

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**Metanación de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores básicos promovidos con  
CeO<sub>2</sub>**

Ederson Arnedt Osorio Restrepo

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2020

# Metanación de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores básicos promovidos con CeO<sub>2</sub>

Ederson Arnedt Osorio Restrepo  
Químico

Propuesta de trabajo final presentada como requisito parcial para optar al título de:  
Magister en Ciencias-Química

Director:  
Carlos Daza, Dr. Sc.  
Profesor Asociado

Línea de Investigación:  
Catálisis heterogénea  
Grupo de Investigación:  
Estado Sólido y Catálisis Ambiental



Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2020



Dedicada a Marina Lili y Maximino, gracias por todo y que desde donde estén sigan guando mi camino.

«El conocimiento no es una vasija que se llena, sino un fuego que se enciende». Plutarco

## **Agradecimientos**

Al profesor Carlos Daza director de este trabajo de grado por su constante guía y gran paciencia durante el desarrollo de esta investigación, por motivarme a ser una mejor persona y un mejor profesional y no permitirme desfallecer, gracias por sus llamados de atención.

A los profesores, especialmente a la profesora Sonia Moren y Rafael Molina por permitirme ser parte del grupo de investigación de Estado Sólido y Catálisis Ambiental y por los conocimientos que adquirí los cuales han sido muy valiosos para mi crecimiento profesional.

A mis amigos y compañeros de investigación (César, Jhonn, Zuly, Oscar, William G, William Q, Cristian, Michael, Jahaziel, Nathalia y Laura) por su apoyo y compañía en momentos difíciles, por sus consejos y por todo lo compartido dentro y fuera del laboratorio.

A la Universidad Nacional de Colombia y al laboratorio de Estado Sólido y Catálisis Ambiental

## Resumen

La reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  es una tecnología promisoría para el almacenamiento químico de energía a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Con el desarrollo del siguiente trabajo de grado se sintetizaron catalizadores de naturaleza básica tipo óxidos mixtos (OM) de CaCe y MgCe promovidos con cantidades nominales de  $\text{CeO}_2$  de 3 y 5 % en masa, por el método de coprecipitación. Las técnicas de caracterización a los cuales fueron sometidos revelaron diferencia entre las propiedades físicas de los sólidos, para el caso de los OM CaCe se presentan áreas superficiales, tamaños de cristalito y de partícula inferiores los determinados para los OM MgCe.

Por otra parte, con la incorporación de  $\text{CeO}_2$  a los OM se observaron tendencias decrecientes en el tamaño de cristalito y en el tamaño de partícula de los OM, solo las propiedades reductivas de los OM MgCe se afectaron obteniendo un descenso en el porcentaje de reducibilidad de los sólidos, adicionalmente, el estudio de espectroscopia IR de reflectancia difusa, muestra un aumento en los sitios de adsorción de  $\text{CO}_2$ , a la par con el incremento en la cantidad de promotor adicionado y de acuerdo a las bandas formadas sobre los OM se sugiere que la ruta de metanación de  $\text{CO}_2$  para los OM sintetizados es la ruta del formiato

Los resultados de la actividad catalítica muestran que los todos los OM presentan una mayor conversión de  $\text{CO}_2$  a bajas temperatura en comparación con el sólido de referencia de  $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y una selectividad del 100% a la formación de  $\text{CH}_4$  bajo las condiciones de  $\text{WHSV} = 60000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ , el incremento de la velocidad espacial genera una fuerte disminución en la conversión de  $\text{CO}_2$  y un aumento en la selectividad a  $\text{CO}$ , sin embargo, se aprecia una conversión mayor a medida que el contenido del promotor es mayor. Los ensayos de estabilidad indican que lo OM MgCe son estable y no presentan formación de depósitos de coque, en contraste, a los OM CaCe se forman depósitos de carbono, pero en menor medida en el OM con promotor.

Palabras claves: conversión de  $\text{CO}_2$ , metanación de  $\text{CO}_2$ , promotor de  $\text{CeO}_2$

## Abstract

The CO<sub>2</sub> methanation reaction is a promising technology for the chemical storage of energy from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, with the development of the following degree work, catalysts of a basic nature type mixed oxides (MO) of CaCe and MgCe promoted with amounts CeO<sub>2</sub> nominals of 3 and 5% by mass, by the coprecipitation method the were synthetized. The characterization techniques to which they were subjected revealed a difference between the physical properties of the solids, for the case of the MO CaCe, surface areas, crystallite and particle sizes are presented lower than those determined for the MO MgCe.

On the other hand, with the incorporation of CeO<sub>2</sub> to the OM, decreasing trends were observed in the crystallite size and in the particle size of the MO, only the reductive properties of the OM MgCe were affected, obtaining a decrease in the percentage of deductibility of solids, additionally, diffuse reflectance IR spectroscopy study shows an increase in the CO<sub>2</sub> adsorption sites, along with the increase in the amount of promoter added and according to the bands formed on the MO it is suggested that the CO<sub>2</sub> methanation pathway for synthesized MO is the formiate pathway

The results of the catalytic activity show that all the MO have a higher CO<sub>2</sub> conversion at low temperature compared to the Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reference solid and a selectivity of 100% to the formation of CH<sub>4</sub> under the conditions of WHSV = 60000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, the increase in space velocity generates a strong decrease in CO<sub>2</sub> conversion and an increase in selectivity to CO, however, a higher conversion is observed as the content of the promoter is higher. Stability tests indicate that MO MgCe are stable and do not present formation of coke deposits, in contrast, MO CaCe form carbon deposits, but to a lesser extent in MO with a promoter.

Keywords: CO<sub>2</sub> conversion, CO<sub>2</sub> methanation, CeO<sub>2</sub> promoter

## Contenido

1. Introducción .....	1
2. Estado del arte .....	4
2.1. Panorama ambiental y problemática del CO <sub>2</sub> .....	4
2.2. Captura y usos del CO <sub>2</sub> .....	5
2.3. Reacciones de conversión de CO <sub>2</sub> .....	6
2.4. Tecnologías <i>Power-to-gas</i> .....	7
2.5. Reacciones involucradas en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> .....	8
2.6. Mecanismo de reacción del proceso de metanación de CO <sub>2</sub> .....	10
2.7. Catalizadores empleados en la metanación de CO <sub>2</sub> .....	11
2.8. Uso del CeO <sub>2</sub> en la metanación de CO <sub>2</sub> .....	12
3. Antecedentes .....	13
4. Hipótesis .....	16
5. Objetivos.....	17
5.1. Objetivo general.....	17
5.2. Objetivos específicos .....	17
6. Metodología .....	18
6.1. Selección de variables para la síntesis.....	18
6.2. Obtención de catalizadores.....	18
6.3. Caracterización de los OM .....	19
6.3.1. Análisis Químico .....	19
6.3.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	19
6.3.3. Análisis textural.....	19
6.3.4. Temperatura programada de reducción (TPR-H <sub>2</sub> ).....	20
6.3.5. Análisis Morfológico .....	20
6.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET-AR) .....	20
6.3.7. Análisis por espectroscopia IR de reflectancia difusa (IR-CO <sub>2</sub> ) .....	20
6.4. Evaluación catalítica .....	21
7. Resultados y discusión.....	23
7.1. Caracterización .....	23
7.1.1. Análisis químico elemental de los OM.....	23
7.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	24
7.1.3. Análisis textural.....	26
7.1.4. Temperatura programada de reducción (TPR-H <sub>2</sub> ).....	26

7.1.5.	Análisis Morfológico .....	31
7.1.6.	Microscopia electrónica de transmisión (MET) .....	32
7.1.7.	Análisis de DRX después del proceso de reducción .....	34
7.1.8.	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (IR-CO <sub>2</sub> ).....	37
7.2.	Evaluación catalítica .....	40
7.2.1.	Estabilidad catalítica .....	44
7.3.	Comparación con la literatura .....	48
8.	Conclusiones .....	51
9.	Recomendaciones.....	52
10.	Bibliografía .....	53

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Sistemas catalíticos, condiciones de reacción y resultados relevantes para la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> .....	13
<b>Tabla 2.</b> Nomenclatura de los OM promovidos con CeO <sub>2</sub> .....	18
<b>Tabla 3.</b> Análisis químico elemental de los OM realizado por FRX y EDX.....	23
<b>Tabla 4.</b> Parámetros texturales para los OM CaCe y OM MgCe promovidos por CeO <sub>2</sub> .....	28
<b>Tabla 5.</b> Datos obtenidos a partir de los TPR-H <sub>2</sub> para los óxidos mixtos .....	31
<b>Tabla 6.</b> Tamaño de cristalito de Ni <sup>0</sup> calculados a partir de los DRX, y diámetro promedio de partícula obtenido a partir de MET .....	36
<b>Tabla 7.</b> Bandas de adsorción y asignación de carbonatos formados sobre la superficie de los OM CaCe y OM MgCe obtenidos por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa empleando el CO <sub>2</sub> como molécula sonda [74,104,164,165] .....	37
<b>Tabla 8.</b> Tamaño de cristalito determinado para lo OM antes y después de las pruebas de estabilidad catalítica. ....	46
<b>Tabla 9.</b> Determinación del porcentaje de coque y la cantidad de coque generado sobre los OM CaCe después de la prueba de estabilidad.....	47
<b>Tabla 10.</b> Comparación de los resultados obtenidos por OM sintetizados a la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> a 300°C frente a las investigaciones reportadas en literatura.....	48

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Medidas de la concentración de CO <sub>2</sub> en la atmosfera, el recuadro gris presenta los datos reportados para el año 2018, adaptado de [1,3].	1
<b>Figura 2.</b> Usos del CO <sub>2</sub> en la generación de producto de valor agregado [37]	6
<b>Figura 3.</b> Representación general del proceso Power-to-gas para la producción de CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> , adaptado de Peters et al [42]	8
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de reacción asociativa para la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> [48,52].	10
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de reacción disociativa para la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> [48,52].	11
<b>Figura 6.</b> Mecanismos de reacción propuestos para la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> en presencia de CeO <sub>2</sub> , ruta del formiato o asociativo y ruta del CO o disociativo [73,74]	13
<b>Figura 7.</b> Montaje catalítico empleado para la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> . Adaptado de la referencia.	21
<b>Figura 8.</b> Programa de reacción para la conversión de CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> por parte de los OM en diferentes temperaturas, (M) momento de toma de muestra	22
<b>Figura 9.</b> DRX de los OM CaCe promovidos con CeO <sub>2</sub> , (*) CaCO <sub>3</sub>	24
<b>Figura 10.</b> DRX de los OM MgCe promovidos con CeO <sub>2</sub> . (○) MgO (periclusa), (●) NiO (bunsenita) y (◆) CeO <sub>2</sub> (cerianita).	25
<b>Figura 11.</b> Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> . <b>A.</b> OM CaCe 0, <b>B.</b> OM CaCe 3 y <b>C.</b> OM CaCe 5	26
<b>Figura 12.</b> Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> . <b>A.</b> OM MgCe 0, <b>B.</b> OM MgCe 3 y <b>C.</b> OM MgCe 5	27
<b>Figura 13.</b> Perfil TPR-H <sub>2</sub> para lo OM CaCe promovidos con CeO <sub>2</sub> . Descomposición de las señales con arreglo Gaussiano realizado con el software OriginPro.	29
<b>Figura 14.</b> Perfiles de TPR-H <sub>2</sub> para los OM MgCe promovidos con CeO <sub>2</sub> . Descomposición de las señales con arreglo Gaussiano realizado con el software OriginPro.	30
<b>Figura 15.</b> Micrografías SEM de: <b>A.</b> OM CaCe 0, <b>B.</b> OM CaCe 3, <b>C.</b> OM CaCe 5, <b>D.</b> OM MgCe 0, <b>E.</b> OM MgCe 3 y <b>F.</b> OM MgCe 5.	32
<b>Figura 16.</b> Micrografía MET de los OM reducidos. <b>A.</b> OM CaCe 0Ce, <b>B.</b> OM CaCe 3%Ce, <b>C.</b> OM CaCe 5Ce, <b>D.</b> OM MgCe 0Ce, <b>E.</b> OM MgCe 3Ce y <b>F.</b> OM MgCe 5Ce. Diagrama de distribución de tamaño de partícula a la derecha.	33
<b>Figura 17.</b> Patrones de difracción para los sólidos reducidos Red de la serie OM CaCe. ▼ Ni metálico (Ni <sup>0</sup> ), □ Portlandita, Ca(OH) <sub>2</sub> y ◆ Cerianita CeO <sub>2</sub>	35
<b>Figura 18.</b> Patrones de difracción para los sólidos reducidos de la serie OM MgCe. ▼ Ni metálico (Ni <sup>0</sup> ), □ Portlandita Ca(OH) <sub>2</sub> y ◆ Cerianita CeO <sub>2</sub>	36
<b>Figura 19.</b> Espectros IR de reflectancia difusa utilizando CO <sub>2</sub> como molécula sonda sobre los OM CaCe promovidos con CeO <sub>2</sub> en el rango de 1200 a 1700 cm <sup>-1</sup> . <b>A.</b> OM CaCe 0% Ce, <b>B.</b> OM CaCe 3% Ce y <b>C.</b> OM CaCe 5% Ce y <b>D.</b> Área – Tiempo de contacto.	38
<b>Figura 20.</b> Espectros IR de reflectancia difusa utilizando CO <sub>2</sub> como molécula sonda sobre los OM CaCe promovidos con CeO <sub>2</sub> en el rango de 1100 a 1800 cm <sup>-1</sup> . <b>A.</b> OM MgCe 0% Ce, <b>B.</b> OM MgCe 3% Ce y <b>C.</b> OM MgCe 5% Ce	39
<b>Figura 21.</b> Curvas de conversión de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de la serie OM CaCe en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> . WHSV = 60000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	40
<b>Figura 22.</b> Curvas de conversión de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de la serie OMMgCe en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> . WHSV = 60000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	41

