación de CO₂, ya que tiene una buena actividad y selectividad y también es relativamente de bajo costo [15].

Las actividades catalíticas de los catalizadores a base de Ni suelen estar relacionadas con la naturaleza esencial de los soportes del catalizador y los métodos de preparación [16]. El método de preparación puede afectar significativamente la interacción entre Ni y soporte, y la dispersión del Ni. Jeon et al. [17] estudiaron la preparación de catalizadores de Ni usando varios métodos (impregnación secuencial, co-impregnación y coprecipitación) para el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono. El catalizador preparado por el método de co-precipitación logró una mayor actividad y estabilidad en comparación con el catalizador impregnado con la misma composición debido a la alta dispersión de Ni, el área superficial alta y el tamaño pequeño de los cristallitos de Ni. La mejora de la dispersión del Ni favorece el rendimiento catalítico porque la dispersión del metal activo está directamente relacionada con el número de sitios activos en la superficie del catalizador.

Por otro lado, se comprobó que la carga de níquel en el soporte afectaba tanto a la interacción del níquel con el soporte como a la dispersión del níquel en el soporte (tamaño de las partículas de Ni), lo que afectaba además al comportamiento catalítico durante la metanación. La comprensión de la relación dispersión-actividad permite preparar catalizadores de Ni activos, selectivos y estables [3]. Los catalizadores de metanación a base de níquel no requieren ninguna activación separada además de la reducción. La reducción suele tener lugar a una atmósfera con hidrógeno y a temperaturas que oscilan entre 300 y 600 °C [10].

Es importante señalar que, para los catalizadores a base de níquel, las temperaturas de funcionamiento deben mantenerse por debajo de los 550 °C para evitar la desactivación del catalizador [9]. Con el aumento de la temperatura, las partículas metálicas en la superficie del soporte tienden a sinterizarse o cubrirse con coque. Para evitar la sinterización y la formación de coque, es posible modificar el material con un promotor estructural o textural. Las modificaciones texturales incluyen dopar el soporte con CeO₂, SiO₂, ZrO₂, etc., mejorando así la estabilidad térmica, la dispersión del metal y proporcionando una fuerte unión metal-soporte. La mayoría de los promotores texturales estudiados para los

catalizadores de níquel son Fe, Mn y Co [6]. La desactivación también puede limitarse controlando las partículas de metal Ni para que sean inferiores a 9 nm y una distribución de tamaño de partícula estrecha para mejorar las interacciones metal-soporte [18].

En general, se conoce que el CO₂ se adsorbe y se activa en la superficie del catalizador, luego el átomo de hidrógeno disociado ataca al CO₂ activado para generar el producto CH₄ durante la reacción de metanación. Basándose en el mecanismo de reacción, el soporte del catalizador debe proporcionar sitios básicos apropiados y una superficie suficiente para lograr una alta dispersión del metal, así como una adsorción y conversión efectiva del CO₂. En otras palabras, las interacciones metal-soporte tienen una influencia significativa en el rendimiento catalítico, lo que es esencial para el diseño racional y la implementación de un catalizador de metanación eficiente a baja temperatura. De acuerdo con la literatura reportada, el níquel presenta buena dispersión en diferentes soportes, dando lugar a altos rendimientos en la reacción [19].

Las hidrotalcitas son precursores prometedores para los procesos catalíticos, las cuales están compuestas por un hidróxido doble en capas de metales bivalentes y trivalentes, con agua y aniones presentes entre las capas similares a la brucita [6]. Los hidróxidos dobles laminares (LDH), o compuestos similares a la hidrotalcita (HTLC), tienen una estructura que se puede derivar de la forma de brucita de Mg(OH)₂, donde cada ion Mg²⁺ está rodeado octaédricamente por seis iones OH⁻. La estructura tipo hidrotalcita (HT) se obtiene cuando se reemplazan algunos iones Mg²⁺, u otros cationes divalentes, por cationes trivalentes, con radio atómico (r) similar al Mg²⁺ (r = 0.65 Å). Esta sustitución crea una carga positiva en la capa de hidróxido, que se compensa con los aniones de la capa intermedia y las moléculas de agua. Por este motivo, también se les conoce como arcillas aniónicas. La fórmula general de los LDH es [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]Aⁿ⁻_{x/n}, mH₂O, donde M²⁺ y M³⁺, respectivamente, representan cationes divalentes y trivalentes. Aⁿ⁻ es un anión de capa intermedia intercambiable, mientras que x es la densidad de carga de la capa que es igual a la relación molar de M²⁺/(M²⁺+M³⁺) [20].

Las hidrotalcitas han ganado cada vez más atención como precursores de catalizadores para la metanación de CO₂, ya que es posible obtener catalizadores que exhiban

una gran superficie metálica, partículas metálicas de pequeño tamaño, excelente estabilidad térmica y distribución uniforme de los sitios activos [21].

A temperaturas superiores de 400°C, las hidrotalcitas sufren descomposición térmica, lo que conduce a la formación de óxidos de tipo espinela o periclusa, dependiendo de la temperatura de calcinación elegida [22]. Tanto los óxidos de espinela como los de tipo periclusa muestran una alta resistencia térmica y mecánica junto con una buena estabilidad hidrotermal, lo cual es importante en las reacciones exotérmicas, donde se da la formación de puntos calientes. La reducción de los óxidos de espinela que contienen níquel y de tipo periclusa conduce a la formación de nanocristalitos de Ni estables en una matriz oxídica que, en primer lugar, inhibe la formación de coque y en segundo lugar, suprime la sinterización debido a la fuerte interacción entre el soporte y el metal. La baja acidez y la presencia de promotores básicos de Lewis en la matriz también reducen la formación de coque, aumentan la adsorción de CO₂ y favorecen la gasificación del coque con CO₂ [6]. En consecuencia, los materiales derivados de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al co-precipitados se han investigado como catalizadores para la metanación de CO₂ [13].

Se destaca que los catalizadores derivados de hidrotalcita tienen mejores propiedades básicas que los óxidos como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, los cuales se usaban habitualmente como soportes metálicos y para una mayor capacidad de adsorción de CO₂. Mientras tanto, la hidrotalcita podría convertirse en óxidos mixtos con áreas superficiales específicas altas, excelente reducibilidad y propiedades básicas ajustables a través de un proceso de calcinación simple [23].

La introducción de varios metales alcalinos en los precursores de LDH puede adaptar los sitios ácido-base y la reducibilidad. Los materiales derivados de las hidrotalcitas son eficientes en varios campos catalíticos, como el reformado de vapor de etanol, la síntesis de éter dimetílico, el reformado de dióxido de carbono de metano, la metanación de CO₂, etc. Por lo tanto, se trata de un enfoque prometedor modificar las especies metálicas y las proporciones de los materiales derivados de la hidrotalcita para obtener una mayor dispersión de Ni, sitios básicos adecuados y reducibilidad, lo cual es crucial para la propiedad catalítica de la metanación de CO₂ [19].

La literatura publicada recientemente reveló que los catalizadores de níquel soportados por hidrotalcitas tienen una alta actividad hacia la metanación de CO₂. Las hidrotalcitas son minerales naturales que tienen una estructura cristalina en capas que proporciona una alta capacidad de adsorción de CO₂. Cuando el soporte de hidrotalcita se promueve con níquel, la combinación de alta capacidad de adsorción de CO₂ y alta dispersión de sitios de níquel conducen a una mayor actividad de metanación de CO₂ en comparación con los catalizadores tradicionales de Ni/alúmina impregnados [24]. Abate et al. [25] y He et al. [16] informaron que los catalizadores de Ni-Al/hidrotalcita podrían contener un contenido mucho mayor de nanopartículas de Ni altamente dispersas con especies de Ni más reducibles que el catalizador convencional de Ni/ γ -Al₂O₃.

Por otro lado, actualmente se desarrollan investigaciones sobre los materiales de doble función (DFM), los cuales están compuestos por una fase adsorbente de CO₂ alcalina o alcalinotérrea y un catalizador soportado. Capturan selectivamente el CO₂ el cual es llevado a la reacción de metanación utilizando H₂ renovable [4]. Los DFM presentan dos capacidades clave: (i) basicidad para permitir la adsorción de CO₂ y (ii) sitios catalíticos redox para llevar a cabo la hidrogenación de CO₂ [26]. Esta combinación de captura y utilización de CO₂ elimina el paso de desorción de CO₂, que consume mucha energía, asociado a los sistemas convencionales de captura de CO₂, además de evitar el problema de transportar el CO₂ concentrado a otro lugar para su almacenamiento o utilización [7]. Cabe señalar que, los DFM han demostrado tener una excelente captura de dióxido de carbono a 320°C, que es una temperatura termodinámica y cinéticamente favorable para la producción de gas natural sintético utilizando catalizadores [27].

Los procesos basados en DFM se pueden realizar de forma isotérmica; la naturaleza exotérmica de la reacción de metanación suministra la energía necesaria para la desorción de CO₂ de los sitios de adsorción [26]. Por lo tanto, cuando el DFM se satura con CO₂ y se expone al H₂, se produce el proceso donde el CO₂ quimisorbido se conduce a los sitios catalíticos para la metanación. De este modo, el DFM se regenera al final de cada ciclo [8]. Teniendo en cuenta lo anterior, la combinación de los procesos de captura de CO₂ y metanación del CO₂ utilizando DFM, se ha investigado para mejorar la captura de CO₂ y la conversión catalítica a CH₄ [4].