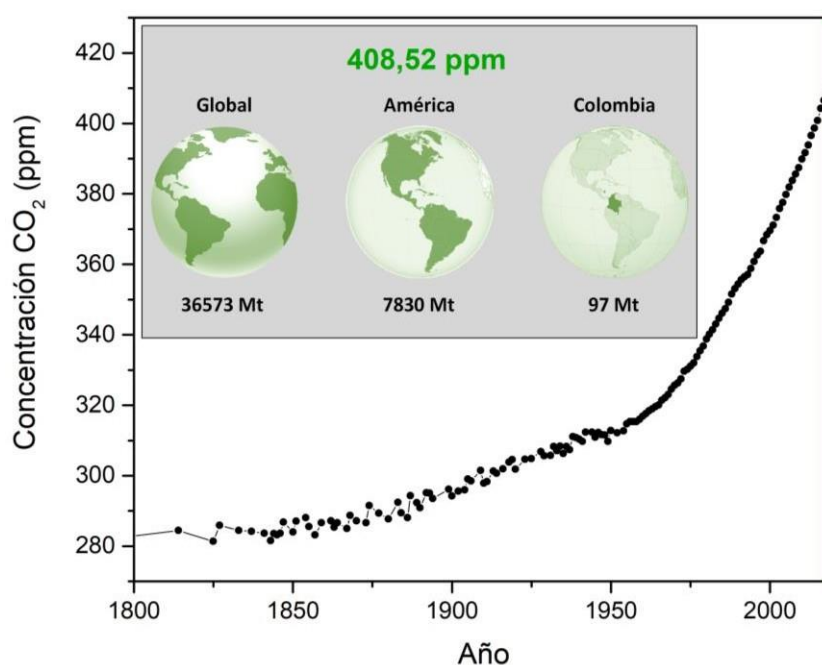
<b>Figura 23.</b> Curvas de conversión de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de la serie OM CaCe en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> . WHSV = 300000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figura 24.</b> Curvas de conversión de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de la serie OMMgCe en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> . WHSV = 300000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 25.</b> Ensayos de estabilidad de los OM en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> a 300 °C y WHSV de 300000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> . A. OM CaCe, B. OM MgCe.....	45
<b>Figura 26.</b> Perfiles de DRX de los OM luego de los ensayos de estabilidad catalítica. A. OM CaCe y B. OM MgCe.....	46
<b>Figura 27.</b> Termograma (ATG) de los óxidos de la serie OM CaCe Ce luego de los ensayos de estabilidad catalítica. A. OM CaCe 0 y B. OM CaCe 5.....	47

## Lista de siglas

<b>Siglas</b>	<b>Significado</b>
ATG	Análisis termogravimétrico
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BHJ	Barrett-Joyner-Halenda
COP	Conference of the parties (Conferencia de las partes)
DRX	Difracción de rayos X
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
FID	Flame ionization detector (Detector de ionización de llama)
FRX	Fluorescencia de rayos X
IR	Espectroscopia IR de reflectancia difusa
IPCC	Intergovernmental panel on climate change (Panel intergubernamental de expertos sobre el calentamiento global)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión internacional de química pura y aplicada)
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MET	Microscopia electrónica de transmisión
MOF	Metal-organic framework (Redes metal-orgánicas)
OM	Óxido mixto
ONU	Organización de las naciones unidas
ppm	Partes por millón
TCD	Thermal conductivity detector (Detector de conductividad térmica)
TPR	Temperatura programada de reducción
WHSV	Weight hourly space velocity (Velocidad espacial horaria en peso)

## 1. Introducción

En la actualidad, uno de los principales problemas ambientales que se registra en el mundo, es el aumento en la concentración del CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Dicho aumento puede agudizar los efectos del calentamiento global en el planeta. En efecto, en los últimos años se han sobrepasado los 400 ppm hasta alcanzar un valor de 408,52 en 2018, equivalente a un aumento superior al 30% en las emisiones de CO<sub>2</sub> desde el periodo preindustrial [1,2]. En la Figura 1 se presentan las mediciones realizadas para la concentración de CO<sub>2</sub>, se observa la tendencia creciente en las emisiones de CO<sub>2</sub> con el transcurso de los años, y para el 2018 (recuadro gris), cuando ya se superó las 400 ppm, se registró que el continente americano aportó el 21 % del total de emisiones con 36573 Mt de CO<sub>2</sub> y Colombia el 0,3 % que representa 97 Mt de CO<sub>2</sub> [1,3]



**Figura 1.** Medidas de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmosfera, el recuadro gris presenta los datos reportados para el año 2018, adaptado de [1,3].

A pesar de los diversos acuerdos políticos en torno al cambio climático los cuales buscan la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>, y al constante llamado del grupo intergubernamental de expertos sobre el calentamiento global (IPCC, por sus siglas en ingles) de la ONU quienes expresan la necesidad de acelerar las medidas implementadas para limitar el calentamiento global, la tendencia creciente en las emisiones de CO<sub>2</sub> no parece disminuir [4,5]. Por otra parte, con la proclamación de pandemia a inicios del 2020 por parte de la Organización Mundial de la Salud de la enfermedad del COVID-19 causada por el virus sars-cov-2, se ha registrado un descenso a nivel mundial del 17% en las emisiones de CO<sub>2</sub>, como resultado de las medidas de confinamiento de la población y disminución del tráfico terrestre, aéreo y marítimo, sin embargo, se prevé que este acontecimiento sea pasajero y con la reactivación económica las emisiones de CO<sub>2</sub> continúen en ascenso [6,7]. Lo anterior se suman a las diferentes posturas de algunos gobiernos que niegan el calentamiento global, así como la

dependencia de la sociedad en cuanto al uso de combustibles de origen fósil, esto hace que el reto sea muy difícil de enfrentar.

Colombia ha experimentado un creciente desarrollo de la mano de una economía de bajo consumo de carbono, por lo que es uno de los países que menos cantidad de gases de efecto invernadero genera, aportando el 0,35 % del total de emisiones a nivel global y el 3,4 % en América latina, ya que la mayor parte de la energía consumida en el país (76 %), proviene de centrales hidroeléctricas. No obstante, se prevé que ese modelo de desarrollo no sea sostenible a largo plazo, debido a que el crecimiento económico se mantiene y los requerimientos de energía en los diversos sectores económicos incrementa [8,9]. Además, se debe considerar el aporte en las emisiones de CO<sub>2</sub> de otras fuentes de energía fósil como el gas natural cuyo consumo ha aumentado recientemente y las procedentes de una futura demanda del carbón mineral [10]. Por lo tanto, es indispensable buscar medidas que permitan disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> o estrategias que permitan capturarlo para su posterior reutilización dándole un valor agregado.

La reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, es una alternativa sostenible viable para reutilizar y mitigar los efectos adversos de las emisiones de este gas sobre el medio ambiente. Este proceso ha sido ampliamente estudiado [11,12], y ha generado gran interés por su potencial en el almacenamiento químico de energía en forma de metano. Esta reacción, es un proceso, exotérmico el cual conduce a la formación de metano con una alta selectividad a bajas temperaturas y altas presiones. La disminución de la temperatura y de la presión han sido los desafíos más estudiados desarrollando catalizadores que tengan buen comportamiento catalítico a temperaturas más bajas y presión atmosférica sin formación de depósitos de carbono operando con relaciones estequiométricas de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> [13,14].

La metanación de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo entre 150 y 400 °C, con catalizadores de metales pertenecientes a los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica, en donde el Ni se prefiere por su alta conversión y selectividad, así como su bajo costo y mayor disponibilidad respecto a otros metales. Sin embargo, el rendimiento de los catalizadores de Ni puede verse afectado por el tipo de soporte catalítico empleado, por ejemplo, en sílices y alúminas el Ni sufre sinterización por lo cual la desactivación es rápida. Adicionalmente, los catalizadores en estos tipos de soportes generan depósitos de carbono; por otro lado, los soportes catalíticos que contiene Al pueden formar especies espinélicas con el Ni durante los procesos de calcinación y reacción, dificultando la formación de especies activas de Ni [15].

Los óxidos mixtos (OM) son materiales empleados como catalizadores aplicados a diversos procesos catalíticos como la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, estos óxidos pueden estar compuestos por metales alcalinotérreos (Mg, Ca, entre otros) los cuales se usan habitualmente como soporte de alta área superficial además de conferirles propiedades básicas al catalizador favoreciendo la adsorción del CO<sub>2</sub> sobre la superficie del sólido. La presencia de aluminio en este tipo de sólidos confiere estabilidad térmica y mecánica a los materiales además de ser químicamente inertes por lo que no interfieren en la conversión catalítica [16,17].

Por otra parte, la incorporación de óxidos de tierras raras como el CeO<sub>2</sub> se realiza con el objetivo de favorecer la formación de tamaños de partículas más pequeñas, lo cual a su vez puede mejorar la actividad catalítica, evita la formación de depósitos de coque, sumado a la capacidad de poseer la capacidad de transportar oxígeno con la capacidad de alternar sus estados de oxidación de +4 a +3 aumentando su velocidad de reacción [18].

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, en este trabajo de Maestría en Ciencias-Química se estudiaron catalizadores tipo óxidos mixtos de Ni-Mg-Al y Ni-Ca-Al promovidos con Ce obtenidos por el método de coprecipitación, buscando desarrollar catalizadores básicos con un promotor redox para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, teniendo como referencia estudios previos que muestran la viabilidad de este tipo materiales en reacciones de transformación de CO<sub>2</sub> [19–22].

En este manuscrito el lector encontrará, el estado del arte del que está compuesto con una revisión del panorama ambiental actual sobre el incremento en los niveles de CO<sub>2</sub>, seguido del proceso de captura y transformación en productos de valor agregado como las tecnologías *power-to-gas*, destacando el proceso de metanación de CO<sub>2</sub>, las reacciones involucradas y los mecanismos propuestos, seguido se listan los antecedentes que permitieron generar la hipótesis y los objetivos de este trabajo. Luego se mostrará la metodología empleada, donde se explicará el proceso de síntesis de los OM, los métodos de caracterización y la explicación de montaje y el programa de reacción para las pruebas catalítica de los OM. El elemento central de este trabajo de grado es el análisis y la discusión en torno a los resultados obtenidos de caracterización y de la evaluación catalíticas de los OM. Al finalizar se expondrán las conclusiones y las recomendaciones que se lograron alcanzar con esta investigación.

## 2. Estado del arte

### 2.1. Panorama ambiental y problemática del CO<sub>2</sub>

Las emisiones de CO<sub>2</sub> han aumentado en un 30 % desde el periodo preindustrial, causando gran preocupación por los posibles efectos adversos sobre el calentamiento global. Los principales procesos industriales que aportan al incremento en la concentración de este gas de efecto invernadero son la fermentación, la calcinación y más notablemente, el uso de los combustibles de origen fósil, contribuyendo con el 78 % del total de las emisiones liberada a la atmósfera. Adicionalmente, las industrias del hierro y el acero, la cementeras, las refinerías y las plantas químicas como las de producción de amoniaco, óxido de etileno y bio-etanol, hacen un aporte importante al balance de emisiones [23].

Si bien los gases de efecto invernadero son necesarios para que la vida se pueda mantener en la Tierra, con el aumento actual de las emisiones, se retiene una cantidad considerable de radiación infrarroja en la atmósfera, causando el calentamiento global, el cual a su vez da paso a cambios climáticos con consecuencias graves sobre el equilibrio del planeta [24].

Con el fin de mitigar el incremento en los niveles de CO<sub>2</sub> y prevenir posibles desastres naturales a causa del cambio climático, se han pactado varios convenios internacionales como el protocolo de Kyoto (1997), el acuerdo de París (COP21, 2015) y la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible, que buscan integrar medidas en las políticas de cada uno de los países desarrollados y en vía de desarrollo para planificar estrategias que permitan reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> [23,24]. El COP25 (Chile-Madrid “Tiempo de actuar”) fue el último encuentro desarrollado en el cual se buscó que se tomen medidas más ambiciosas para disminuir las emisiones y ratificar el cumplimiento del acuerdo de Paris para no aumentar la temperatura global en 1,5 °C para finales del siglo. Sin embargo, no todos los países mostraron estar comprometidos con esta causa entre ellos Estados Unidos, India y China, tres de las naciones que mayor cantidad de gases de efecto invernadero emiten [25,26].

Es evidente que aquellos países que cuentan con fuentes ricas en recursos energéticos fósiles (petróleo y gas) han logrado un crecimiento económico significativo a cambio de su respectiva degradación ambiental. El desarrollo económico de las naciones está estrechamente relacionado con el consumo de energía y el impacto negativo en el medio ambiente que contribuye al aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> [24]. La dependencia de estas fuentes de energía es cada vez mayor lo que a largo plazo puede traducirse en un déficit futuro de fuentes de energía convencionales. Para lograr el equilibrio entre las emisiones de CO<sub>2</sub> se deben aplicar tecnologías que permitan innovar en la generación de nuevas fuentes alternativas de energía y reestructurar su consumo, a través de un punto de vista económico donde el CO<sub>2</sub> sea una materia prima para la producción de compuestos químicos y combustibles por medio de técnicas de captura y reutilización [23,27].

A finales de 2019 e inicios de 2020 a causa de la pandemia provocada por el virus SARS-CoV2 causante de la Covid-19, se ha afectado la rutina social y económica mundial, es así que las medidas de confinamiento y aislamiento establecidas por los distintos gobiernos han ocasionado el descenso del 17 % en las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial. Esta aparente disminución obedece al bajo tráfico vehicular en las ciudades, un menor número de vuelos y desactivación de ciertos sectores de la economía. Sin embargo, los bajos

niveles actuales de CO<sub>2</sub> no se traducen en una tendencia decreciente, debido a que las medidas tomadas no afectan directamente las políticas establecidas en torno a las emisiones de gases de efecto invernadero por lo que se prevé que a medida que las actividades económicas se retomen la cantidad de CO<sub>2</sub> aumentará a niveles superiores [28,29]. Con base en lo anterior, la ONU y el IPCC han hecho un llamado a todas las naciones para que se tomen las medidas necesarias para que se puedan así cumplir los convenios de los acuerdos anteriores.

## **2.2. Captura y usos del CO<sub>2</sub>**

Anualmente se emiten en promedio 30 Gt de CO<sub>2</sub>, de las cuales alrededor del 2,1 y 2,5 % son resultados de procesos químicos industriales y el resto proviene de la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) [30]. El CO<sub>2</sub> es un producto de la combustión ya sea de origen biológico o químico, su captura, almacenamiento y utilización es de interés desde hace mucho tiempo con el objetivo de dar un valor agregado a esta materia prima a través de su conversión en otros productos químicos de interés [31].

La captura del CO<sub>2</sub> depende de factores como la presión parcial, las condiciones de operación y la composición de la mezcla de los gases. Entre los métodos empleados para su captura se encuentra el método de poscombustión, el cual es utilizado luego de la generación de energía térmica, por ser la tecnología más rentable y desarrollada a nivel industrial. Este tipo de procesos usa disolventes orgánicos, generalmente aminas con altos valores de calor de absorción [32].

Por su parte, el método de precombustión hace referencia a la eliminación del CO<sub>2</sub> obtenido como subproducto de una reacción de conversión, por medio de procesos de adsorción, absorción, separación con membranas o criogénicos, siendo los procesos de absorción los más extensamente aplicados [33]. Al igual que el método de poscombustión, este emplea solventes que de acuerdo con su interacción se pueden clasificar como químicos o físicos. En el proceso de absorción con solventes ocurre una reacción donde se usa carbonato de potasio o alcanolaminas (monoetanolamina, dietanolamina, entre otras); las alcanolaminas por poseer un carácter alcalino más fuerte, facilitan el fenómeno de absorción de CO<sub>2</sub> en comparación con los carbonatos [34].