ANTECEDENTES

Proaño et al. [4] presentan un estudio DRIFTS *in situ* de la adsorción y metanación de CO₂ a 320°C sobre el DFM prerreducido de 5%Ru/Al₂O₃ y 5%Ru-6,1% "Na₂O"/Al₂O₃. Después de la reducción previa, se estudió el proceso de captura y metanación en dos pasos mediante DRIFTS. Los resultados mostraron que DFM tiene múltiples sitios de adsorción de CO₂, para el DFM de 5%Ru/Al₂O₃, el CO₂ se adsorbe sobre grupos Al₂O₃OH y sobre sitios activos de Ru, mientras que para el DFM de 5%Ru-6,1% "Na₂O"/Al₂O₃ también hay adsorción de CO₂ debido a la formación de carbonatos bidentados sobre la superficie del adsorbente. En el paso de la metanación las especies de carbonatos bidentados adsorbidos se derraman fácilmente sobre los sitios activos de Ru para formar CH₄, con especies de formiato como intermedios de reacción. La capacidad mejorada de metanación para el DFM de 5%Ru-6,1% "Na₂O"/Al₂O, con un valor de 1,05 CH₄ mol/kg DFM, se atribuye a su mayor capacidad de absorción de CO₂ durante el paso de captura.

Duyar et al. [7] estudiaron el catalizador de Ru/ γ -Al₂O₃ como DFM en un microrreactor donde se realizaron ciclos de captura y metanación de CO₂. Se evidencia que la adición de CaO al 10% de Ru/ γ -Al₂O₃ da como resultado una mayor producción de metano; 10%CaO-10%Ru/ γ -Al₂O₃ produce 3 veces más CH₄ que 10%Ru/ γ -Al₂O₃ [8]. Asimismo, estudiaron otros adsorbentes a base de metales alcalinos y alcalinotérreos, y se concluye que el K₂CO₃ y el Na₂CO₃ con una carga del 10% en peso tienen el doble de capacidad de absorción de CO₂ que el 10% de CaO/ γ -Al₂O₃. Estos sorbentes son bien conocidos por su capacidad reversible de captura de CO₂, especialmente cuando se apoyan en soportes porosos como la alúmina, el carbón activado, sílice y titanio.

Arellano-Treviño et al. [27] evaluaron metales catalíticos (Ru, Rh y Ni) y adsorbentes (CaO, "Na₂O", "K₂O" y MgO) apoyados íntimamente en Al₂O₃. Para el catalizador Ni-6,1% de Na₂O/Al₂O₃ obtuvieron una capacidad de captura de CO₂ de 9,55 ml. Esta alta capacidad de captura de CO₂ se atribuye tanto al adsorbente "Na₂O"/Al₂O₃ como al Ni que se reduce completamente a 650 °C y es activo para la adsorción de CO₂. Su hidrogenación generó 6,74 ml de CH₄ y la conversión para el DFM basado en Ni alcanzó el 71% en comparación con el 96% para la muestra de Ru.

Zheng et al. [28] presenta un estudio del catalizador 5%Ru-10%CaO/Al₂O₃, para el cual se realizan pruebas de adsorción y metanación de CO₂ en un reactor de lecho fijo. Para la etapa de adsorción de CO₂ se tiene una mezcla de gases de CO₂, vapor, O₂ y N₂. Para la etapa de metanación, la alimentación de gas de reacción corresponde a H₂ y N₂. En los resultados se evidencia que el DFM es más eficaz para alimentos sin vapor ni O₂ y en el análisis de la variación del caudal de alimentación de metanación, se concluye que el reactor debe diseñarse con una alta velocidad lineal de H₂, pero con un tiempo de residencia suficiente para permitir un proceso de metanación completo. Los materiales DFM mostraron un rendimiento estable tanto durante la adsorción de CO₂ como durante la metanación después de condiciones cíclicas

Jeong-Potter & Farrauto [2] analizan la viabilidad de emplear DFM para la captura de aire directa combinada (DAC) de CO₂ seguida del proceso de metanación. El DAC es un proceso en el que el CO₂ se separa de los otros componentes del aire ambiente y se concentra para su posterior almacenamiento o utilización. Un estudio de DFM al catalizador de 5%Ru, 6.1% “Na₂O”/Al₂O₃ mostró que el material es estable durante 50 ciclos y es realmente capaz de adsorber CO₂ (200 mmol/kg_{DFM}) de una fuente diluida (400 ppm de CO₂ en el aire) y producir metano (150 mmol/kg_{DFM}).

METODOLOGÍA

- **Síntesis de los catalizadores de Ni en hidrotalcitas de Mg/Al 50 y 75%.**

Los catalizadores se prepararon por el método de co-precipitación a pH constante, utilizando dos soluciones acuosas; una que contenía hidróxido de sodio (1M) y la segunda nitratos mixtos de los metales divalentes (Mg, Ni) y trivalentes (Al), ambas soluciones se agregaron gota a gota en un matraz que contenía una solución buffer de bicarbonato de sodio, manteniendo agitación vigorosa, a temperatura ambiente y pH entre 9,5 y 10. Una vez finalizado el goteo, la mezcla permaneció en agitación 4 horas. Se realizó un proceso de lavado del catalizador con agua destilada hasta obtener un pH neutro, la separación se realizó mediante centrifugación y finalmente se sometió a secado a 110°C por 8 horas.

A continuación, se presenta la tabla 2 con los pesos requeridos de los precursores de Magnesio, Aluminio, y Níquel y para la relación de Ni/Mg de 50% y 75%.

Tabla 2. Cantidades necesarias de los precursores para producir 5 gramos de catalizador.

Catalizador	Nitrato de Magnesio (g)	Nitrato de Aluminio (g)	Nitrato de Níquel (g)
HT-50Ni	6,79	6,62	7,70
HT-75Ni	3,29	6,43	11,20

A continuación, se presentan las figuras 1 y 2, donde se muestra el montaje utilizado en la síntesis de las hidrotalcitas HT-50 y HT-75.

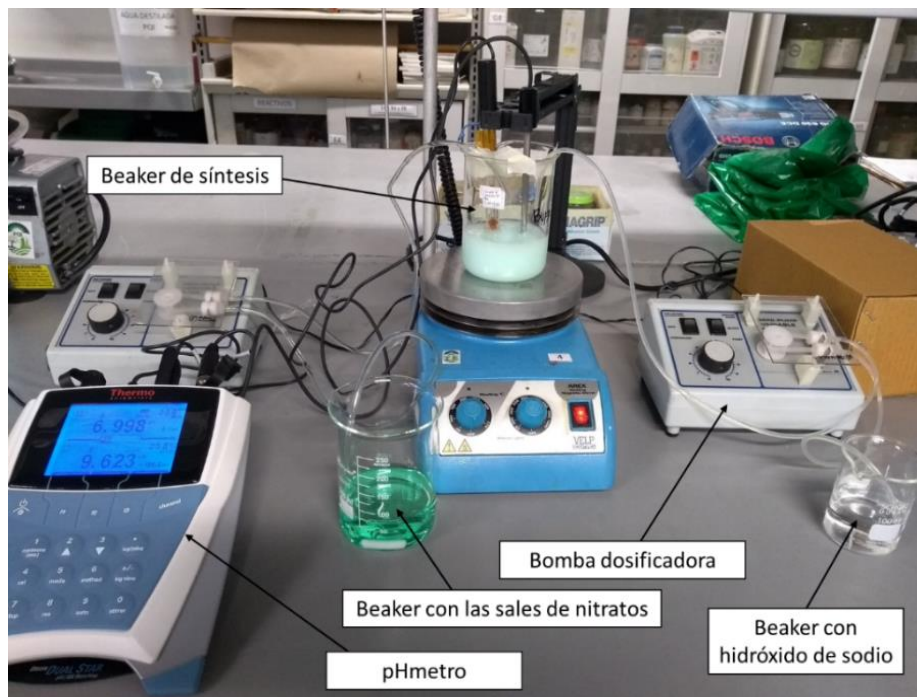


Figura 1. Montaje experimental de síntesis de hidrotalcitas.



Figura 2. Hidrotalcitas sintetizadas HT-50 Y HT-75.

- **Caracterización del catalizador.**

La caracterización del catalizador se realizó mediante técnicas que midieron sus propiedades superficiales tales como temperatura programa de desorción de CO₂ (TPD-CO₂), temperatura programa de reducción (TPR-H₂) y microscopía electrónica de barrido (SEM), técnicas que midieron sus propiedades estructurales como difracción de rayos X (XRD), propiedades superficiales mediante el área BET y técnicas que midieron sus características composicionales tales como plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

Mediante el CO₂-TPD fue posible conocer el estado de adsorción física y química del catalizador, principalmente la adsorción de CO₂, con el H₂-TPR se obtuvo información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador y a partir de la técnica SEM se obtuvo información morfológica y de composición química de los materiales.

El análisis XRD es una técnica no destructiva que proporcionó información detallada sobre la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas de un material. El área BET permitió determinar el área superficial del catalizador basándose en la adsorción de un gas inerte, correspondiente a N₂ y a baja temperatura. Finalmente, con el ICP fue posible determinar cuantitativamente los metales presentes en el catalizador.

La caracterización se realizó para las hidrotalcitas de Níquel (HT-50 y HT-75) y para el catalizador comercial de hidrotalcita (HT-0 es decir, Pural MG 70).

- **Acondicionamiento del catalizador para la reacción.**

El catalizador se sometió a un proceso de reducción durante 1 hora hasta una temperatura de 550°C con una velocidad de 10 °C/min, inicialmente se pasó un flujo de nitrógeno con el objetivo de eliminar el oxígeno del aire, después se cambió el nitrógeno por de hidrógeno puro y se dio inicio a la calcinación reductiva.

A continuación, en la figura 3 se presenta el equipo utilizado en la calcinación reductiva.