Por otra parte, el proceso de adsorción ha tenido un creciente interés debido a su potencial en la disminución de los requerimientos energéticos, variedad de condiciones de operación y a los diferentes materiales sólidos que se pueden emplear. Actualmente, se encuentran en etapa de investigación materiales como las zeolitas, redes metal orgánicas (MOF), carbón activado, adsorbentes basados en metales alcalinos, adsorbentes sólidos basados en aminas e hidrotalcitas [35,36]. Dentro de estas posibilidades, los óxidos de metales alcalinotérreos como CaO y MgO derivados de hidrotalcitas han mostrado elevado potencial en los procesos de adsorción de CO<sub>2</sub>, debido a que poseen una alta área superficial y abundantes sitios básicos, logrando una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de hasta de 1,4 mmol g<sup>-1</sup> a 400 °C [37]. Por supuesto con diferentes tipos de materiales se puede alcanzar una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> capturado, no obstante, para el caso de los MOF y de los carbones activados, la capacidad de adsorción es dependiente de la presión y generalmente, es mayor a mayores presiones con temperaturas por encima de los 500 °C CO<sub>2</sub> [32,37]

En los últimos años los estudios se han enfocado en el desarrollado de técnicas de captura y reutilización de CO<sub>2</sub> como el *Cal-looping*, las cuales son de interés industrial como una potencial solución la capturar el CO<sub>2</sub> procedente de las centrales eléctricas a base de la quema de carbón. Esta técnica se fundamenta en el proceso cíclico reversible de carbonatación y descarbonatación del CaO, un material de bajo costo, disponible y no toxico a CaCO<sub>3</sub> [38,39]. El material carbonatado puede luego ser regenerado con una remoción de CO<sub>2</sub> del 80 al 90%, sin embargo, entre sus principales desventajas que presenta es la temperatura de regeneración que se encuentra por encima de los 930 °C, sumado a la formación de agregados CaO provocando la drástica disminución del área disponible para que se adsorba el CO<sub>2</sub> [38,40], no obstante, este tipo de tecnología ha despertado el interés de otros procesos industriales que emiten CO<sub>2</sub> como la cementeras que estima un valor promedio de 15 € por tonelada de CO<sub>2</sub> capturada, convirtiéndolo en un método económicamente rentable para el control de las emisiones [40].

Sumado a las tecnologías de captura del CO<sub>2</sub>, también se exploran estrategias que permitan su utilización. Se estima que la cantidad de dióxido de carbono utilizados en la elaboración de nuevos productos químicos esta alrededor de las 300 y 500 Mt por año [30]. El CO<sub>2</sub> es usado en un amplio rango de procesos industriales, logrando obtener una gran variedad de productos, de esta forma los compuestos resultantes de la conversión del CO<sub>2</sub> pueden categorizarse en productos químicos y combustibles.

### 2.3. Reacciones de conversión de CO<sub>2</sub>

La utilización del CO<sub>2</sub> se considera un enfoque de interés no solo porque podría contribuir a la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> si no para la producción de compuestos de una gran variedad de compuestos de interés. Por lo tanto, se debe cambiar el paradigma y ver en el CO<sub>2</sub> como una fuente de recursos y no como un problema, generando un nuevo tipo de economía centrada en el C. la utilización del CO<sub>2</sub> se puede dividir en cuatro categorías principales, producción de productos químicos, producción de combustibles, utilización biológica y utilización que no requiere conversión de CO<sub>2</sub> [41,42].

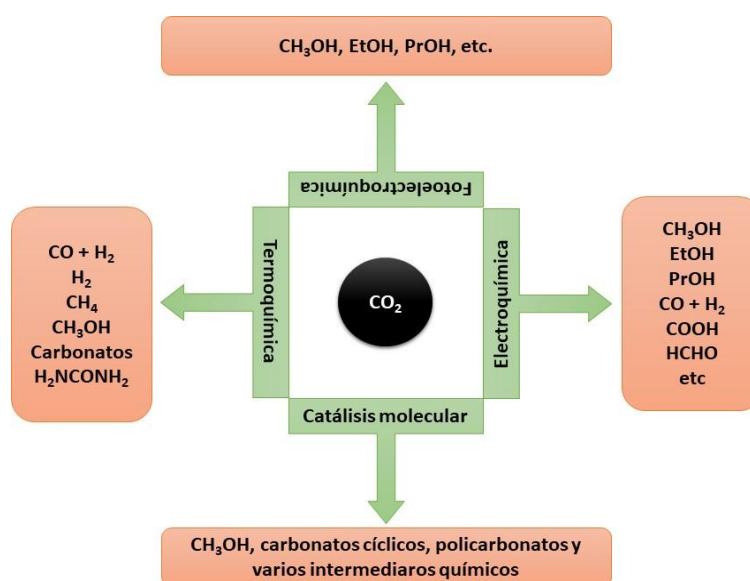


Figura 2. Usos del CO<sub>2</sub> en la generación de producto de valor agregado [43]

El uso del CO<sub>2</sub> en procesos tecnológicos que no requieren su conversión incluye todas los procesos en los cuales no hay generación de otro producto químico y que por lo general concluye con la ventilación del CO<sub>2</sub>, las principales procesos industriales que se encuentran en esta categoría son la industria alimentaria (aditivo para bebidas, empaçado de alimentos, extracción de aromas, entre otros), fumigantes, extintores, industria mecánica (moldura, corte y soldadura), industria electrónica, tratamiento de aguas, entre otras [41,44].

Las últimas investigaciones se centran en el uso del CO<sub>2</sub> en diversas aplicaciones diferente a su almacenamiento, desarrollando tecnologías que permitan reutilizar el CO<sub>2</sub> través de su conversión en productos químicos y en la producción sostenible de combustible, como se indica en la Figura 2 [43]. La conversión térmica del CO<sub>2</sub> desde el punto de vista económico se aplica en mayor medida a la producción de urea lo que equivale a 155 Mtaño<sup>-1</sup> y su sucesiva transformación en nitratos y fertilizantes líquidos, por otro lado, la producción de carbonatos es un eslabón fuerte en la transformación térmica del CO<sub>2</sub>, es de vital importancia para la producción de plásticos y aditivos para el suelo [44,45].

Desde el punto de vista electroquímico del CO<sub>2</sub> se presentan varios problemas relacionados con el establecimiento de métodos que permita obtener productos de manera selectiva y eficiente, sin embargo, es posible obtener ácido fórmico, etanol, metanol y metano. Las investigaciones en este frente se centran en superar sus barreras operacionales para obtener una alta eficiencia [44]. La implementación de la catálisis molecular se ha implementado a nivel industrial en las reacciones de carboxilación, formación de epóxidos, carbonatos orgánicos y polímeros siendo una forma de almacenamiento químico de CO<sub>2</sub> [41,44].

En principio, el CO<sub>2</sub> se utiliza como fuente de carbono para la producción de alcoholes e hidrocarburos, que son productos energéticos que tienen mayor mercado en comparación con la generación de productos químicos. La tecnología *Power-to-gas*, es usada para la formación de CH<sub>4</sub> a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, y es considera como reacción multipropósito debido a que da solución al reciclaje de carbono y el almacenamiento de H<sub>2</sub>, sumado a su infraestructura de almacenamiento y transporte [41,46].

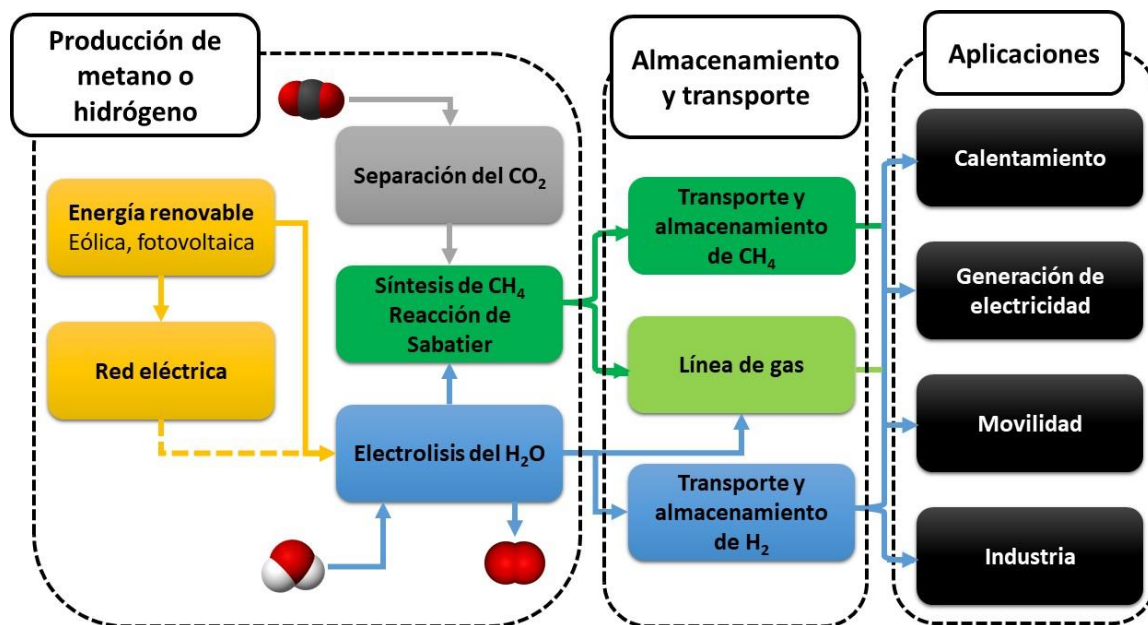
#### **2.4. Tecnologías *Power-to-gas***

La denominación *Power-to-gas* hace referencia a los sistemas en los cuales el producto final es un combustible gaseoso, este tipo de tecnologías presenta ventajas en comparación con los métodos tradicionales de almacenamiento y liberación de energía ya que el almacenamiento de energía en forma de gas permite su acopio por tiempos más prolongados sin pérdida de su poder energético [47].

Dentro de estas tecnologías se encuentra la metodología *Power-to-methane* la cual se basa en el almacenamiento químico de energía a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> para producir metano. El metano (35.69 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) es uno de los hidrocarburos más ampliamente utilizado como combustible en la generación de electricidad y producción de calor, y en comparación con el hidrógeno (28,82 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) posee mayor poder energético por unidad de volumen [48]. Estas características han propulsado el escalamiento de este proceso a escala piloto (ver Figura 3), la producción de H<sub>2</sub> se realiza vía electrólisis del H<sub>2</sub>O por medio electrolizadores generalmente de naturaleza alcalina, por otro lado, el CO<sub>2</sub> proviene de fuentes de origen fósil, biomasa, procesos industriales o del aire, el cual, es capturado y purificado por medio de aminas. Finalmente, el proceso catalítico se realiza en reactores que operan a

temperaturas entre los 200 y 550 °C y en el rango de presión de 1 a 100 bar, con catalizadores generalmente con fase activa de Ni, debido a su alta actividad y buena selectividad a la formación de metano [49,50].

Más de 30 grupos a nivel mundial establecidos en su mayoría en Europa (Alemania, Bélgica, España, entre otros) se centran en el estudio y escalado industrial del proceso de metanación de CO<sub>2</sub> iniciando con la primera planta construida en el año 2003 por el Instituto de Tecnología de Tohoku con una pequeña producción de 1 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, hasta la conocida planta E-gas de la empresa Audi, cuya operación presenta una capacidad de generación de 6300 kW de poder [47,51].



**Figura 3.** Representación general del proceso *Power-to-gas* para la producción de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, adaptado de Peters et al [48].

A pesar del potencial de la tecnología *Power-to-methane*, existen ciertas dificultades desde el punto de vista de competitividad contra otras fuentes de producción de energía como el gas natural, debido al alto costo en el proceso de electrolisis y al tiempo necesario para el arranque del proceso de metanación a una mayor escala, desafortunadamente la conversión de energía a gas aún se encuentra en etapa de estudio, sin embargo las investigaciones se han enfocado en estos inconvenientes y se espera que el camino hacia la sostenibilidad tome su curso y que para el 2050 haya una reducción del 75% de los costos de implementación de la tecnología *Power-to-gas* con un aumento en la producción de CH<sub>4</sub> y una mayor automatización del proceso [51,52].

## 2.5. Reacciones involucradas en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>

La reacción de metanación de CO<sub>2</sub> (ver Reacción 1), también conocida como reacción de Sabatier, es una de las tecnologías *Power-to-gas* más investigada en la actualidad por su potencial en el almacenamiento químico de energía. La conversión del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> es una reacción exotérmica que se lleva a cabo a temperaturas entre 150 y 500 °C, en un

rango de presión que va desde la presión atmosférica hasta los 100 bar. Esta reacción hace uso de un catalizador metálico soportado, preferiblemente Ni [14,22,53].



Aunque idealmente se espera que el producto de la reacción sea  $\text{CH}_4$ , también pueden presentarse reacciones múltiples, obteniéndose productos gaseosos como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , hidrocarburos más grandes como el  $\text{C}_2\text{H}_4$  y algunos compuestos que pueden contener oxígeno como el metanol, el ácido acético, el ácido metanoico, entre otros [54].

La reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  (Reacción 1) se puede ver como una serie de reacciones que puede involucrar en un primer paso una reacción de desplazamiento de agua a gas invertida (*reverse water-gas shift*) (Reacción 2), seguida de una reacción de metanación de  $\text{CO}$  (Reacción 3) [21].



Por otra parte, los factores que influyen sobre la Reacción 1 son la temperatura, la presión, la relación de los reactantes  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  y la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . Al ser la metanación de  $\text{CO}_2$  una reacción exotérmica la conversión a  $\text{CH}_4$  disminuye a medida que la temperatura aumenta, por otra parte, a medida que la presión aumenta la conversión se ve favorecida [55]. En estudios catalíticos en donde las condiciones de temperatura están por encima de los  $600^\circ\text{C}$  a 1 atm la conversión aumenta de forma gradual debido a que se favorece la reacción de cambio de agua a gas (*water-gas shift*) (Reacción 4), impidiendo la formación de carbono.