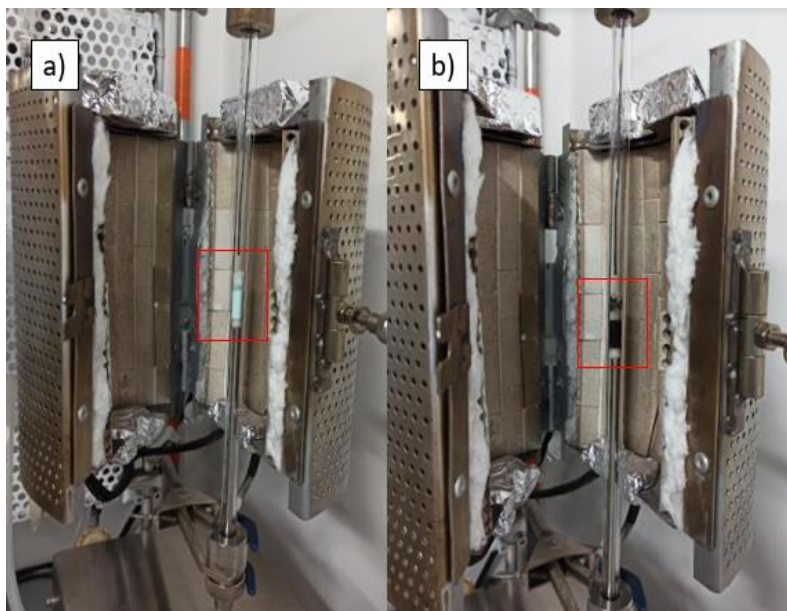


Figura 3. Calcinación reductiva de hidrotalcitas. (a) Hidrotalcita fresca, (b) Hidrotalcita reducida

- **Determinación de absorción de CO₂.**

Se llevó a cabo el paso de flujo de CO₂ por el catalizador a la temperatura de reacción por 20 min, con el objetivo de que el catalizador se encontrara totalmente saturado de CO₂. Paso siguiente, se purgó con N₂ con el fin de retirar el CO₂ no absorbido por el catalizador. El lecho catalítico fue llevado a una temperatura de 450°C, temperatura a la cual se dio la desorción del CO₂, el cual, fue recolectado para la cuantificación de absorción de CO₂ en el catalizador. A continuación, se presenta el diseño experimental para las hidrotalcitas.

Tabla 3. Diseño experimental para las hidrotalcitas.

Factor	Niveles	
	Inferior	Superior
Temperatura (°C) (3 niveles)	250	320
Relación molar Ni/Mg (2 niveles)	50	75
Concentración hidrotalcita comercial	0%	50%

- **Proceso de reacción.**

El proceso de la reacción de metanación se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo y consistió en dos etapas, correspondientes a la absorción de CO_2 y a la metanación con adición de H_2 , ambas etapas se realizaron a la temperatura de reacción seleccionada y a presión atmosférica. De acuerdo con Arellano-Treviño et al. [27] en la etapa de absorción se pasó flujo de CO_2 por el catalizador por 20 min, con el fin de saturar el catalizador de CO_2 , posteriormente se realizó la purga con N_2 por 15 min a fin de remover el CO_2 no absorbido y eliminar el O_2 presente en el ambiente. En la etapa de metanación se pasó flujo de H_2 hasta evidenciar el cese de producción de metano. El metano fue recolectado para su cuantificación mediante cromatografía de gases (TCD). La reacción se evaluó a las temperaturas de 250, 300 y 320°C. El proceso de reacción de metanación se realizó para el catalizador de Ni 50% y 75% y para la mezcla de catalizador comercial de hidrotalcita (HT-0, es decir, Pural MG70) con la hidrotalcita de Ni sintetizada. El diseño experimental para la etapa de metanación corresponde al mismo diseño de la etapa de absorción de CO_2 presentado en la tabla 3.

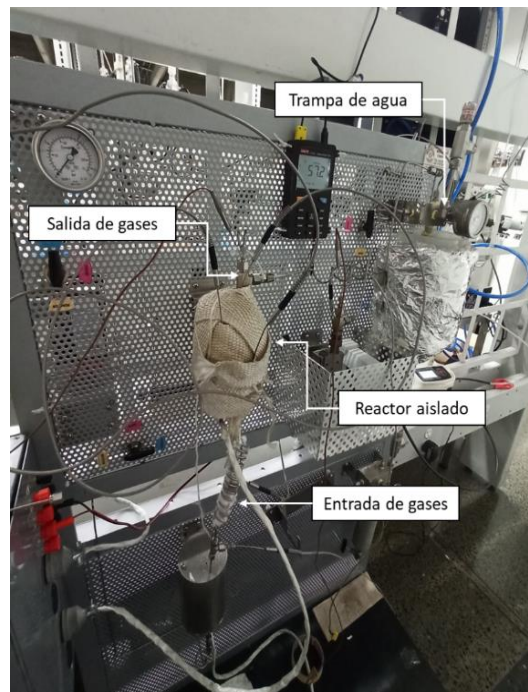


Figura 4. Montaje reacción de metanación con hidrotalcitas.

RESULTADOS

- **Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)**

Los resultados de los análisis de ICP se resumen en la tabla 4, se presenta el porcentaje de metal (aluminio, magnesio y níquel) para los dos catalizadores sintetizados con diferentes relaciones molares de Ni/Mg correspondientes a 50 y 75%.

Tabla 4. Contenido de metales obtenido en hidrotalcitas.

Catalizador	Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)		
	Al%	Mg%	Ni%
HT-50	8,34	14,72	23,12
HT-75	9,80	7,83	46,38

- **Área superficial BET**

Las propiedades texturales de los catalizadores HT-0, HT-50 y HT-75 se investigaron mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Los resultados se representan en las figuras 5, 6 y 7. Todas las muestras exhibieron una isoterma típica de tipo IV, propias de materiales mesoporosos que tienen poros en forma de hendidura y con un bucle de histéresis H3 evidente que sugiere la presencia de una estructura mesoporosa [23][29].

Summa et al., reporta un área de superficie específica para las hidrotalcitas, la cual se encuentra en el rango de 160-190 m²/g, valor que se espera para los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita [6]. Sin embargo, se evidencia un área superficial gradualmente mayor para las hidrotalcitas de Ni sintetizadas, entendiéndose como un factor positivo para la reacción de metanación debido a que el área superficial alta del catalizador promueve la dispersión uniforme del metal activo. Esta dispersión del Ni en el soporte es un factor importante para la reacción de metanación ya que afecta directamente la actividad catalítica del catalizador [19].

El área superficial específica y las propiedades de los poros de los catalizadores se presenta en la tabla 5, donde se evidencia un orden correspondiente a HT-50 > HT-0 > HT-75 para el área superficial. Se observa que la cantidad de níquel afecta gradualmente el área superficial; para este caso el catalizador HT-50 representa la relación molar de Ni/Mg que obtiene mayor área superficial. Por otro lado, el catalizador HT-75 presenta la menor área superficial, esto posiblemente debido a que con el aumento de la cantidad de Ni se genera bloqueo de algunos poros por las partículas de Ni [23] [19].

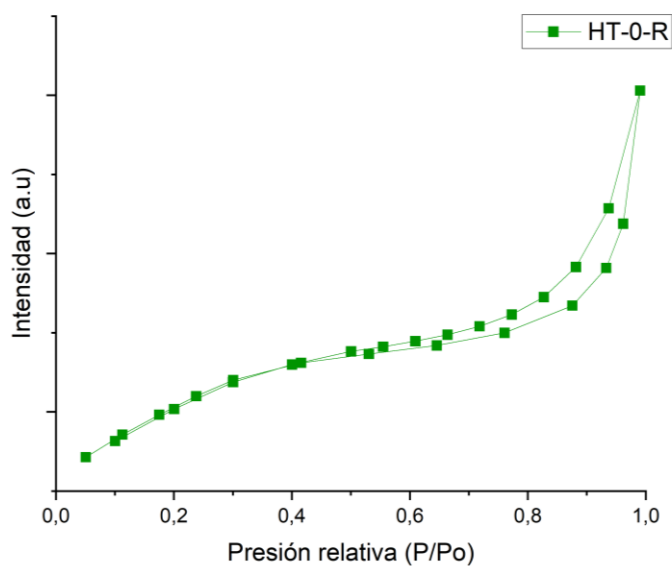


Figura 5. Isotermas de adsorción de nitrógeno para HT-0 con calcinación reductiva.

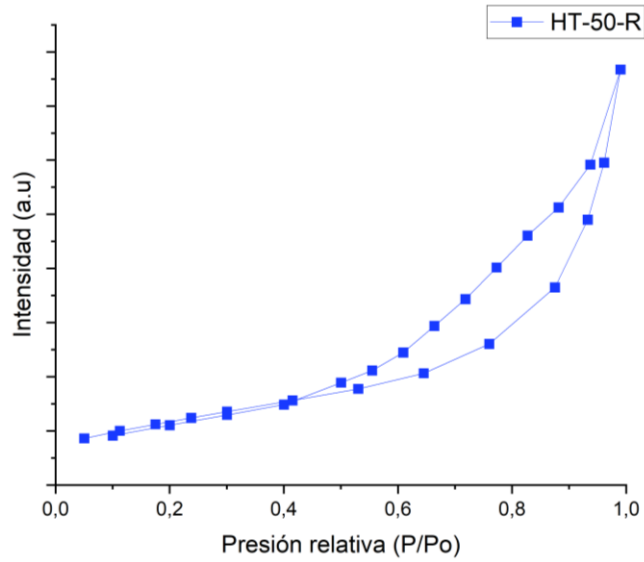


Figura 6. Isotermas de adsorción de nitrógeno para HT-50 con calcinación reductiva.

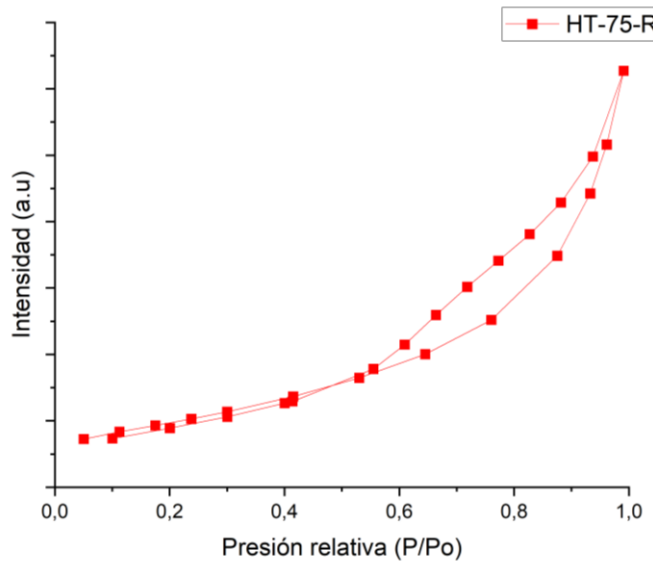


Figura 7. Isotermas de adsorción de nitrógeno para HT-75 con calcinación reductiva.

Tabla 5. Propiedades textuales obtenidas por área BET.

Hidrotalcita	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
HT-0	190,4	0,23	4,92
HT-50	211,9	0,59	11,20
HT-75	176,7	0,48	10,98

- **Difracción de rayos X (XRD)**

Las figuras 8 y 9, muestran los perfiles XRD de las hidrotalcitas frescas y tras la calcinación reductiva respectivamente. Adicionalmente se usó la técnica XRD para medir el tamaño del cristal y el espaciado entre capas.

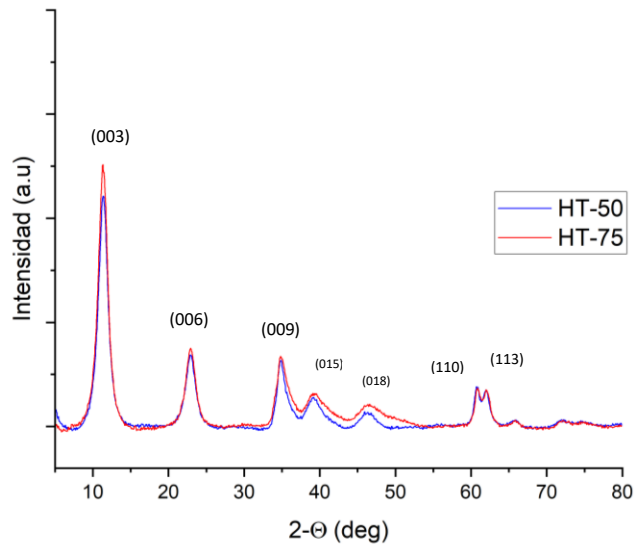


Figura 8. Patrones XRD de hidrotalcitas frescas.

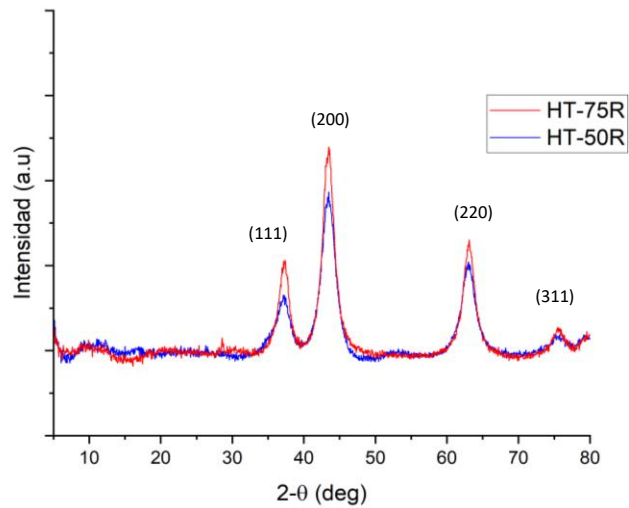


Figura 9. Patrones XRD de hidrotalcitas con calcinación reductiva.

En la figura 8, se puede evidenciar que todos los materiales sintetizados independientemente de la relación Mg/Al presentan la estructura cristalina identificada como hidrotalcitas al observar las señales características (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113) correspondiente a los ángulos $2\Theta = 11.4^\circ, 22.9^\circ, 34.8^\circ, 39.0^\circ, 46.2^\circ, 61.3^\circ$ y 62.63° respectivamente. Esto indicó la síntesis exitosa de la estructura de hidrotalcita en capas [30][23][20].

Se evidencia que la intensidad de los picos del catalizador HT-75 es gradualmente mayor comparado a la hidrotalcita HT-50, lo que indica que al tener mayor relación molar de Ni/Mg mejoró la cristalinidad. Asimismo, se puede observar que el pico de difracción más fuerte y nítido para los catalizadores frescos se encuentra alrededor de $2\Theta = 11.4^\circ$, este pico se considera para el cálculo del tamaño de partícula, ya que es el pico más fuerte que aparece en ángulos de difracción más bajos.

En la figura 9, se presentan los patrones XRD para las hidrotalcitas después de la calcinación reductiva a alta temperatura, se puede observar que los picos de difracción característicos de los compuestos similares a la hidrotalcita desaparecieron por completo, revelando la destrucción de la estructura en capas de los precursores. Posterior a la calcinación reductiva, la estructura de la hidrotalcita en capas se transformó en óxidos mixtos con estructura de periclase [23] y se observan las señales de Ni y NiO. Además, todos los nuevos reflejos en el patrón indican la presencia de óxido mixto tipo espinela pobremente cristalizado. Como la calcinación se produjo a alta temperatura, se mejoró la cristalinidad de la fase de óxido formada [25].

Por otro lado, se observa las señales que aparecen en los ángulos $2\Theta = 37.3^\circ, 43.2^\circ, 62.8^\circ$ y 75.2° , estos son registrados como planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) del NiO a granel, respectivamente [19]. Estos picos de difracción son típicos de la estructura cristalina centrada en la cara (FCC) del NiO [25].

Como se mencionó anteriormente, el tamaño promedio de los cristales de los catalizadores se determinó utilizando los patrones XRD, a través de la conocida ecuación de Scherrer, la ecuación de Scherrer se deriva de la ley de Bragg y se limita solo a partículas nanoescala [31].

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde β es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) expresado en radianes, θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda (0.1542 Å), L es el tamaño de la partícula cristalina (nm) y k es la constante de Scherrer (0,89).

Los principales picos característicos de las hidrotalcitas frescas son (003) y (110), que aparecen aproximadamente en $2\theta = 11^\circ$ y 60° , los cuales proporcionan información del espaciado basal d (003) y de la distancia intercatiónica " a ", respectivamente. A partir de ellos es posible calcular los parámetros " c " y " a " utilizando la ley de Bragg y suponiendo un apilamiento hexagonal. El parámetro es determinado como $c = 3 * d(003)$ y el parámetro $a = 2 * d(110)$ [30]. El parámetro cristalográfico " a " indica la distancia media catión-catión, mientras que " c " corresponde a la distancia interlaminar, y está controlado tanto por el tamaño/orientación de los aniones entre capas y las fuerzas electrostáticas que se producen entre estos últimos y las capas [25].

Tabla 6. Parámetros " a " y " c " calculados y tamaño de cristal de Ni

Catalizador	a (Å)	c (Å)	Tamaño cristal Ni (nm)*
HT-50	3,04	23,36	3,2
HT-75	3,04	23,41	4,4

*Hidrotalcitas reducidas

En la tabla 6, se presentan los parámetros " a " y " c " y el tamaño de cristal de Ni determinados, se puede observar que el valor del parámetro " a " no se ve influenciado por la relación molar de Ni/Mg, y para el parámetro " c " se evidencia valores aproximados para el HT-50 y HT-75. Con base en este parámetro, es posible definir el tipo de anión presente en la capa intermedia. Para las hidrotalcitas sintetizadas, los valores del parámetro " c " estuvieron en el rango de 23.36–23.41 Å, lo que indica la presencia de aniones de nitrato y/o carbonato en los espacios entre capas [29]. Estos valores corresponden a los parámetros reportados en la literatura característicos para hidrotalcitas de Ni y Mg los cuales se encuentran en el rango de 22.30 a 25.93 Å [30]. En general, la relación molar de Ni/Mg y la

introducción del contenido apropiadas de Mg^{2+} conduce a la formación de nanopartículas de Ni con buena cristalinidad y alta dispersión [19]. Por otra parte, los valores determinados de tamaño de cristal concuerdan con los patrones XRD presentados, donde se evidencia mayor intensidad de los picos de la hidrotalcita HT-75 esto debido al mayor tamaño de cristal de Ni respecto al HT-50.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La morfología de las hidrotalcitas fue investigada mediante SEM, en las figuras 10 y 12 para las hidrotalcitas HT-50 y HT-75 respectivamente. Se presentan estructuras de doble capa con características morfológicas denominadas “rosa de arena” características de las hidrotalcitas [32][33]. Además, se muestra la dispersión de los metales para ambas hidrotalcitas, se puede evidenciar la alta dispersión que se presenta, debido a que la estructura ordenada y uniforme también conduce a la dispersión uniforme del metal activo, mejorando así la actividad catalítica [19].