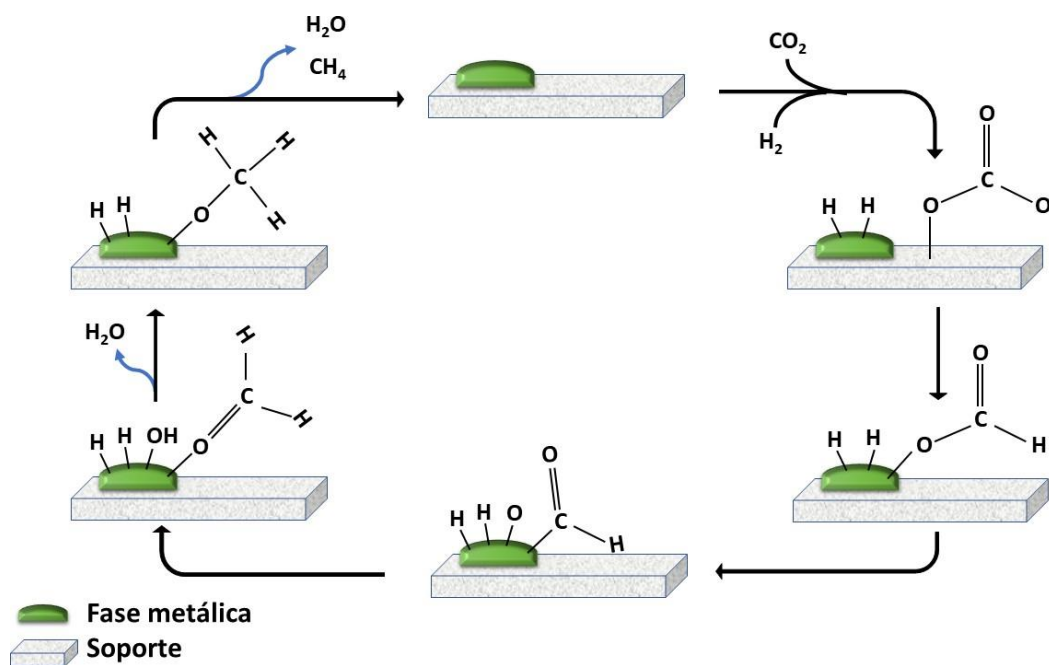
Igualmente, cuando la relación de los reactantes ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) es igual a 2 (menor a la estequiométrica) se logra una conversión del 50 % con una selectividad a  $\text{CH}_4$  del 73 % y un rendimiento del 40 %, además, se encuentran depósitos de carbono de alrededor del 50 % favoreciendo las reacciones de Boudouard (Reacción 5), craqueo de metano (Reacción 6), reducción de monóxido de carbono (Reacción 7) y reducción de dióxido de carbono (Reacción 8). Por lo tanto, para lograr mayores porcentajes de conversión con la menor cantidad de deposición de carbono se ha determinado que es conveniente una relación igual o mayor a 4.



Por último, la adición de vapor de agua al sistema catalítico ocasiona una leve disminución en la conversión de  $\text{CO}_2$  y cambios menores en la selectividad hacia  $\text{CH}_4$ . De acuerdo con la reacción de cambio de agua a gas (Reacción 4), al agregar vapor de agua a la alimentación de los gases, se garantiza que no se formen depósitos de carbono y por lo tanto que los catalizadores no sufran desactivación.

## 2.6. Mecanismo de reacción del proceso de metanación de CO<sub>2</sub>.

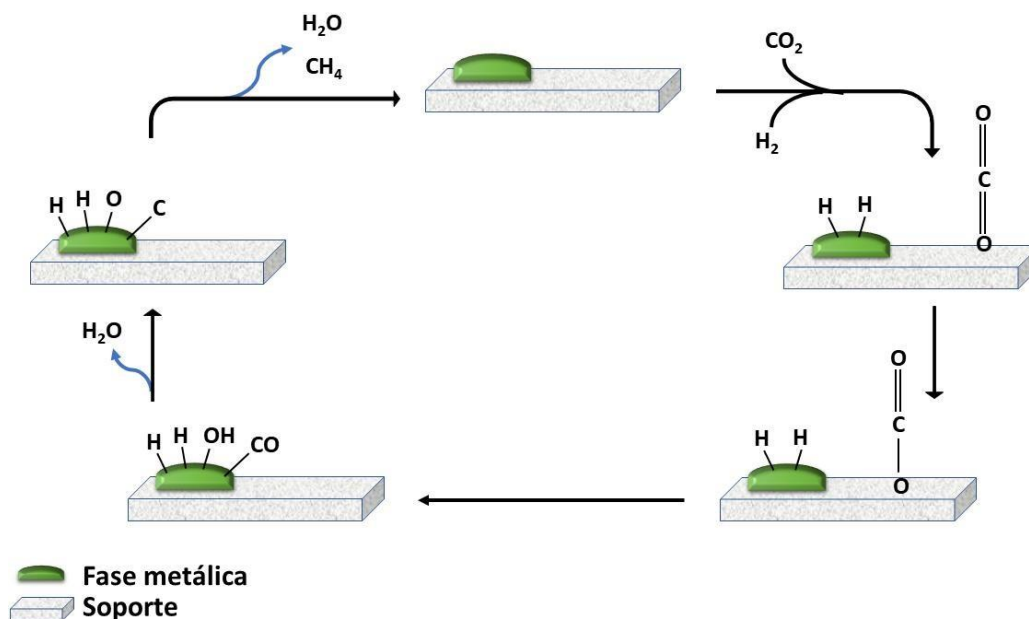
En la literatura se han propuesto dos mecanismos de reacción para la metanación del CO<sub>2</sub> a partir de los estudios realizados por diferentes técnicas espectroscópicas y modelación computacional. El primero de ellos sugiere la adsorción de CO<sub>2</sub> junto con especies de H<sub>ad</sub> (ver Figura 4), formando especies oxigenadas. En contacto con la superficie, el CO<sub>2</sub> forma especies carbonato que luego se hidrogenan para formar bicarbonatos (HCO<sub>3ad</sub>) hasta generar el intermediario formiato (HCOO<sub>ad</sub>), el cual es esencial para la generación de CH<sub>4</sub> al igual que a la formación de CO [56–58]. Esta ruta fue estudiada con un catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> identificando las bandas de los modos vibracionales de las especies formiato a 1376, 1393 y 1593 cm<sup>-1</sup> [58,59].



**Figura 4.** Mecanismo de reacción asociativa para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> [56,60].

El segundo posible mecanismo describe una adsorción disociativa de CO<sub>2</sub> en CO<sub>ad</sub> y O<sub>ad</sub> como los principales intermediarios de esta ruta de metanación (ver Figura 5) y cuya activación se da sobre la partícula metálica, luego prosigue la reacción disociativa a C<sub>ad</sub> y O<sub>ad</sub>, hasta su posterior hidrogenación a CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O [56,58,60], siendo una reacción análoga a la hidrogenación de CO.

La formación de la especie CO<sub>ad</sub> se ha comprobado por medio de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> sobre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a través de espectroscopia infrarroja, identificando las bandas del estiramiento del enlace C-O (2092, 2048 y 2024 cm<sup>-1</sup>), las vibraciones simétricas y asimétricas del C-O (2092 y 2024 cm<sup>-1</sup>) y a la banda de 2048 cm<sup>-1</sup> asociada a la unión directa del CO con el metal [58,61]. También se ha sugerido que luego de la adsorción disociativa sobre la partícula metálica, el CO<sub>ad</sub> puede migrar al soporte donde se puede convertir en metano siguiendo la ruta del formiato [58,62].



**Figura 5.** Mecanismo de reacción disociativa para la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  [56,60].

## 2.7. Catalizadores empleados en la metanación de $\text{CO}_2$ .

Para la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  se han realizado diversos estudios sobre la composición, método de síntesis y activación de los catalizadores para este proceso catalítico. Se ha comprobado que los elementos de los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica son activos para la conversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , sobresaliendo metales nobles como el  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Rh}^0$ . Sin embargo, los altos costos de sus sales precursoras incrementan los precios de este tipo de catalizadores [63,64]. Frente a esta limitante, otra serie de elementos metálicos se han probado, destacándose el  $\text{Ni}^0$  principalmente por su alta actividad y selectividad, además de su bajo costo [65–70]. Otras fases metálicas como Mo, Ag y Au también se han probado pero la presencia de reacciones simultáneas como la *reverse water gas shift* afectan la selectividad de la reacción [13,64].

Los óxidos de metales multicomponentes son materiales versátiles empleados en diversos procesos que van desde soportes catalíticos, oxidación de hidrocarburos, deshidrogenación oxidativa de alcanos, combustión de compuestos orgánicos volátiles, hidrogenación de  $\text{CO}_x$ , entre otros [16,71]. El atractivo de este tipo de materiales radica en la variable composición de este tipo de materiales abarcan una gran cantidad de elementos de la tabla periódica, partiendo de metales alcalinos a metales de transición, por ejemplo, los óxidos de metales alcalinotérreos y metaloides como el  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , entre otros, proporcionan soporte, estabilidad y área superficial [71–73]. La preparación de este tipo de materiales se puede realizar por diversos métodos como el sol-gel, pirólisis por aspersión, coprecipitación, entre otros.

El método de coprecipitación es uno de los métodos más populares y reportados para la obtención de óxidos mixtos, además de ser reconocido por no utilizar disolventes tóxicos, no requiere de precursores complejos, se realiza a temperaturas por debajo de los  $100\text{ }^\circ\text{C}$

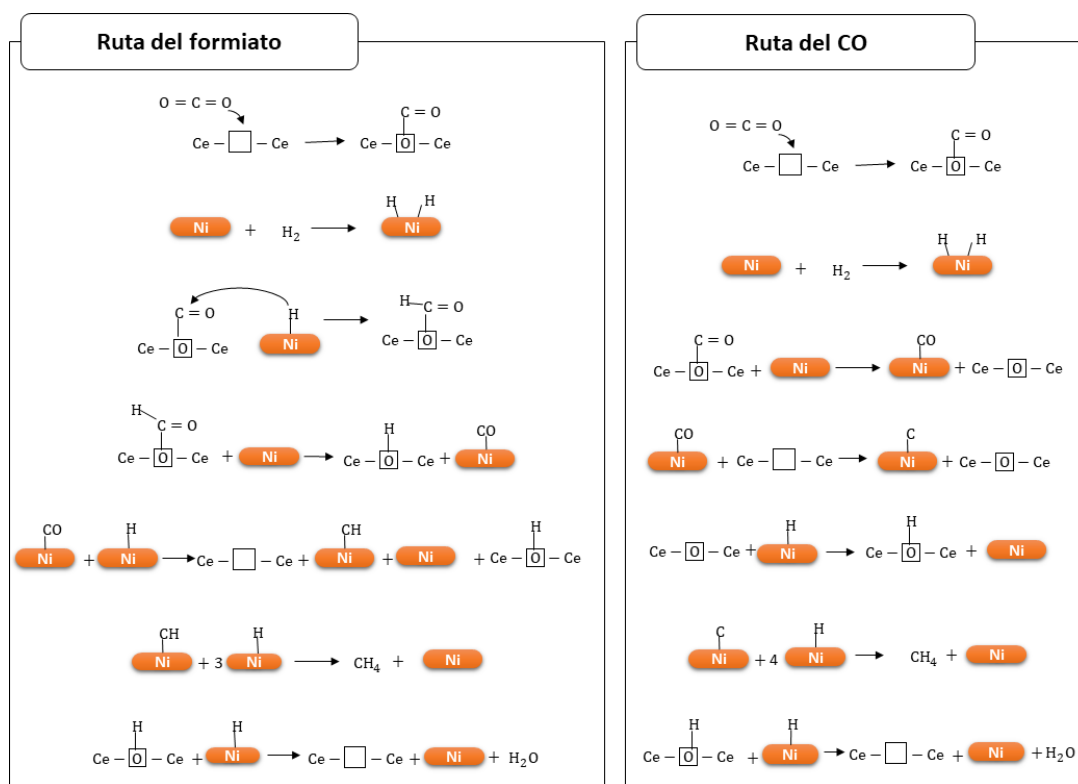
y sobre todo es fácilmente escalable a nivel industrial [74–76]. En el proceso de síntesis las sales del metal activo y del soporte (nitratos, cloruros o sulfuros) son disueltos y mezclados resultando en la nucleación y crecimiento del precursor sólido en un solo paso, luego la solución precursora es adicionada a un agente precipitante de carácter básico formando carbonatos o hidróxidos de baja solubilidad que hacen que precipiten. Durante el proceso de síntesis se debe controlar las fluctuaciones en los parámetros de pH, temperatura o agitación que pueden generar patrones irregulares de nucleación y crecimiento o precipitaciones en etapas, resultando en precipitaciones incompletas [77–79].

Se ha comprobado que la incorporación de óxidos perteneciente a elementos alcalinotérreos como el CaO y MgO mejora las propiedades básicas de los sólidos, las cuales son relevantes en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> [80,81]. De acuerdo con los estudios de TPD-CO<sub>2</sub> reportados en la literatura la basicidad de este tipo de sólido se debe a tres contribuciones, la primera a grupos OH de Brønsted débiles, la segunda a la formación del par metal-oxígeno de Lewis de fuerza media y sitios básicos fuertes de Lewis asociados a aniones de oxígeno (O<sup>2-</sup>) [82]. El CO<sub>2</sub> de naturaleza ácida se adsorbe fuertemente sobre la superficie de este tipo de materiales activándose a través de la formación de especies carbonatos [83]

## **2.8. Uso del CeO<sub>2</sub> en la metanación de CO<sub>2</sub>**

La incorporación de óxidos de tierras raras (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre otros), es cada vez más común en la síntesis de catalizadores heterogéneos, con el propósito de superar los efectos causantes de la desactivación catalítica como lo son la sinterización y la deposición de coque [84]. El CeO<sub>2</sub> ha sido estudiado como soporte catalítico, solo o en combinación con otros óxidos; como promotor, se han realizado estudios con la adición en diversas cantidades porcentuales que van desde el 2 al 10 % en masa e incluso en algunos estudios se ha llegado a adicionar el 20 % [85], encontrando distintos efectos positivos como incremento en la estabilidad térmica de los sólidos, promoción de la dispersión de la fase metálica en especial del Ni sobre la superficie y fortalecimiento de la interacción entre el soporte y la fase metálica. Adicionalmente, se ha comprobado que la presencia de CeO<sub>2</sub> mejora de forma significativa la resistencia a la deposición de carbono sobre la superficie del catalizador [86–88].

Por otra parte, el comportamiento redox de CeO<sub>2</sub> al presentar una coexistencia de especies Ce<sup>+4</sup> y Ce<sup>+3</sup> le confiere al CeO<sub>2</sub> una alta disposición de vacancias de oxígeno. En la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, el CeO<sub>2</sub> puede participar en el mecanismo de reacción a través de las vacancias de oxígeno y puede seguir las dos rutas anteriormente descritas (ver Figura 6) [89,90]. No obstante, sin importar el mecanismo por el cual suceda la reacción, se ha llegado a un consenso en que la presencia de CeO<sub>2</sub> aumenta la actividad catalítica al activarse el CO<sub>2</sub> sobre las vacancias de oxígeno. Lo anterior debido a que la quimisorción del CO<sub>2</sub> tiene lugar en las vacancias de oxígeno del CeO<sub>2</sub>, disociándose en CO<sub>ad</sub> y transfiriendo el oxígeno al promotor, restaurando el equilibrio de oxígeno. Luego, los átomos de oxígenos presentes en el CeO<sub>2</sub> pueden reaccionar con los átomos de carbono presentes para generar CO<sub>2</sub>, que después reacciona con H<sub>2</sub> para generar CH<sub>4</sub>[91,92].



**Figura 6.** Mecanismos de reacción propuestos para la reacción de metanación de  $CO_2$  en presencia de  $CeO_2$ , ruta del formiato o asociativo y ruta del CO o disociativo [91,92].