SEM HT-50

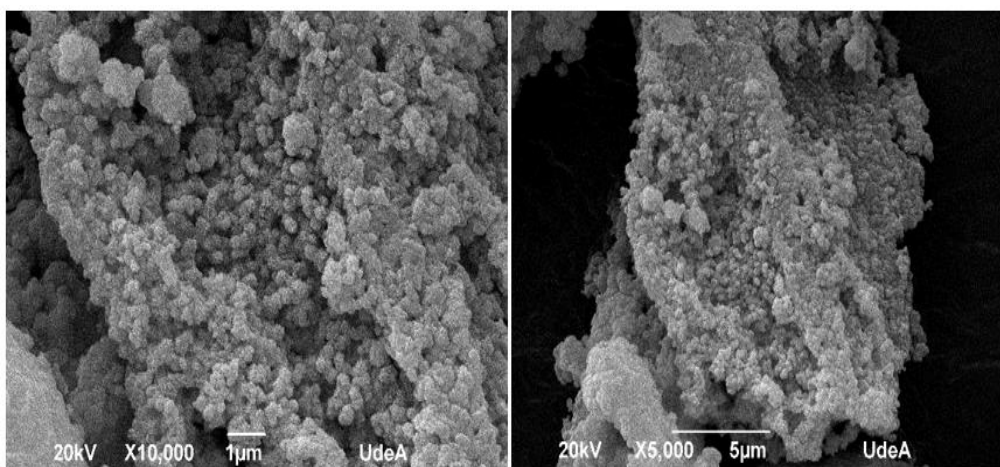


Figura 10. Micrografía SEM HT-50

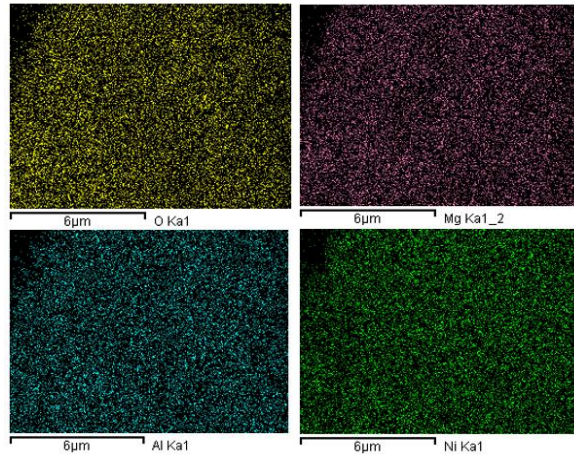


Figura 11. Dispersión de metales en HT-50.

SEM HT-75

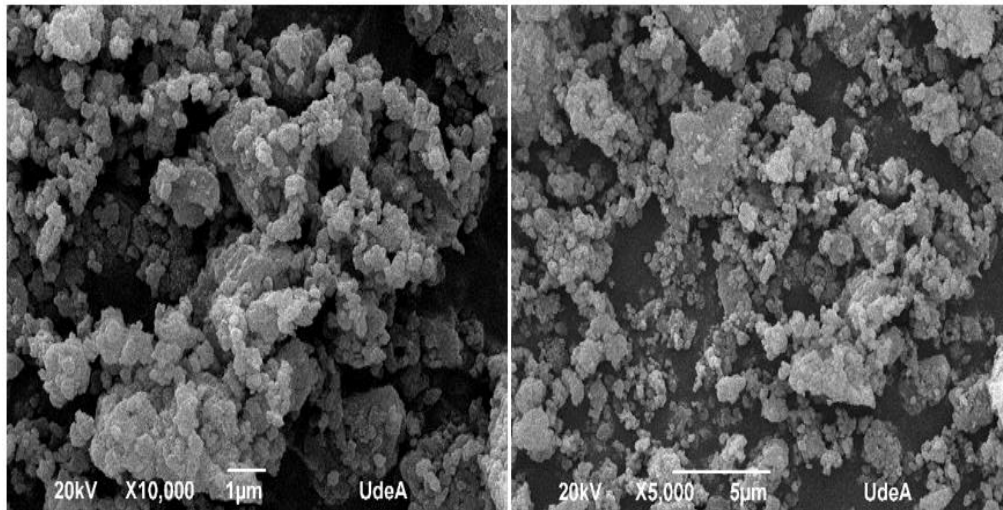


Figura 12. Micrografía SEM HT-75.

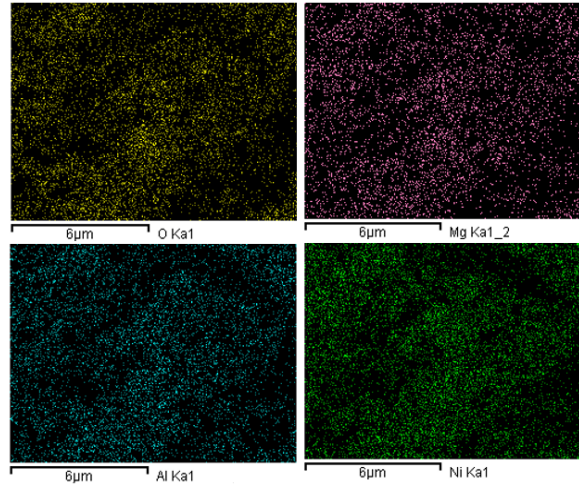


Figura 13. Dispersión de metales en HT-75.

- **Temperatura programada de desorción de CO₂. (TPD-CO₂)**

Las propiedades alcalinas del catalizador se analizaron mediante el TPD-CO₂ mostrado en la figura 14. De acuerdo con la literatura, la actividad de los materiales para la metanación de CO₂ se puede asociar con la cantidad de sitios básicos en la superficie del material. En general, un número mayor de sitios básicos favorece la capacidad de adsorción de CO₂ sobre la superficie para su posterior conversión. Por este motivo, se estudió el perfil de desorción de CO₂ entre 30°C - 600°C. Los perfiles fueron tratados matemáticamente para identificar las zonas de basicidad: baja (50°C - 150°C), media (150°C - 300°C) y fuerte (300°C - 550°C).

La basicidad de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita depende en gran medida de las composiciones de la capa, la presencia del promotor y el tipo de aniones presentes entre los espacios entre capas [29]. Generalmente, dicha basicidad de la hidrotalcita se asigna debido a la presencia de iones metálicos divalentes. Di Cosimo et al. [6] estudió la naturaleza del CO₂ adsorbido en la superficie de hidrotalcita. Se asignó un pico de baja temperatura a la desorción de CO₂ de sitios débiles de Brønsted, como los grupos OH, donde se formó bicarbonato. El pico de temperatura media se atribuyó al CO₂ de carbonatos bidentados formados en pares metal-oxígeno, como Mg-O con cationes accesibles, mientras que el pico

de temperatura alta se atribuyó a carbonatos no identificados en aniones de oxígeno fuertemente básicos de baja coordinación presentes especialmente en MgO puro.

Por tanto, el primer pico está relacionado con el grupo hidroxilo de la superficie y los sitios de níquel no reducidos, mientras que a los últimos se les atribuye la desorción de CO₂ adsorbido en las partículas de níquel. Los sitios básicos de resistencia media corresponden a la desorción de CO₂ de pares metal-oxígeno (es decir, Mg²⁺-O²⁻, Al³⁺-O²⁻) y los picos de desorción de CO₂ por encima de los 300 °C se atribuyen a sitios básicos fuertes, los cuales los poseen y son característicos de los catalizadores derivados de la hidrotalcita. Los sitios básicos fuertes se observan en los catalizadores HT-50 y HT-75, los cuales son picos amplios ubicados a 350°C y para el caso del catalizador HT-0, no se evidencia sitios básicos fuertes. Los sitios básicos débiles y medios favorecen la adsorción y la activación del CO₂, por tanto, tienen gran importancia y una participación activa en la metanación del CO₂. Las moléculas de CO₂ adsorbidas en la superficie del soporte y el metal Ni podían formar varias especies de carbonato, las cuales combinadas con el hidrogeno, generan el metano correspondiente al producto final [19].

La basicidad de los catalizadores aumentó en el orden HT-0 < HT-50 < HT-75, el catalizador HT-75 presenta una cantidad mayor de sitios básicos medios. Esto revela que la basicidad de los catalizadores derivados de la hidrotalcita depende considerablemente de las composiciones metálicas de las capas; en los resultados se evidencia que el número de sitios de basicidad media aumentó con la relación molar Ni/Mg, por tanto, la propiedad de alcalinidad de los catalizadores podría ajustarse modificando la relación Ni/Mg. Este resultado de adsorción de CO₂ puede estar relacionado con la mayor actividad catalítica del material HT-75. Las hidrotalcitas investigadas muestran una tendencia general similar en las curvas de CO₂-TPD, con los principales sitios básicos de resistencia media (registrados en el rango de temperatura media), que son cruciales para la metanación.

Además, es importante señalar que el catalizador HT-75, al presentar la ventaja de tener una temperatura de desorción de CO₂ menor comparada con el HT-50, lo convierte en un catalizador prometedor como material de doble función (DFM), debido a que se requiere menor energía para desorber la cantidad de CO₂ requerida del catalizador y utilizarlo posteriormente en la reacción de metanación.

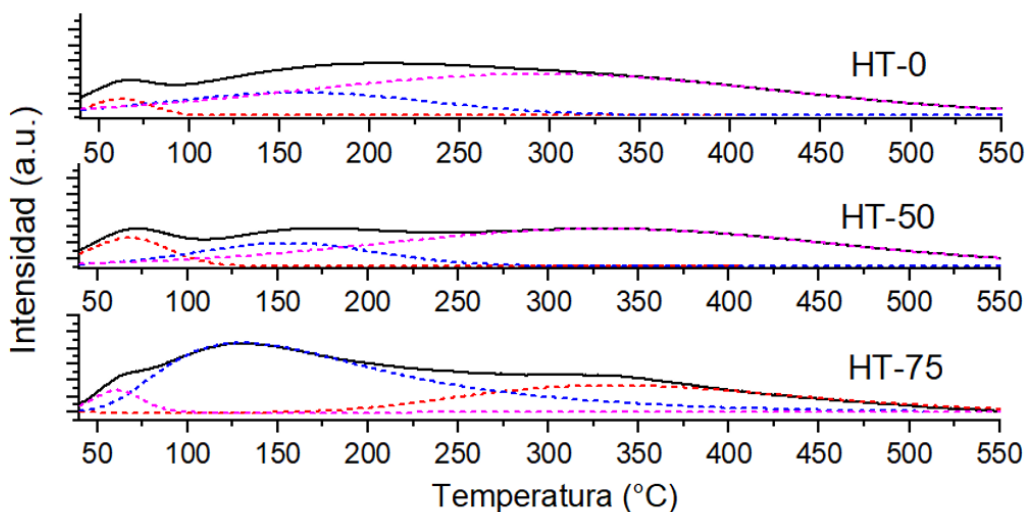


Figura 14. Perfiles CO_2 -TPD de hidrotalcitas reducidas.

- **Temperatura programada de reducción. (H_2 -TPR)**

Los comportamientos de reducción de los materiales (HT-50 y HT-75) fueron estudiados a través de H_2 -TPR, mostrados en la figura 15. Se puede observar que ambos materiales tienen dos picos principales de reducción distintos, lo que indica la presencia de dos estados de oxidación del níquel: el primero ubicado a 300–450 °C en donde las especies de óxidos de Ni interaccionan de forma débil con el sustrato, y el segundo a 450–700 °C, estas altas temperatura están asociadas a la reducción de especies de níquel bien estabilizadas, donde se lleva a cabo la reducción de especies de óxidos de Ni que presentan una interacción fuerte con el soporte.

Es importante señalar que generalmente los perfiles de H_2 -TPR reportados en la literatura para las hidrotalcitas de Ni no presentan picos por debajo de los 400°C debido a que la calcinación se realiza a altas temperaturas entre 800-900°C. Sin embargo, para la hidrotalcitas sintetizadas la calcinación se llevó a cabo a 550°C, por lo que no se obtuvieron fuertes interacciones de Ni-soporte y las partículas de Ni reducidas están relativamente libres [34].

Se puede observar que el catalizador HT-75 presenta los dos picos de mayor intensidad comparado con el catalizador HT-50, adicionalmente, se evidencia que hay una diferencia en la temperatura de reducción aproximadamente de 60°C para el primer pico de reducción del HT-75 y HT-50. Para el HT-75 a la temperatura de 370°C se evidencia el primer pico, y para el HT-50 se observa este pico a 430°C, lo que representa que se requiere menor temperatura en el HT-75 para que se lleve a cabo la interacción de metal activo-sustrato.

El desplazamiento del pico máximo de reducción entre el HT-75 y HT-50 reflejó el proceso de aumento de la distribución de Ni^{2+} móvil sobre la superficie de HT-75, lo que indica que el HT-50 presenta mayor dificultad para llevar a cabo la reducción del níquel debido al aumento del efecto de polarización de los iones de aluminio. Por otro lado, los perfiles de los picos máximos (que oscilan entre 450 y 700 °C) se atribuyeron de hecho a especies superficiales de Ni^{2+} amorfas dispersas que difieren en la reducibilidad debido a los diferentes Al^{3+} que rodea a los iones de níquel [25].

En el catalizador HT-75, el pico de reducción con menor temperatura y la curva estrecha en el primer pico, también revelaron que la relación Ni/Mg adecuada favorecía la formación de partículas dispersas pequeñas y uniformes. Las partículas de óxido de níquel relativamente pequeñas se redujeron fácilmente por exposición al hidrógeno [19]. Por lo tanto, la relación Ni/Mg afecta en gran medida a la propiedad de reducibilidad y a la dispersión de las partículas, además, a medida que la relación molar de Ni/Mg aumenta, el primer pico de reducción cambia a un rango de temperatura baja, lo que indica que agregar una cantidad adecuada de Ni puede mejorar la reducción de especies de níquel e impactar de manera positiva en la actividad del material. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los informes de la literatura, donde también se encontró que la incorporación de mayores cantidades de níquel en materiales derivados de hidrotalcita desplazó los picos de reducción hacia una temperatura más baja, aumentando la reducibilidad [29].

En el análisis de H_2 -TPR se evidenció una buena reducción del metal, se observa que a la temperatura de reacción el metal es activo. Adicionalmente, se concluye que el catalizador HT-75 presenta una menor interacción entre el soporte y el metal activo y que

agregar una cantidad adecuada de Ni puede mejorar la reducción de especies de níquel e impactar de manera positiva en la actividad del material.

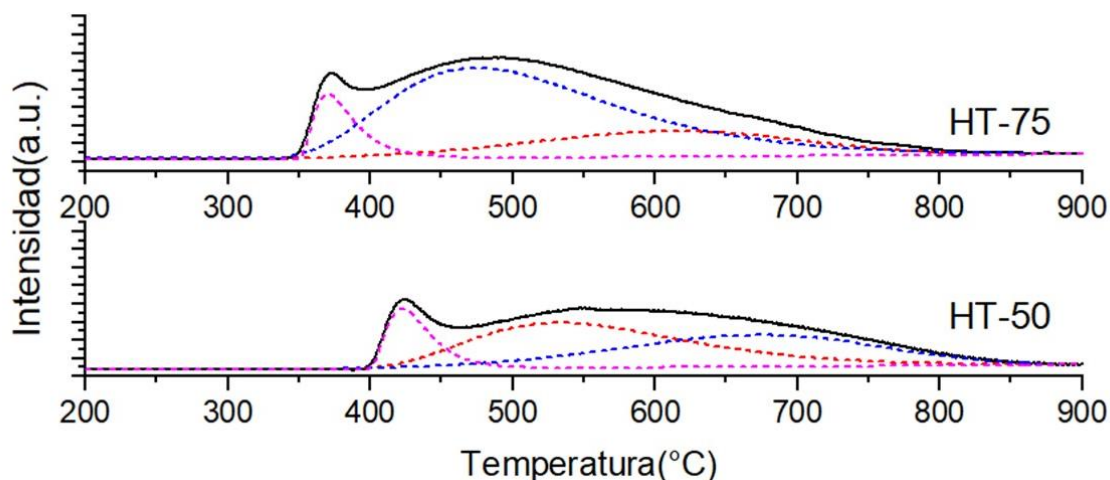


Figura 15. Perfiles H_2 -TPR de hidrotalcitas.

El número total y la distribución de los sitios básicos en los materiales analizados se enumeran en la tabla 7. Es posible notar que en el CO_2 -TPD, con mayor relación molar de Ni/Mg incrementa fuertemente el porcentaje de sitios básicos en los sitios con fuerza media, lo que indica una influencia considerable del contenido de Ni en este parámetro. Mientras que el porcentaje de sitios básicos débiles y fuertes detectados disminuye al aumentar el contenido de níquel y el número total de sitios es más alto en el catalizador HT-75 respecto al HT-50. Se puede concluir que la promoción de Ni redujo la fuerza de los sitios básicos débiles y fuertes, y aumenta la fuerza de sitios básicos medios.

Se ha informado que los sitios básicos débiles y medios son cruciales para la reacción de metanación del CO_2 debido a su basicidad adecuada. Además, teóricamente el grupo hidroxilo de la superficie, como sitios básicos débiles, produce bicarbonatos a partir del CO_2 adsorbido, que se eliminaban gradualmente al aumentar la temperatura. El carbonato bidentado y las especies monodentadas adsorbidas por los sitios básicos medios (tanto el O como el átomo de metal) y fuertes (átomos de O) son más estables a alta temperatura [23]. En general, la relación molar de Ni/Mg 75% permite ajustar la basicidad de la superficie y

contribuye a aumentar la cantidad de sitios básicos medios para la adsorción y activación de CO₂.

Asimismo, en la tabla 7 se presenta el número total y la distribución de las interacciones metal-soporte en los materiales analizados, en el H₂-TPR, de igual forma que en el CO₂-TPD, se observa que a una mayor relación molar de Ni/Mg incrementa fuertemente el porcentaje de interacciones metal-soporte medias y a su vez disminuyen las interacciones débiles y fuertes. Se evidencia relación de los resultados del H₂-TPR y el CO₂-TPD, puesto que a mayor reducción de Ni, se obtiene mayor alcalinidad específicamente en los sitios básicos medios, como se puede observar en la hidrotalcita HT-75.

Tabla 7. Resultados CO₂-TPD y H₂-TPR de catalizador HT-75 y HT-50.

Hidrotalcita	Temperatura programada de desorción de CO ₂ (TPD)				Temperatura programada de reducción (TPR)			
	D	M	F	Total (μmol/g)	D	M	F	Total (μmol/g)
HT-50	8%	51%	49%	113	13%	47%	39%	3,2
HT-75	3%	72%	25%	159	9%	68%	22%	4,7

- **Absorción de CO₂ y producción de CH₄ de hidrotalcitas.**

A continuación, se presentan las gráficas de absorción de CO₂ (figura 16) y producción de CH₄ (figura 17) en función de la temperatura, se observan la evaluación en tres temperaturas correspondientes a 250, 300 y 320°C, se evaluó la temperatura de 320°C debido a que corresponde a la temperatura a la cual se han realizado los estudios de los DFM reportados en la literatura, con el objetivo de analizar y comparar los resultados tal como la absorción de CO₂ y producción de CH₄ a la misma temperatura. Adicionalmente, se evaluó la temperatura de 300 y 250°C debido a que la reacción de metanación se lleva a cabo en el rango de temperaturas entre 250-400 °C, esto con el objetivo de observar el comportamiento de los DFM a menor temperatura y analizar la actividad catalítica y la conversión a temperaturas que conlleven menor consumo de energía, por tanto, temperaturas que permitan un proceso más económico y con mayor facilidad en el control de temperatura.

En la figura 16, se presenta la absorción de CO₂ (mol CO₂/kg de catalizador) en función de la temperatura, para los catalizadores sintetizados de hidrotalcita con Ni en diferente relación Ni/Mg (HT-75 y HT-50), la mezcla de los catalizadores sintetizados con una hidrotalcita comercial (Pural-MG70) en relación 50% (HT-75-HT-0 y HT-50-HT-0) y para la hidrotalcita comercial pura (HT-0). Se evidencia mayor capacidad de absorción de CO₂ para los catalizadores HT-75 y HT-50 con respecto a las mezclas con hidrotalcita comercial (HT-75-HT-0 y HT-50-HT-0) y a la hidrotalcita comercial pura (HT-0).

Cabe señalar que se llevaron a cabo los experimentos con hidrotalcita comercial debido a la hipótesis inicial, la cual planteaba que el uso del catalizador HT-0, el cual no contiene metal activo (Ni), conllevaría a mayores capacidades de absorción de CO₂ en dichas mezclas y para la hidrotalcita comercial pura, sin embargo, se evidencia mayor absorción de CO₂ en los catalizadores HT-75 y HT-50, debido a que el Ni tiene la capacidad de absorber y desorber CO₂ a bajas temperaturas debido a las diferentes interacciones que presentan.