### 3. Antecedentes

En la literatura se encuentran varias investigaciones relacionadas con la metanación de  $CO_2$ , en el siguiente trabajo nos centramos en aquellos estudios que utilizaron catalizadores con fase activa de  $Ni^0$  y/o emplearon como promotor el  $CeO_2$ , los cuales se presentan de forma resumida en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Sistemas catalíticos, condiciones de reacción y resultados relevantes para la reacción de metanación de  $CO_2$

Catalizador	Promotor	Resultados relevantes		Ref
		Condiciones de reacción	Desempeño Catalítico	
Ni/Mg-Al (NiLaX)	% La 2 5 8	$M_{cat} = 0,2 \text{ g}$ P= Atmosférica T= 200 – 450 °C F= 150 mLmin <sup>-1</sup>	TC 350 °C NiLa0= 85 % NiLa2= 85% NiLa5= 89% NiLa8= 89%  $S_{CH_4} = <95\%$	[93]
Ni/KCC-1	NA	$M_{cat} = 0,2 \text{ g}$ P= ---- T= 150 – 450 °C	TC 400 °C KCC-1= 5,32 Ni/KCC-1: 92 %	[94]

		F= ----	S <sub>CH4</sub> = -----	
NiAl-MO Ni <sub>x</sub> Al-MO X= 2, 3, 4, 5, 6 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NA	M <sub>cat</sub> = 0,5 g P= ---- T= 150 – 400 °C F= 40 mLmin <sup>-1</sup>	TC 300 °C NiAl-MO= 78% Ni <sub>2</sub> Al-MO= 81% Ni <sub>3</sub> Al-MO= 83% Ni <sub>4</sub> Al-MO= 89% Ni <sub>5</sub> Al-MO= 89% Ni <sub>6</sub> Al-MO= 89% Ni <sub>x</sub> Al-MO= 89% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 34%  S <sub>CH4</sub> = <95%	[95]
Ni/ZSM-5 Ni/SBA-15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/SiO <sub>2</sub> Ni/MCM-41	NA	M <sub>cat</sub> = 0,5 g P= ---- T= 200 – 450 °C F= 40 mLmin <sup>-1</sup>	TC 400 °C Ni/ZSM-5= 78% Ni/SBA-15= 75 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 72% Ni/SiO <sub>2</sub> = 68% Ni/MCM-41= 67%	[96]
Ni/ZrO <sub>2</sub> -5-V  (Ni-X/ZrO <sub>2</sub> -5-V)	1%  La Ce Fe Co	V <sub>cat</sub> = 0,5 mL P= Atmosférica T= 300 – 500 °C F= ----	TC 450°C  Ni/ZrO <sub>2</sub> -5-V = 76%, S <sub>CH4</sub> = 89% Ni-La/ZrO <sub>2</sub> -5-V= 82%, S <sub>CH4</sub> = 85% Ni-Ce/ZrO <sub>2</sub> -5-V= 81%, S <sub>CH4</sub> = 85% Ni-Fe/ZrO <sub>2</sub> -5-V = 77%, S <sub>CH4</sub> = 98% Ni-Co/ZrO <sub>2</sub> -5-V = 77%, S <sub>CH4</sub> = 92%	[15]
25%Ni/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  (Ni-M)  Meth 134	15%CeO <sub>2</sub> 15%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15%Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15%ZrO <sub>2</sub>	M <sub>cat</sub> = 0,3 g P= 5 bar T= 200 – 350 °C F= 200 mLmin <sup>-1</sup>	TC 300 °C Ni= 72% Ni-CeO <sub>2</sub> = 91% Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 95% Ni-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 85% Ni-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 75% Ni-ZrO <sub>2</sub> = 74% Meth 134= 51%  S <sub>CH4</sub> = < 99%	[97]
Ni/Al NiCe/Al Ni/CeAl	1% Ce	M <sub>cat</sub> = 0,5 g WHSV= 30000 T= 380 – 480 °C	TC 440 °C Ni/Al= 84% NiCe/Al= 87% Ni/CeAl= 84%  S <sub>CH4</sub> = 100%	[98]

Ni(X)Al	X = 5%  La Y Ce	M <sub>cat</sub> = 0,03 g P= Atmosférica T= 225 – 425 °C F= 240 mLmin <sup>-1</sup>	TC 325°C NiAl= 57% NiLaAl= 72% NiYAl= 64 % NiCeAl= 69%  S <sub>CH4</sub> = <90%	[99]
NiMgAl/SiC NiMgAl Ni/SiC	NA	M <sub>cat</sub> = 0,1 g P= Atmosférica T= 200 – 500 °C F= 130 mLmin <sup>-1</sup>	TC 400°C NiMgAl/SiC= 79% NiMgAl=73 % Ni/SiC= 68%  S <sub>CH4</sub> = <90%	[100]
Ni(X)MgAl  Ni(X) %X=10,3 16,2 27,3 36,8 42,5	NA	GHSV= 12,000 T= 200 – 500 °C F= 100 mLmin <sup>-1</sup>	TC 350 °C Ni10,3= 61% Ni16,2= 63% Ni27,3= 74% Ni36,8= 79% Ni42,5= 82%  S <sub>CH4</sub> = <98%	[101]

NA: no aplica

TC: Temperatura de conversión

S<sub>CH4</sub>: Selectividad a CH<sub>4</sub> (%)

P: Presión

T: rango de temperatura

F: Flujo

#### **4. Hipótesis**

Los óxidos mixtos obtenidos de NiCaAl y NiMgAl promovidos con Ce, serán catalizadores promisorios para ser empleados en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> con un alto porcentaje de conversión, alta selectividad y con una baja formación de depósitos de coque. La incorporación del Ce como promotor de los catalizadores permitirá mejorar las propiedades básicas y redox de los sólidos logrando una alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> lo que impedirá la formación de coque sobre los catalizadores.

## **5. Objetivos**

### **5.1. Objetivo general**

Estudiar la metanación de  $\text{CO}_2$  usando catalizadores tipo óxidos mixtos (Ni-Mg-Al y Ni-Ca-Al) con características básicas y promovidos con  $\text{CeO}_2$ .

### **5.2. Objetivos específicos**

- Determinar el efecto del Mg y del Ca en el desempeño catalítico de los óxidos mixtos (Ni-Mg-Al y Ni-Ca-Al) promovidos con  $\text{CeO}_2$ .
- Evaluar el efecto del contenido nominal de Ce (0, 3 y 5% en peso) en el desempeño catalítico de los óxidos mixtos (Ni-Mg-Al y Ni-Ca-Al).

## 6. Metodología

### 6.1. Selección de variables para la síntesis

La selección de las variables de la síntesis de los OM se realizó con base en las investigaciones desarrolladas anteriormente en el grupo de estado sólido y catálisis ambiental (ESCA) [102–104]. Se seleccionó una relación  $M+Ni/Al=3$  (siendo M: Ca o Mg), pues es la relación típica de las hidrotalcitas naturales, una relación  $M/Ni=2$  para que el sólido contenga aproximadamente un 40 % en peso de Ni, además, de permitir la reducción del NiO a temperaturas relativamente bajas, pues un incremento de esta relación puede llevar a que la reducción ocurra a una temperatura que es muy difícil de lograr en condiciones de pretratamiento. La temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación, se seleccionó como 500 °C y 16 h respectivamente, esta temperatura permite la formación de los óxidos mixtos sin que haya una sobreexposición térmica del sólido que promueva la sinterización de la partícula metálica de Ni y que facilite la formación especies de NiO de difícil reducción. Por su parte, se seleccionaron valores de 3 y 5 % en peso del promotor, dado que, en estudios previos, se encontró que, entre estos dos valores, se obtuvieron los mejores resultados para sólidos similares en la reacción de reformado seco de metano [105].

### 6.2. Obtención de catalizadores.

La obtención de los óxidos mixtos (OM) de CaCe y MgCe promovidos por CeO<sub>2</sub> se realizó por el método de coprecipitación siguiendo la metodología de síntesis reportada por Daza et, al. [106].

Se emplearon los nitratos comerciales de Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>. Se prepararon disoluciones de los metales manteniendo relaciones molares de Mg/Ni=2 y Mg+Ni/Al=3 para los óxidos de MgCe y Ca/Ni=2 y Ca+Ni/Al=3 para los óxidos de CaCe [104,107]. A la solución se adicionaron cantidades nominales de Ce de 0, 3 y 5 % en peso para obtener 6 sólidos cuya nomenclatura se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Nomenclatura de los OM promovidos con CeO<sub>2</sub>.

Serie	Contenido de Ce (%)	Nomenclatura
CaCe	0	OM CaCe 0
	3	OM CaCe 3
	5	OM CaCe 5
MgCe	0	OM MgCe 0
	3	OM MgCe 3
	5	OM MgCe 5

La coprecipitación se llevó a cabo adicionando por goteo la solución de los metales sobre una solución precalentada a 60°C de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> manteniendo el pH constante en un valor de 8,5 para los OM CaCe y de 10,5 para los OM MgCe. La diferencia en el valor del pH obedece a las diferencias de las curvas de prevalencia de especies en función del pH para cada composición [108,109]. Se buscó que la precipitación de todas las especies fuera cuantitativa.

Finalizado el goteo, la suspensión se agitó a 60 °C por 1 h, y se dejó en envejecimiento a la misma temperatura durante 24 h sin agitación. El sólido precipitado se separó del sobrenadante por centrifugación y se lavó con agua desionizada hasta lograr valores de conductividad menores a los 100  $\mu$ S. Finalmente, el sólido seco se pulverizó (>250  $\mu$ m) y se calcinó a 500 °C con una rampa de calentamiento (10 °C.min<sup>-1</sup>) durante 16 h generando el óxido mixto (OM) [107].

Sumados a los 6 OM, se sintetizó un sólido de 10 % en peso de Ni sobre  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación, como referencia de comparación durante la conversión catalítica frente a los OM. Se preparó una solución de 10% del precursor de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y se adicionó al soporte de  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Alfa Aesar), con agitación constante y calentamiento de 60 °C hasta total evaporación del agua y se secó a 120 °C por 4 h. Finalmente, el sólido fue pulverizado y calcinado a 500°C por 4 h [110,111].

### **6.3. Caracterización de los OM.**

#### **6.3.1. Análisis Químico**

El análisis químico cuantitativo elemental para la determinación de Ce se realizó por medio de Fluorescencia de Rayos X (FRX), usando un espectrofotómetro MagixPro PW-2440 Philips, equipado con un tubo de Rh con una potencia máxima de 4 kW y con una sensibilidad de 100 ppm. Las muestras se analizaron sin dilución y se prensaron a 120 kN.

La determinación del contenido de Ni, Mg, Ca y Al se realizó por medio del método semicuantitativo de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). a partir del detector QUANTAX EDS Bruker presente en el MEB. Este método fue seleccionado debido al fenómeno de sobreestimación del valor real del contenido de Mg y Ni [112,113]

#### **6.3.2. Difracción de rayos X (DRX)**

El estudio de la estructura cristalina de los sólidos (antes y después de ser reducidos) se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) de las muestras en polvo. Los difractogramas se tomaron en un equipo Panalytical XPert PRO MPD con una geometría 2 $\theta$ , empleando un ánodo de cobre ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), en un intervalo de trabajo de 10 a 80 °2 $\theta$  con un tamaño de paso de 0,02 °2 $\theta$  s<sup>-1</sup>. Para la identificación de los patrones de difracción se utilizaron las bases de datos Crystallography Open Database (COD) y RRuff mineralogy.

El tamaño de cristalito de la fase metálica de Ni<sup>0</sup> se realizó aplicando la ecuación semiempírica de Scherrer [114].

#### **6.3.3. Análisis textural**

La textura de los OM se evaluó empleado un equipo Micromeritics ASAP 2020 por el método de adsorción y desorción de nitrógeno a -196 °C. Los sólidos fueron sometidos a un pretratamiento de desgasificación en vacío a 300°C por un periodo de 4 h. Se emplearon modelos matemáticos adecuados para la obtención de los parámetros texturales [86,115].

#### **6.3.4. Temperatura programada de reducción (TPR-H<sub>2</sub>)**

Los perfiles de reducción de los OM se obtuvieron con un equipo Chembet3000 Quantachrome equipado con un detector de conductividad térmica usando una rampa de calentamiento de 10°C.min<sup>-1</sup>, con un flujo de 10 %v/v de H<sub>2</sub>/Ar de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Previamente los sólidos se molieron a un tamaño <250 μm y luego se desgasificaron a 500°C por 1 h en un flujo de Ar. El consumo de H<sub>2</sub> se calculó a partir de los datos de calibración obtenidos con una muestra pura de CuO y los valores del área bajo la curva del perfil de reducción de los OM que se obtuvo por medio del software OriginPro 2015. Se determinaron las temperaturas de máxima reducción con el fin de establecer la temperatura a la cual debían reducirse los óxidos mixtos en cada pretratamiento.

#### **6.3.5. Análisis Morfológico**

El estudio morfológico se realizó sobre los óxidos mixtos reducidos, los cuales fueron pretratados con una corriente de hidrógeno de 30 mL min<sup>-1</sup> durante 1h a la temperatura determinada con los TPR-H<sub>2</sub> para cada serie de sólidos. Las observaciones fueron hechas con un microscopio electrónico de barrido Tescan VEGA 3 SB, con un cátodo de W a alto vacío.

#### **6.3.6. Microscopia electrónica de transmisión (MET-AR)**

El análisis de los OM por microscopia electrónica de transmisión (MET) se realizó a los sólidos pre-reducidos de acuerdo con el tratamiento descrito anteriormente. Se empleó un MET marca FEI-Tecnia F20 Super Twin, equipado con una cámara GATAN US 1000XXP, un detector para STEM y un detector de EDX. La muestra se preparó suspendiéndola en agua sumergiéndola en un baño de ultrasonido, para garantizar una mejor homogenización del sólido, luego se depositó una gota sobre una rejilla de Cu con película carbono. Con las micrografías obtenidas se realizó la medición de aproximadamente 400 partículas empleando el software ImagenJ con el fin de determinar la distribución de tamaño de partícula.