Razali et al., investigaron el perfil de CO₂-TPD del NiO. Los resultados del CO₂-TPD indican que una de las interacciones corresponde a la presencia de dos enlaces covalentes dativos entre el oxígeno del CO₂ con el Ni²⁺, lo que forma una esfera de coordinación restringida debido a enlaces covalentes dativos débiles, por lo tanto, el CO₂ se puede desorber y liberar fácilmente a baja temperatura (90°C). Otra interacción se atribuye al enlace covalente puro entre el carbono de CO₂ con Ni²⁺ en NiO. El cual es un enlace fuerte y es responsable de que el CO₂ se desorba a la temperatura de 140°C. Otra interacción corresponde a la coordinación mixta carbono-oxígeno, conllevando así, a la existencia tanto de un enlace covalente puro como de un enlace covalente dativo; esta última interacción está asociada al mayor pico de desorción de CO₂ a la temperatura de 240°C [35].

En conclusión, la adición de Ni favorece la absorción de CO₂, convirtiendo las hidrotalcitas de Ni en catalizadores prometedores como materiales de doble función debido a su capacidad de absorción. Para este caso la hidrotalcita HT-75 presenta la mayor capacidad de absorción con un valor de 1.95 mol CO₂/kg catalizador, seguida de la HT-50 con una absorción de 1.58 mol CO₂/kg catalizador, ambas a una temperatura de 300°C.

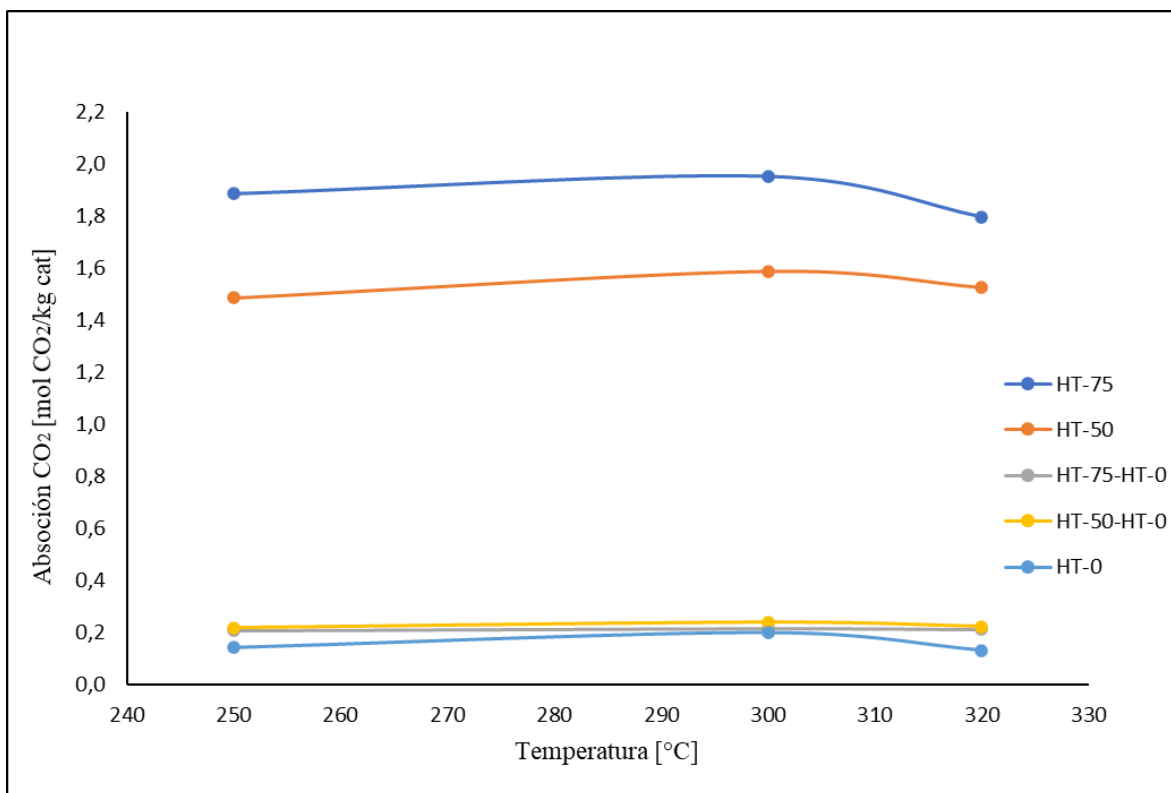


Figura 16. Absorción de CO₂ de hidrotalcitas.

En la figura 17, se presenta la producción de CH₄ (mol CH₄/kg de catalizador) en función de la temperatura para los catalizadores sintetizados de hidrotalcita con Ni en diferente relación Ni/Mg (HT-75 y HT-50) y para la mezcla de los catalizadores sintetizados con una hidrotalcita comercial (Pural-MG70) en relación 50% (HT-75-HT-0 y HT-50-HT-0). Se evidencia mayor producción de CH₄ para la HT-75 con un valor de 1.26 mol CH₄/kg catalizador, seguida de la HT-50 con un valor de 0.97 mol CH₄/kg catalizador. Estos resultados concuerdan con los datos reportados de absorción de CO₂, de acuerdo a que a mayor capacidad de absorción de CO₂, hay más cantidad disponible de CO₂ en el catalizador para su posterior conversión a CH₄. Asimismo, se observa un óptimo de temperatura en 300°C tanto para la absorción de CO₂ como para la producción de CH₄.

Los resultados de producción de metano para el HT-50 y HT-75 concuerdan con los resultados de H₂-TPR y CO₂-TPD puesto que se evidencia mayor actividad catalítica para la hidrotalcita HT-75 debido a la mayor cantidad de Ni, la cual es responsable de tener mayor

reducción del Ni y alta alcalinidad, es decir una mayor cantidad de sitios básicos medios. Asimismo, se analiza de acuerdo a los resultados de XRD, donde a mayor contenido de Ni, se obtienen hidrotalcitas con alta la cristalinidad y dispersión del metal, lo cual aumenta la actividad catalítica. En general, la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores de Ni soportados están fuertemente influenciadas por la cantidad de carga de metal Ni, el tamaño de las partículas metálicas de Ni dispersas, las interacciones metal-soporte y la composición del soporte [11].

Es importante señalar que se presenta mayor capacidad de absorción de CO₂ y mayor producción de CH₄ en comparación con los materiales reportados en la literatura que utilizan metales nobles como elemento activo, por ejemplo, rutenio. Para el caso del DFM compuesto por 5%Ru-6.1%“Na₂O”/Al₂O₃ se reporta una producción de metano de 1,05 CH₄ mol/kg DFM a 320°C [4] comparado con 1.26 mol CH₄/kg catalizador para la HT-75 a 300°C. El rutenio es el catalizador más activo para la reacción de metanación de CO, CO₂ y mezclas, pero es cerca de 120 veces más caro que el Ni y no es apropiado para aplicaciones industriales de producción de GNS [36][10]. Por tanto, las hidrotalcitas de Ni son catalizadores prometedores como DFM de acuerdo a su alta actividad catalítica y el precio relativamente bajo del Ni.

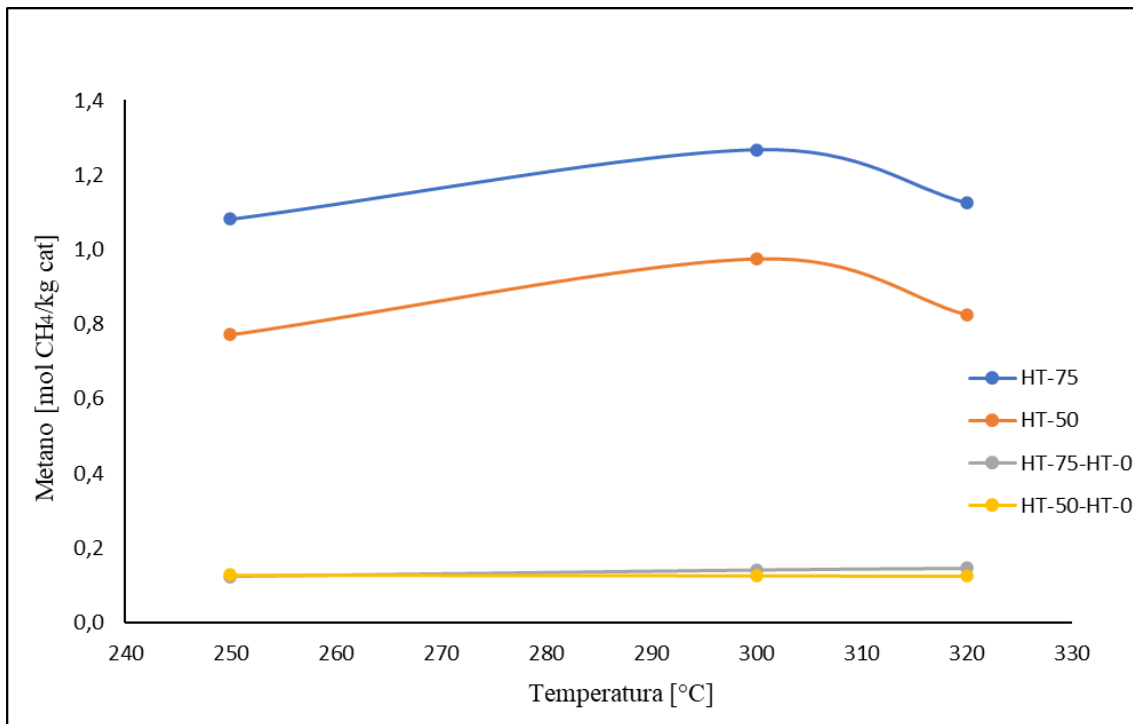


Figura 17. Producción de CH₄ de hidrotalcitas.