#### **6.3.7. Análisis por espectroscopia IR de reflectancia difusa (IR-CO<sub>2</sub>)**

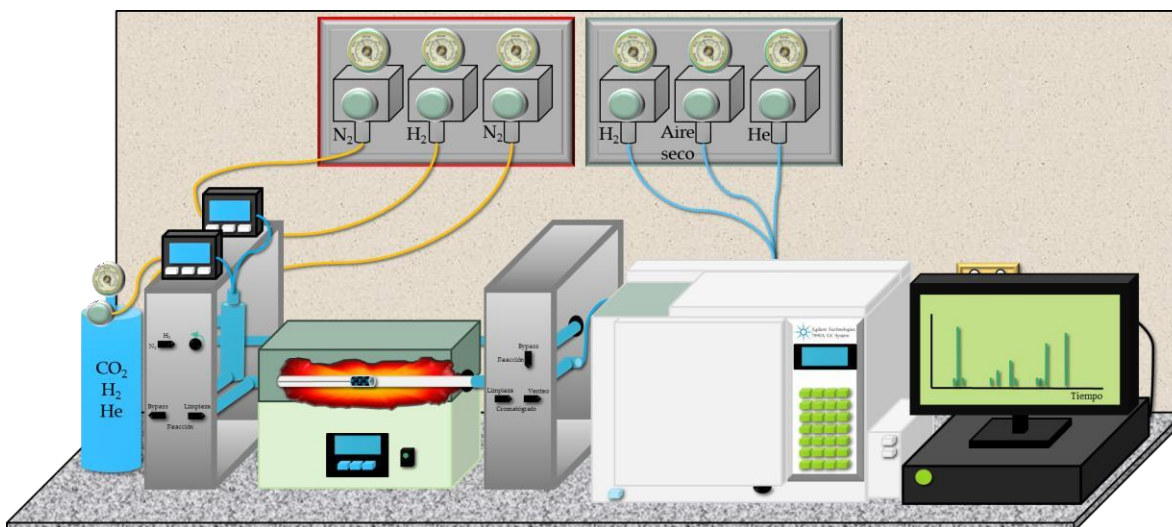
El estudio *in-situ* de la interacción y las reacciones superficiales que tienen los OM con el CO<sub>2</sub> se realizó a través de la técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa usando CO<sub>2</sub> como molécula sonda (IR-CO<sub>2</sub>). Se hizo uso de un espectrómetro Shimadzu IR Tracer-100 equipado con una cámara de reacción de alta temperatura Harrick Praying Mantis.

Las muestras fueron reducidas en un reactor externo con base en los resultados de TPR-H<sub>2</sub>. Luego, estas fueron trasladadas a la cámara del equipo IR haciendo uso de un vial al vacío. Ya en la cámara, las muestras fueron pretratadas nuevamente a 500 °C con una corriente de H<sub>2</sub>. Posteriormente, se llevó a cabo la limpieza exhaustiva de la superficie con un flujo de N<sub>2</sub> de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Finalmente, la temperatura se disminuyó a 300 °C y se inyectó CO<sub>2</sub> puro con un flujo de 30 mL.min<sup>-1</sup> tomando espectros IR a los 1, 5, 15, 30 y 60 min [59,116].

## 6.4. Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica, se hizo uso de un montaje de reacción como el que se presenta en la Figura 7. Antes de llevar a cabo las pruebas catalíticas a los óxidos mixtos, se ejecutaron experimentos para comprobar que no se tuvieran limitaciones cinéticas o difusionales sobre el lecho catalítico.

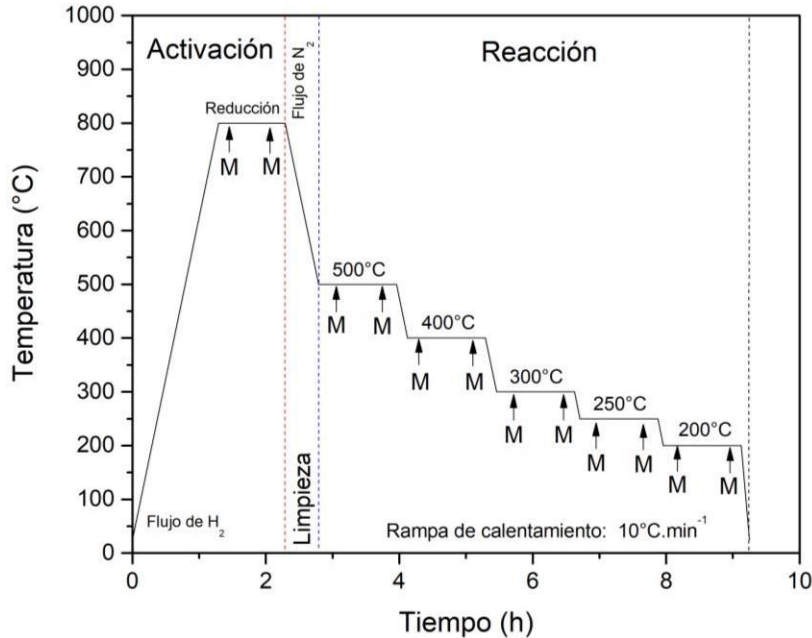
La evaluación catalítica de los OM se realizó bajo dos condiciones de reacción distintas, en ambos casos se trabajó a presión atmosférica (0,74 atm) pero con diferentes velocidades espaciales, las cuales se variaron con base en la cantidad de masa del catalizador; el volumen del lecho catalítico se mantuvo constante en todos los experimentos. Las velocidades espaciales evaluadas fueron  $60000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$  y  $300000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .



**Figura 7.** Montaje catalítico empleado para la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ . Adaptado de [117].

Previo a la reacción catalítica, el sólido se redujo con un flujo de  $\text{H}_2$  de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 1 h. Con base en los análisis de TPR- $\text{H}_2$  se seleccionó la temperatura de reducción para cada sólido,  $710 \text{ }^\circ\text{C}$  para los OM CaCe y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  para los OM MgCe, luego se realizó la limpieza con un flujo de  $\text{N}_2$  de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Después, el reactor se alimentó con una mezcla de reacción compuesta por 10 % v/v  $\text{CO}_2$ , 40 % v/v  $\text{H}_2$  y 50 % v/v He, y se realizó el seguimiento a los productos de reacción a 500, 400, 300, 250 y 200  $^\circ\text{C}$  (dos inyecciones por temperatura) (ver esquema de la Figura 8). Los productos de reacción se siguieron con un cromatógrafo de gases GC Agilent 7890A, compuesto por dos detectores, uno de conductividad térmica TCD y un detector de ionización de llama (FID) y dos columnas cromatográficas una de tamiz molecular HP-PLOT Molesieve y una columna para la detección de hidrocarburos HP-PLOT U.



**Figura 8.** Programa de reacción para la conversión de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> por parte de los OM en diferentes temperaturas, (M) momento de toma de muestra.

La conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad hacia la formación de CH<sub>4</sub> se calcularon de acuerdo con la Ecuación 1 y la Ecuación 2, respectivamente. Los valores fueron establecidos con base en el valor de las áreas de los picos de las especies en los cromatogramas y el uso de factores de respuesta adecuados para cada una de ellas.

$$\% \text{ Conversión de CO}_2 = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{entrada}} - (\text{CO}_2)_{\text{salida}}}{(\text{CO}_2)_{\text{salida}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Selectividad a CH}_4 = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{salida}}}{(\text{CH}_4)_{\text{salida}} + (\text{CO})_{\text{salida}}} \times 100 \quad (2)$$

Los ensayos de estabilidad catalítica se desarrollaron a 300000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, durante un periodo de 24 h a régimen isotérmico (300 °C). Una vez finalizados los ensayos de estabilidad, los sólidos se caracterizaron por DRX para determinar si ocurrió sinterización y por Análisis Termogravimétricos (ATG) para cuantificar el coque formado. Se hizo uso de un equipo TA SDT Q 600 bajo atmósfera de aire y una rampa constante de 10 °C.min<sup>-1</sup> para obtener los perfiles térmicos.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1. Caracterización

#### 7.1.1. Análisis químico elemental de los OM

En la Tabla 3 se muestran los resultados del análisis químico elemental realizado a los OM. Para los OM CaCe se aprecia que las relaciones molares tanto de los cationes divalentes como el de los trivalentes se encuentran por encima del valor establecido durante el proceso de síntesis, esto puede deberse a dos factores, el primero se relaciona con problemas de inserción en la red cristalina por parte de uno de los cationes [118,119]. El segundo factor está relacionado con la incompleta precipitación del Al debido a la formación de otras especies soluble de Al como  $[Al(OH)_4]^-$  y  $Al(OH)^{2+}$  que se generaron a la par con el  $Al(OH)_3$ , tal como lo indica los diagramas de distribución de especies en el valor de pH de síntesis del precursor de los OM de la serie CaCe [109,120,121].

**Tabla 3.** Análisis químico elemental de los OM realizado por FRX y EDX.

Sólido	$M^{2+}/Ni$ <sup>1</sup>	$(Ni+M^{2+})/Al$ <sup>1</sup>	%Ce <sup>2</sup>
OM CaCe 0	2,29	4,50	0,00
OM CaCe 3	3,62	6,21	3,80
OM CaCe 5	3,16	5,41	5,67
OM MgCe 0	2,05	2,88	0,00
OM MgCe 3	2,07	2,71	3,86
OM MgCe 5	2,00	2,87	6,22

<sup>1</sup> Análisis de dispersión de energía de rayos X

<sup>2</sup> Fluorescencia de rayos X

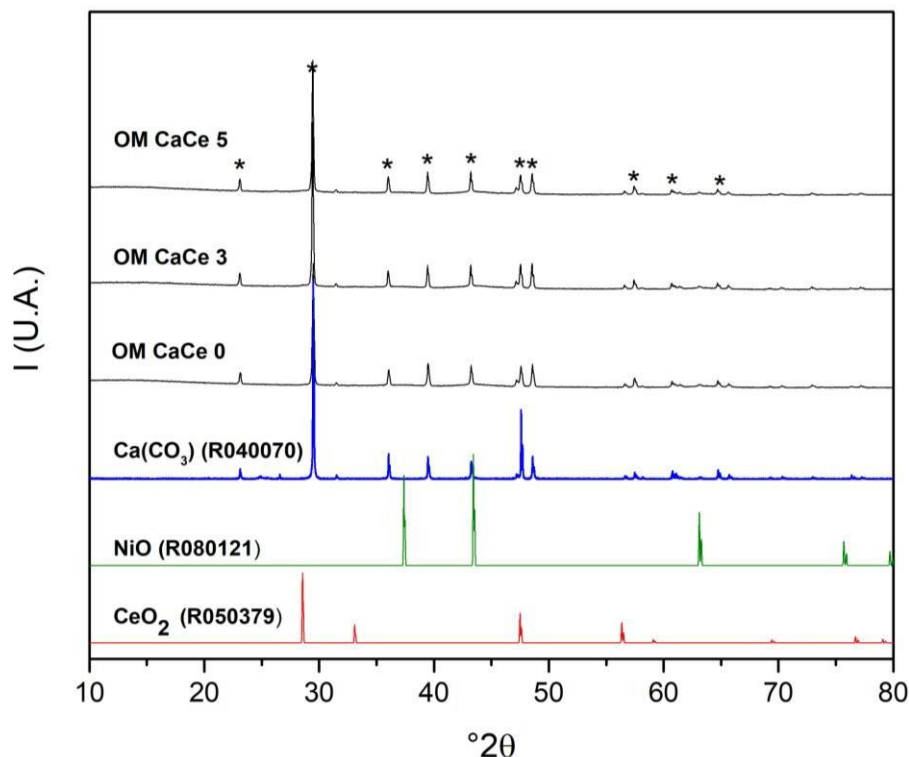
$M^{2+}$  = Ca o Mg

El análisis elemental de los OM MgCe (ver Tabla 3), muestra que las relaciones molares de  $Mg/Ni=2$  obtenidas a partir del análisis EDX se mantiene iguales a los establecidos en el proceso de síntesis, en comparación con la relación de  $(Ni+Mg)/Al=3$  la cual presenta variaciones, atribuidas a los cambios en cálculos durante la incorporación de del promotor de  $CeO_2$ . Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura donde las relaciones molares propuestas se mantienen al obtener los OM, de igual forma se destaca la precipitación cuantitativa del Ni, Mg y Al y la homogeneidad de los sólidos obtenidos [103,104,122,123].

Adicionalmente, se observa para las dos series de OM que el contenido de  $CeO_2$  obtenido por FRX se encuentra por encima del valor establecido durante la síntesis, este comportamiento está relacionado con el efecto matriz entre el  $MgO-CeO_2$ , generando una sobreestimación en el valor real del contenido de Ce en los sólidos [112,113,124], por este motivo no se consideraron los datos de FRX para validar las relaciones molares de los Ni, Mg, Ca y Al de los OM.

### 7.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 9 se muestran los perfiles de DRX para los OM CaCe promovidos con  $\text{CeO}_2$ . Se observa que los OM están compuestos mayoritariamente por la fase cristalina ortorrómbica de la calcita  $\text{CaCO}_3$  (COD 99-101-1686) con reflexiones en  $29,40$  (104),  $35,97$  (110),  $39,41$  (113),  $43,15$  (202),  $47,49$  (018) y  $48,49$   $^\circ 2\theta$  (116).



**Figura 9.** DRX de los OM CaCe promovidos con  $\text{CeO}_2$ , (\*)  $\text{CaCO}_3$ .

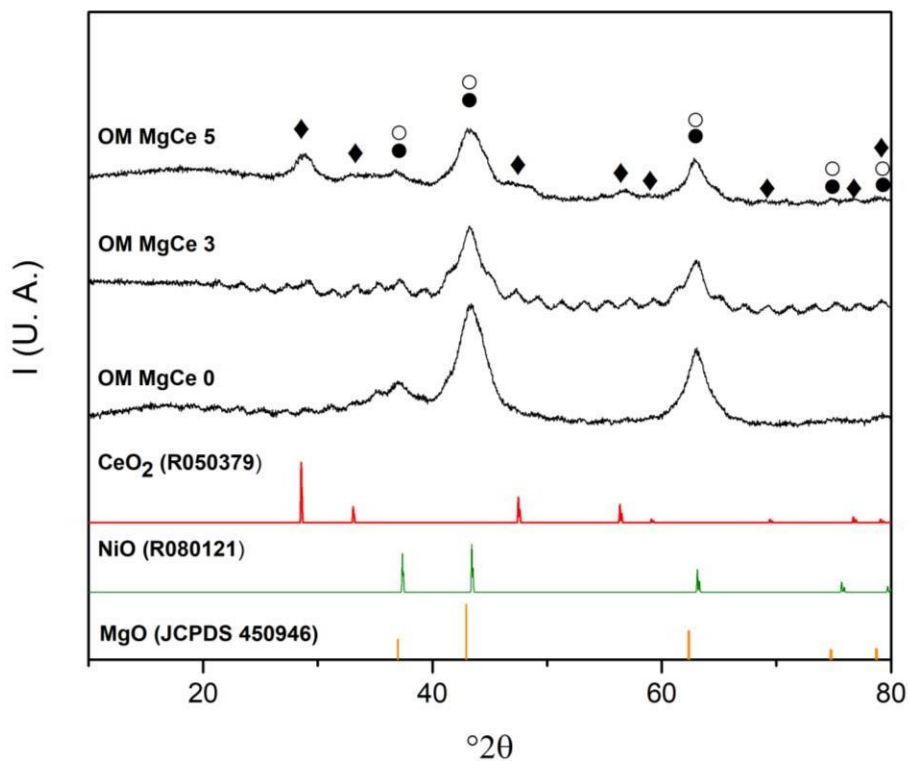
Considerando que los radios iónicos del  $\text{Ca}^{2+}$  (0,099 nm) y del  $\text{Ni}^{2+}$  (0,078 nm) tienen una diferencia mayor al 15%, por lo cual no se cumplen las reglas de Hume-Rothery, no ocurre una sustitución isomórfica entre las fases precipitadas de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que se forman fases segregadas [125–128]. La presencia de la fase  $\text{CaCO}_3$  indica que, la calcinación no causó la total descomposición del carbonato hasta el óxido, o que el óxido se carbonata muy fácilmente por exposición al aire [129]. En efecto, el termograma del  $\text{CaCO}_3$  reportado en la literatura señala que se requieren temperaturas superiores a los  $700$   $^\circ\text{C}$  para su descomposición en  $\text{CaO}$ , no obstante, esa temperatura de calcinación no fue seleccionada en este trabajo para evitar la fuerte sinterización de partículas que sufre este material a altas temperaturas y para disminuir la posibilidad de la formación de especies de  $\text{NiO}$  de difícil reducción [130–132]. En este punto, debe considerarse que el catalizador no corresponde a la fase oxídica del material (que es el precursor) sino a su forma reducida.