En conclusión, en las gráficas de absorción de CO₂ y producción de CH₄ se evidencia mejores resultados para el material HT-75 y un óptimo de temperatura en el valor de 300°C. Estas propiedades se deben a la absorción de CO₂ en sitios activos de Ni, a la alta alcalinidad del soporte y la buena dispersión del metal, lo cual permite una actividad catalítica a bajas temperaturas (<320°C), pocas veces reportado en los materiales de doble función, con lo cual se puede lograr un ahorro energético en el proceso.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El proceso de captura y metanación de CO₂ se estudió con catalizadores derivados de hidrotalcitas utilizando Ni como metal activo. Se analizaron hidrotalcitas con diferentes relaciones molares de Ni/Mg de 50 y 75. Las hidrotalcitas con Ni son catalizadores prometedores como materiales de doble función para la reacción de metanación, las cuales tienen la capacidad de absorber CO₂ de una corriente de gases y tras la introducción de H₂ renovable, producir CH₄. Se evidenció que la incorporación de mayores cantidades de Ni afectó tanto la reducibilidad de los catalizadores como la capacidad de absorción de CO₂. Para este caso, la hidrotalcita HT-75 presentó los mejores resultados de absorción de CO₂ y producción de CH₄, debido a que, a mayor cantidad de níquel, se observó una alta reducción del metal y un aumento significativo en el número de sitios básicos, especialmente con resistencia media. Asimismo, para la HT-75 se obtuvo alta cristalinidad y dispersión del metal, lo cual afecta de manera positiva la actividad catalítica de la hidrotalcita.

La hidrotalcita HT-75 presentó mejores resultados en comparación con los datos más actuales reportados en literatura para DFM utilizando inclusive metales de alta actividad y costo como el rutenio. Convirtiendo al níquel nanoparticulado en hidrotalcitas en un catalizador altamente competitivo para la reacción de metanación, debido a la absorción de CO₂ mejorada gracias a las interacciones del Ni con el CO₂, que permiten la absorción del CO₂ en el Ni, a la alta actividad catalítica a bajas temperaturas (300°C) y a factores económicos tales como la disponibilidad del metal y el bajo costo del Ni comparado con los costos del Ru.

Se puede concluir que la adaptación de la relación molar de Ni/Mg para las hidrotalcitas influye significativamente en las propiedades de los materiales de doble función para la reacción de metanación de CO₂ a bajas temperaturas entre 250 -320°C, lo cual permite obtener un proceso con un mayor ahorro energético.

Se recomienda para trabajos futuros evaluar la estabilidad y el rendimiento cíclico de las hidrotalcitas de Ni como materiales de doble función mediante estudios de envejecimiento prolongados y la posterior caracterización del material envejecido, esto con el objetivo de

analizar el tiempo de vida del catalizador y la factibilidad de incorporar las hidrotalcitas de Ni en procesos industriales a gran escala.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. K. Fan and M. Tahir, “Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂hydrogenation to renewable methane: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105460, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105460.
- [2] C. Jeong-Potter and R. Farrauto, “Feasibility Study of Combining Direct Air Capture of CO₂ and Methanation at Isothermal Conditions with Dual Function Materials,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 282, no. June 2020, p. 119416, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119416.
- [3] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, and A. Ahmad, “CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: Recent progress and future prospects,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 2647–2663, 2015, doi: 10.1039/c5gc00119f.
- [4] L. Proaño, E. Tello, M. A. Arellano-Trevino, S. Wang, R. J. Farrauto, and M. Cobo, “In-situ DRIFTS study of two-step CO₂ capture and catalytic methanation over Ru, ‘Na₂O’/Al₂O₃ Dual Functional Material,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, no. January, pp. 25–30, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.281.
- [5] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, and S. Kawi, “A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes,” *Catal. Today*, vol. 356, no. May, pp. 471–489, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.023.
- [6] P. Summa *et al.*, “Investigation of Cu promotion effect on hydrotalcite-based nickel catalyst for CO₂ methanation,” *Catal. Today*, vol. 384–386, no. March 2021, pp. 133–145, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.05.004.
- [7] M. S. Duyar, S. Wang, M. A. Arellano-Treviño, and R. J. Farrauto, “CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update,” *J. CO₂ Util.*, vol. 15, pp. 65–71, 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.05.003.

- [8] M. S. Duyar, M. A. A. Treviño, and R. J. Farrauto, “Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 370–376, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.025.
- [9] D. Sun and D. S. A. Simakov, “Thermal management of a Sabatier reactor for CO₂ conversion into CH₄: Simulation-based analysis,” *J. CO₂ Util.*, vol. 21, no. October 2016, pp. 368–382, 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2017.07.015.
- [10] S. Rönsch *et al.*, “Review on methanation - From fundamentals to current projects,” *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [11] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, “Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 29, pp. 22759–22776, 2015, doi: 10.1039/c4ra16114a.
- [12] J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, and Z. Li, “Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 504–516, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.173.
- [13] K. Świrk, P. Summa, D. Wierzbicki, M. Motak, and P. Da Costa, “Vanadium promoted Ni(Mg,Al)O hydrotalcite-derived catalysts for CO₂ methanation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 34, pp. 17776–17783, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.172.
- [14] T. Yabe and Y. Sekine, “Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: A review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 181, no. September, pp. 187–198, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.09.014.
- [15] S. Renda, A. Ricca, and V. Palma, “Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 22, pp. 12117–12127, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.093.
- [16] F. He *et al.*, “Ni-based catalysts derived from Ni-Zr-Al ternary hydrotalcites show outstanding catalytic properties for low-temperature CO₂ methanation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 293, no. February, p. 120218, 2021, doi:

10.1016/j.apcatb.2021.120218.

- [17] K. W. Jeon *et al.*, “Synthesis gas production from carbon dioxide reforming of methane over Ni-MgO catalyst: Combined effects of titration rate during co-precipitation and CeO₂ addition,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 219, no. February, p. 106877, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106877.
- [18] K. Świrk, J. Grams, M. Motak, P. Da Costa, and T. Grzybek, “Understanding of tri-reforming of methane over Ni/Mg/Al hydrotalcite-derived catalyst for CO₂ utilization from flue gases from natural gas-fired power plants,” *J. CO₂ Util.*, vol. 42, no. September, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101317.
- [19] X. Guo *et al.*, “Promotion of CO₂ methanation at low temperature over hydrotalcite-derived catalysts-effect of the tunable metal species and basicity,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 518–530, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.193.
- [20] F. Touahra *et al.*, “Effect of the Ni/Al ratio of hydrotalcite-type catalysts on their performance in the methane dry reforming process,” *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–13, 2016, doi: 10.1007/s13203-015-0109-y.
- [21] P. Marocco *et al.*, “CO₂ methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study,” *Fuel*, vol. 225, no. April, pp. 230–242, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.137.
- [22] J. Zhou, H. Ma, C. Liu, H. Zhang, W. Qian, and W. Ying, “Ni Based Catalysts Supported on Ce Modified MgAl Spinel Supports for High Temperature Syngas Methanation,” *Catal. Letters*, vol. 149, no. 9, pp. 2563–2574, 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02868-7.
- [23] L. Yin *et al.*, “Insight into the role of Fe on catalytic performance over the hydrotalcite-derived Ni-based catalysts for CO₂ methanation reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 11, pp. 7139–7149, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.057.
- [24] F. Vidal Vázquez, J. Kihlman, A. Mylvaganam, P. Simell, M. L. Koskinen-Soivi,

and V. Alopaeus, “Modeling of nickel-based hydrotalcite catalyst coated on heat exchanger reactors for CO₂ methanation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 349, no. April, pp. 694–707, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.119.

- [25] S. Abate *et al.*, “Synthesis, Characterization, and Activity Pattern of Ni-Al Hydrotalcite Catalysts in CO₂ Methanation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 30, pp. 8299–8308, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01581.
- [26] P. Melo Bravo and D. P. Debecker, “Combining CO₂ capture and catalytic conversion to methane,” *Waste Dispos. Sustain. Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 53–65, 2019, doi: 10.1007/s42768-019-00004-0.
- [27] M. A. Arellano-Treviño, Z. He, M. C. Libby, and R. J. Farrauto, “Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications,” *J. CO₂ Util.*, vol. 31, no. January, pp. 143–151, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.03.009.
- [28] Q. Zheng, R. Farrauto, and A. Chau Nguyen, “Adsorption and Methanation of Flue Gas CO₂ with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 24, pp. 6768–6776, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01275.
- [29] D. Wierzbicki *et al.*, “The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23548–23555, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.148.
- [30] E. Ramos-Ramírez *et al.*, “Activated Hydrotalcites Obtained by Coprecipitation as Photocatalysts for the Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/8267631.
- [31] H. Khani and O. Moradi, “Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 3, no. 1, 2013, doi: 10.1186/2193-8865-3-73.
- [32] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, and K. Wilson, “Structure-reactivity

correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 287, no. 2, pp. 183–190, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.03.027.

- [33] S. An, D. Kwon, J. Cho, and J. C. Jung, “Effect of the solvent on the basic properties of mg–al hydrotalcite catalysts for glucose isomerization,” *Catalysts*, vol. 10, no. 11, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/catal10111236.
- [34] J. Marín, W. Pérez, and L. Ríos, “Low-temperature and highly active nickel catalyst based on hydrotalcite for CO₂ methanation,” 2021.
- [35] M. H. Razali, U. M. Osman, M. Z. H. M. Rozaini, and M. Yusoff, “CO₂ adsorption study on NiO and Pr₂O₃-NiO catalyst synthesis using simple sol-gel method,” *Orient. J. Chem.*, vol. 33, no. 4, pp. 1864–1870, 2017, doi: 10.13005/ojc/330431.
- [36] I. Kuznecova and J. Gusca, “Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts,” *Energy Procedia*, vol. 128, pp. 255–260, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.068.