En el DRX no se observan otras especies de Ca o aluminatos de calcio como la mayenita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), la cual se forma a temperaturas superiores a los  $900$   $^\circ\text{C}$ , al igual que no se observan especies de Al como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las señales correspondientes a la fase bunsenita ( $\text{NiO}$ ),  $\text{CeO}_2$  o fases compuestas de estos metales no son visibles en el DRX

señalando que estos óxidos se encuentran altamente dispersos en el material por la formación de una mezcla homogénea de polimorfos o que son fases amorfas [133,134].

La Figura 10 presenta los perfiles de DRX para los OM MgCe promovidos con  $\text{CeO}_2$ . Se observan las reflexiones a  $36,86$  (111),  $43,09$  (200),  $62,87$  (220),  $74,71$  (311) y  $78,60$   $^\circ 2\theta$  (222) típicas de la estructura cristalina tipo periclasa del MgO. En comparación con los patrones del MgO (JCPDS 450946) y del NiO (R080121) se observa que las señales de los OM MgCe correspondientes a la fase periclasa muestran posiciones intermedias entre dichos patrones que indican la formación de una solución sólida de NiO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [135–137]. En efecto, estos metales cumplen con las reglas de Hume-Rothery y es bien conocida, en la literatura, la formación de soluciones sólidas entre ellos.

No se detectó la fase cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lo cual ratifica la formación de la solución sólida [123,138]. De igual forma no se evidencia la presencia de otras fases cristalinas del tipo espinelas como  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en los sólidos sintetizados considerando que la temperatura de calcinación no es lo suficientemente alta para su formación [123,139].



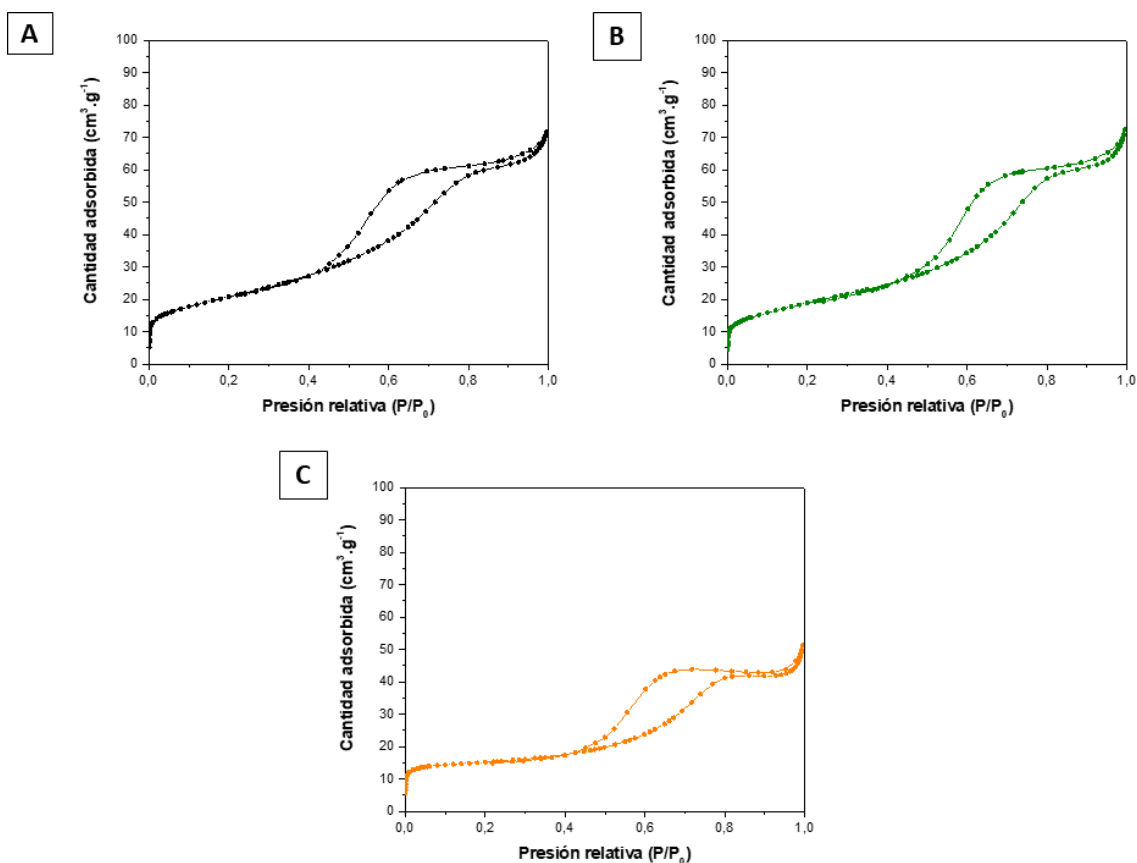
**Figura 10.** DRX de los OM MgCe promovidos con  $\text{CeO}_2$ . (○) MgO (periclasa), (●) NiO (bunsenita) y (◆)  $\text{CeO}_2$  (cerianita).

Adicionalmente, se aprecia la presencia del  $\text{CeO}_2$  de acuerdo con los planos de reflexión  $28,93$  (111),  $32,87$  (200),  $47,43$  (220),  $56,85$  (311),  $58,94$  (222),  $69,44$  (400),  $76,66$  (331) y  $79,05$   $^\circ 2\theta$  (420). En efecto, las especies de  $\text{Ce}^{3+}$  con un radio iónico superior al de los demás metales, no logran incorporarse en la solución sólida y forman fases segregadas de  $\text{CeO}_2$  [137]. Los sólidos presentan baja cristalinidad lo cual es más evidente en los sólidos que contienen  $\text{CeO}_2$  [138]. Así mismo, el ancho de las señales sugiere tamaños de cristalito

nanométrico. Daza et al [105]. reportaron tamaños de la fase periclasa entre los 29-35 nm para óxidos obtenidos por coprecipitación con composiciones similares y la misma temperatura de calcinación a la de este trabajo.

### 7.1.3. Análisis textural

Los resultados del análisis textural realizado mediante adsorción y desorción de  $N_2$  se muestran en la Figura 11 y la Figura 12. Los óxidos mixtos tanto de la serie de Ca (ver Figura 11) como la de Mg (ver Figura 12) exhiben una isoterma tipo IV(a) característica de materiales mesoporosos y presentan una meseta de saturación de longitud variable con la formación de un bucle de histéresis causada por la condensación capilar. Los bucles presentes son del tipo H2(b) para los OM CaCe (ver Figura 11) los cuales están asociados a estructuras con porosidades interconectadas de diferentes tamaños, solo que este caso el cuello que los une es más ancho. Por su parte, los bucles de histéresis son del tipo H1 para los OM MgCe (ver Figura 12), lo cual es típico de materiales con un rango estrecho de mesoporos uniformes, aunque también puede presentarse en algunas redes de poros en forma de botella [140–142].

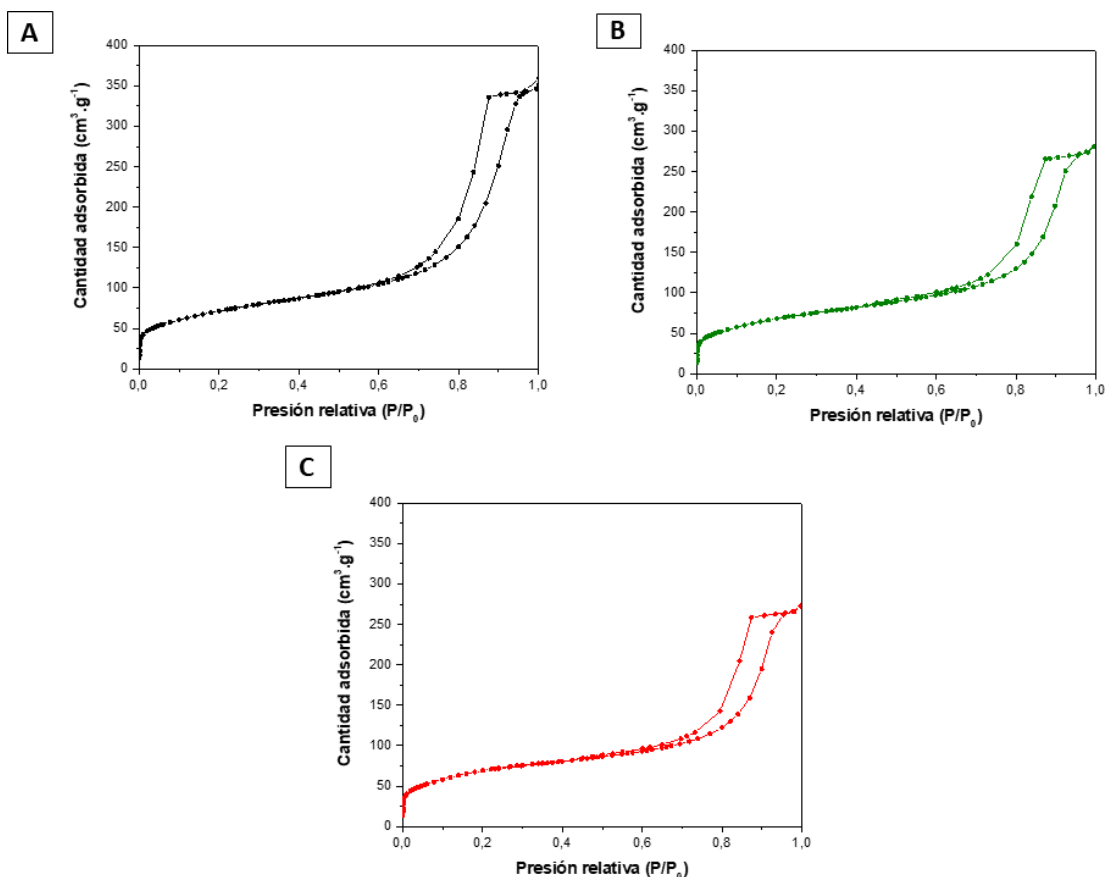


**Figura 11.** Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$ . **A.** OM CaCe 0, **B.** OM CaCe 3 y **C.** OM CaCe 5.

En la Tabla 4 se presentan algunos parámetros texturales de los óxidos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción. Se observa que los OM CaCe exhiben áreas superficiales inferiores a los  $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pero superiores a las reportadas por otros estudios que muestran

áreas por debajo de los  $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [143–146]. Esto obedece a que no se optó por una temperatura de calcinación alta y el método de coprecipitación favorece la formación de gránulos de tamaños uniformes.

Con la incorporación de  $\text{CeO}_2$  no se observan variaciones apreciables en el área superficial BET para el óxido con 3 % de Ce, pero si hay una disminución para el óxido con 5 % de Ce, a la par hay un incremento en el área de microporos para este sólido. Por otro lado, el volumen de poro disminuye con un aumento en el contenido de Ce, mientras que el ancho de poro se incrementa.



**Figura 12.** Isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ . **A.** OM MgCe 0, **B.** OM MgCe 3 y **C.** OM MgCe 5.

En el caso de los OM MgCe las áreas superficiales BET determinadas (ver Tabla 4) son aproximadamente 4 veces mayores a las reportadas para los OM CaCe, esto es producto de que estos materiales están compuestos por soluciones sólidas, tienen menor cristalinidad y a que los compuestos de Ca se caracterizan por tener bajas áreas superficiales. Con el incremento en la cantidad de Ce, se aprecia una leve disminución (que incluso puede hacer parte del error de la técnica) en el área superficial de los sólidos a medida que el contenido de precursor aumenta. El descenso en el área superficial puede estar relacionado con la posible obstrucción de los poros por parte de las partículas del precursor [147,148]. Por último, al igual que para los OM CaCe se aprecia un incremento en el ancho de poro y una disminución en el volumen de poro con el incremento del contenido de Ce.

Los reportes de literatura sugieren, que a mayor área superficial la actividad catalítica en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> se verá favorecida, al facilitar la exposición de los sitios activos donde se desarrolla la captura del CO<sub>2</sub> [149]. No obstante, de acuerdo con las observaciones realizadas por Ewald et al. [150], es difícil establecer una correlación directa entre el área superficial de los sólidos y el incremento en la conversión de CO<sub>2</sub> en esta reacción, por lo que se hace necesario considerar otras características del catalizador para explicar su comportamiento catalítico.

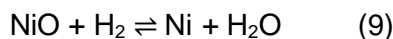
**Tabla 4.** Parámetros texturales para los OM CaCe y OM MgCe promovidos por CeO<sub>2</sub>

Sólido	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Ancho de poro (nm)
	S <sub>BET</sub>	S <sub>meso</sub>	S <sub>micro</sub>		
<b>OM CaCe 0</b>	73	68	5	0,111	5,7
<b>OM CaCe 3</b>	67	64	2	0,109	6,1
<b>OM CaCe 5</b>	47	19	28	0,066	6,5
<b>OM MgCe 0</b>	244	242	3	0,397	9,7
<b>OM MgCe 3</b>	231	229	2	0,386	10,3
<b>OM MgCe 5</b>	229	228	2	0,362	11,4

#### 7.1.4. Temperatura programada de reducción (TPR-H<sub>2</sub>)

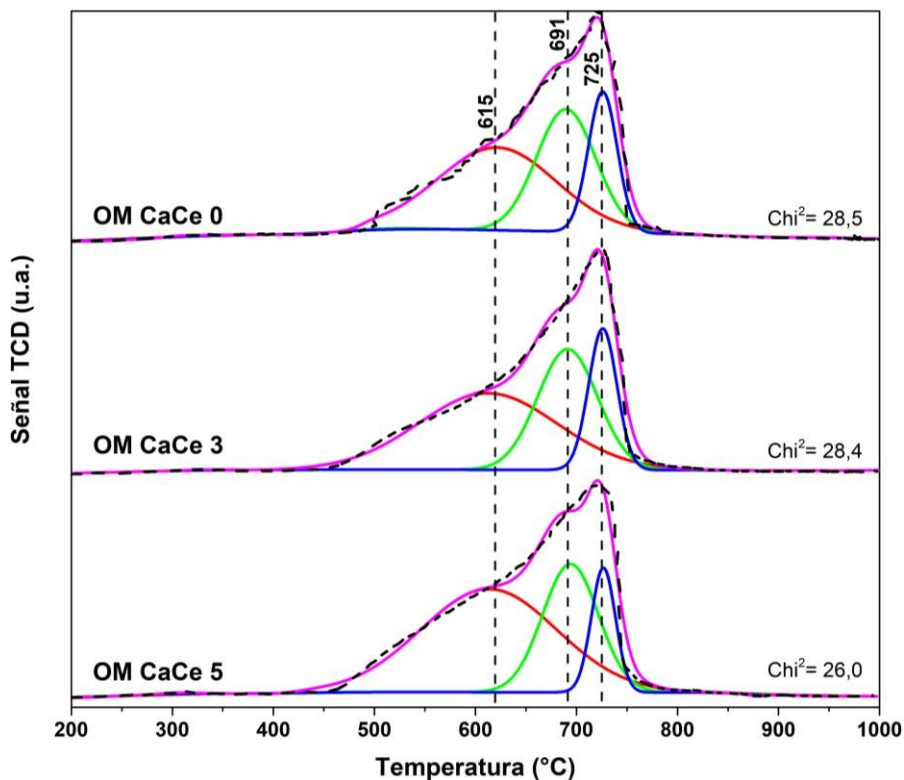
Los perfiles de reducción para los sólidos de la serie OM CaCe (ver Figura 13) muestran un evento principal de reducción con un máximo en 710 °C compuesto por una amplia área de reducción que inicia aproximadamente a los 450 °C hasta los 770 °C. La descomposición de señales muestra que la reducción está compuesta al menos por tres posibles eventos de reducción.

El primer evento que se encuentra en 615 °C indica la presencia de NiO libre, acumulación de agregados de NiO o especies NiO con débil interacción con el soporte catalítico, el evento corresponde la reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> (Reacción 12) [127,151]. La segunda zona, está compuesta por dos eventos alrededor de 691 y 725 °C respectivamente, que corresponden a la reducción de NiO. Dichos eventos señalan la presencia de dos especies de mayor interacción con la superficie las cuales pueden ser especies NiO-CaO o NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o combinación de las dos, que por medio de esta técnica no pueden ser diferenciadas, no obstante, de acuerdo con la literatura, las especies NiO-CaO se reducen, generalmente, a menores temperaturas que las especies NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [152,153]



Con el análisis de los perfiles obtenidos, se evidencia que la adición del CeO<sub>2</sub> no causó desplazamientos de los picos de reducción hacia menores o mayores temperaturas, o la aparición de algún otro evento de reducción. Respecto a los consumos de H<sub>2</sub> (ver Tabla 5), se puede observar que los valores se incrementan en el caso del evento 1 cuando se incrementa la cantidad de Ce, pero se mantienen constantes en los eventos 2 y 3, esto significa que la reducción del Ce ocurre alrededor de 560 °C. Al respecto, se ha reportado que la reducción del CeO<sub>2</sub> bulk ocurre en dos etapas, la primera ocurre entre 400 y 600 °C

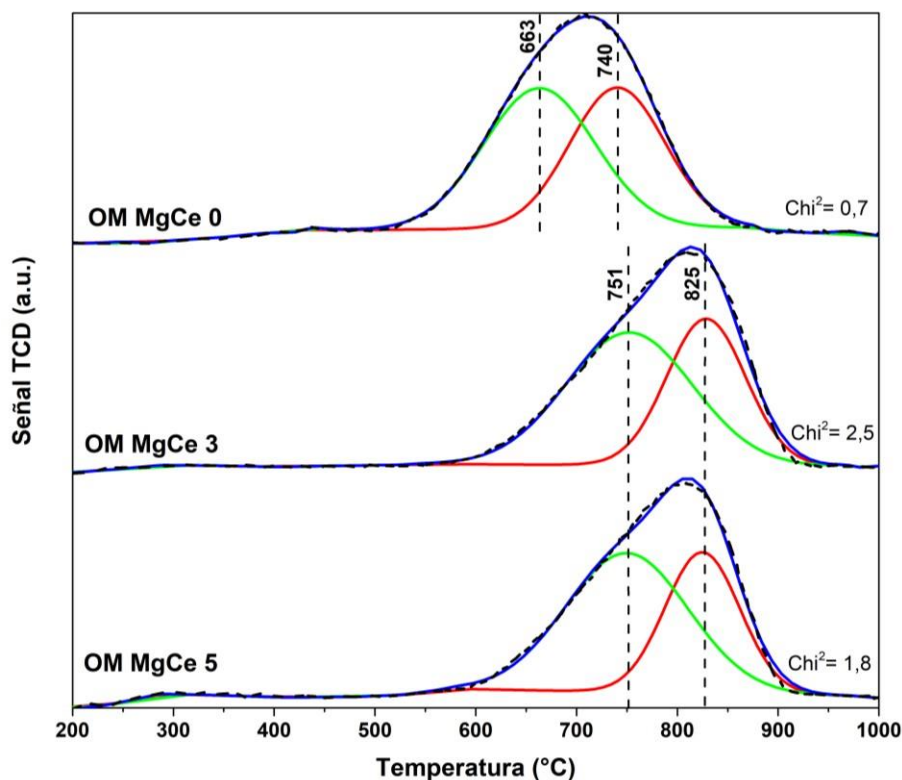
en donde, los oxígenos apicales se reducen para dar paso a la formación parcial del  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (formación de vacancias de oxígeno), en la segunda etapa que ocurre entre 600 y 1000 °C sucede la reducción total hasta  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [154,155]. Esto indica que bajo las condiciones de reducción en las que se utilizan los catalizadores en la metanación de  $\text{CO}_2$ , las especies de Ce presentes serán una combinación de especies  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .



**Figura 13.** Perfil TPR- $\text{H}_2$  para lo OM CaCe promovidos con  $\text{CeO}_2$ . Descomposición de las señales con arreglo Gaussiano realizado con el software OriginPro.

Los perfiles TPR- $\text{H}_2$  para la serie de sólidos OM MgCe se presentan en la Figura 14. Dichos perfiles presentan un evento de reducción con máximos en 705 °C para los OM MgCe 0 y en 810 °C para los OM MgCe con Ce. Este evento, se puede descomponer en dos señales que sugieren la presencia de al menos dos tipos de especies reducibles con diferente tipo de interacción con la superficie; las de mayor interacción corresponden al bulk de la solución sólida, mientras que las de menor interacción corresponden a especies de NiO superficiales [156–158]. La forma de este tipo de perfiles de reducción es típica para este tipo de óxidos obtenidos por coprecipitación [159]. La inexistencia de eventos de reducción por debajo de los 500 °C indica que no hay presencia de especies de NiO segregadas [123,160].

La adición de  $\text{CeO}_2$  desplazó el máximo de reducción a mayores temperaturas, lo cual contradice lo reportado por otras investigaciones en donde los máximos de reducción para óxidos con composiciones similares se desplazan a temperaturas inferiores [161,162]. De acuerdo con Ren et al. [154], este comportamiento se atribuye a que al incorporarse el  $\text{CeO}_2$  en la red cristalina de los óxidos se puede presentar un incremento en la densidad electrónica entre el  $\text{CeO}_2$ -MgO fortaleciendo a su vez la interacción entre el soporte y el NiO, y por supuesto, causando un incremento en la temperatura de reducción.



**Figura 14.** Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> para los OM MgCe promovidos con CeO<sub>2</sub>. Descomposición de las señales con arreglo Gaussiano realizado con el software OriginPro.

En la Tabla 5 se presentan los datos de los consumos de hidrógeno y los porcentajes de prevalencia de las especies reducibles descritas anteriormente. El consumo de hidrógeno es mayor para los OM CaCe, y por ende, la reducibilidad calculada en comparación con los OM MgCe, incluso, dicho consumo es superior al esperado estequiométricamente según el contenido de especies reducibles para estos óxidos. El sobreconsumo de H<sub>2</sub> se debe a la existencia de CaCO<sub>3</sub> el cual se puede descomponer durante el tratamiento térmico reductor [153,163]. No obstante, también se debe considerar que los óxidos OM CaCe pueden tener alta dispersión del NiO causada aparentemente por la presencia del CaO en la estructura del OM, lo que permite que las especies de Ni<sup>2+</sup> se encuentren altamente dispersas y con una mayor disposición para ser reducidas a Ni<sup>0</sup> [159,163]. De igual manera, se debe tener en cuenta que las especies de NiO en la serie OM CaCe se reducen a menor temperatura, por ende, son más fácilmente reducibles.

En el caso de los OM MgCe, se aprecia una disminución en la reducibilidad cuando se incrementa el contenido de Ce, lo cual es un resultado inesperado pues en la literatura se ha reportado un favorecimiento de la reducibilidad con la presencia del Ce [65,110,164]. No obstante, es evidente que la reducibilidad disminuye cuando se incorpora Ce, debido al incremento en la temperatura de reducción que señala un fortalecimiento en las interacciones NiO-superficie.

Como conclusión, de la técnica de TPR-H<sub>2</sub> se extrae que para la serie OM CaCe es necesaria una temperatura de reducción de 710 °C y para la serie OM MgCe una

temperatura de 800 °C con el fin de reducir todas las especies desde NiO hasta Ni<sup>0</sup>. Estas temperaturas fueron las seleccionadas para continuar con esta investigación; se utilizó la misma temperatura para cada serie, con el fin de permitir la comparación de datos.

**Tabla 5.** Datos obtenidos a partir de los TPR-H<sub>2</sub> para los óxidos mixtos.

Sólido	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol H <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> ) *				Reducibilidad** (%)
	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Total	
<b>OM CaCe 0</b>	0,182 (46,4 %)	0,135 (34,3 %)	0,076 (19,3 %)	0,393	100
<b>OM CaCe 3</b>	0,206 (48,6 %)	0,141 (33,2 %)	0,077 (18,2 %)	0,424	100
<b>OM CaCe 5</b>	0,227 (58,0 %)	0,116 (29,6 %)	0,048 (12,4 %)	0,391	100
<b>OM MgCe 0</b>	0,112 (53,8 %)	0,00598 (46,2 %)	-	0,208	68,9
<b>OM MgCe 3</b>	0,135 (59,2 %)	0,00932 (41,8 %)	-	0,228	66,8
<b>OM MgCe 5</b>	0,124 (61,7 %)	0,00770 (39,3 %)	-	0,201	59,4

\*Los valores entre paréntesis corresponden al porcentaje al que corresponde el consumo de cada evento respecto del consumo total.

\*\*Se determinó como la relación porcentual entre el consumo de hidrógeno total medido por TPR-H<sub>2</sub> y el consumo teórico considerando los contenidos de las especies reducibles.

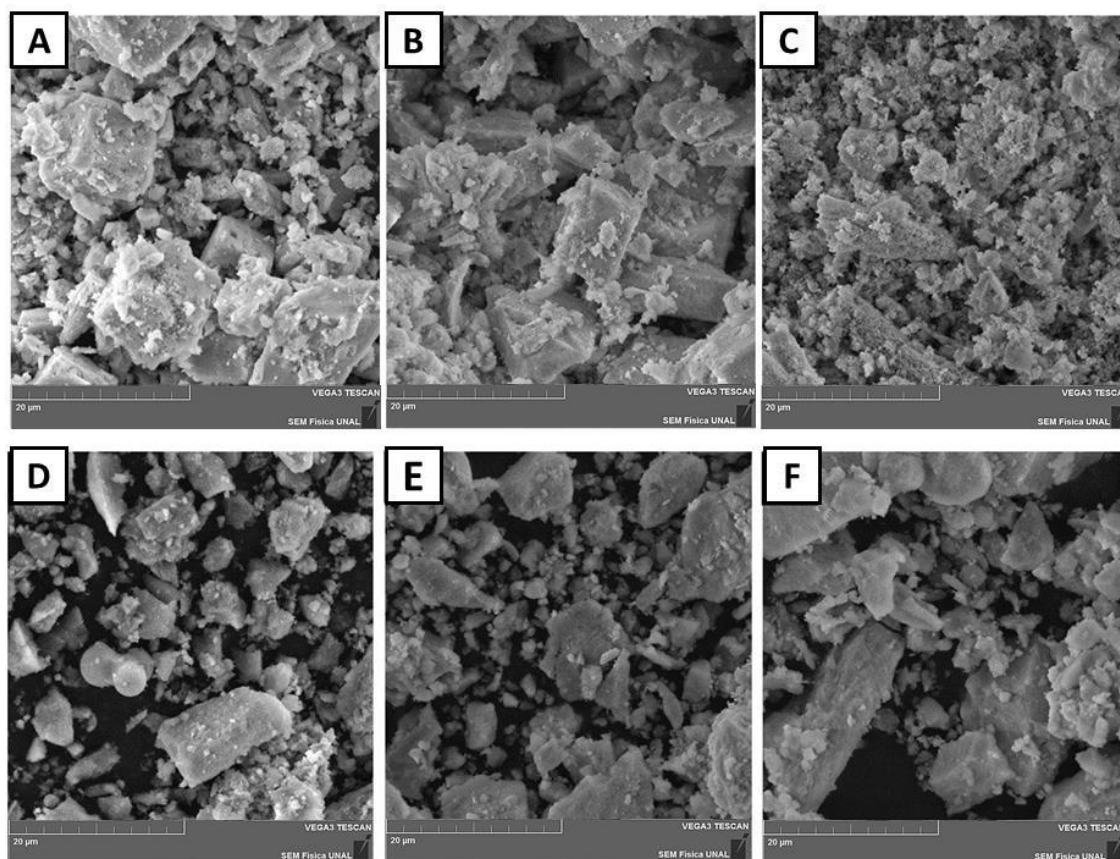
### 7.1.5. Análisis Morfológico

La morfología de los óxidos mixtos previamente reducidos se llevó a cabo por medio de MEB. En la Figura 15 se presentan las imágenes más representativas de cada sólido. En cada uno de ellos se observa la formación de agregados irregulares con una amplia distribución de tamaños. Los gránulos no tienen una forma específica en ninguna de las dos series de óxidos y nos son fácilmente diferenciables, pero para la serie de los OM CaCe (ver Figura 13 A, B y C) se observan gránulos de tamaños pequeños con formas de copos de algodón los cuales son típicos del CaO y de materiales que lo contengan [134]. Estas formas son, especialmente visibles cuando el material contiene CeO<sub>2</sub>.

Haciendo uso de la sonda EDX se determinó que la composición química de los óxidos es homogénea y que no se formaron cúmulos micrométricos de óxidos con composiciones variadas, esto es porque el método de coprecipitación permite una buena homogenización de los metales. No obstante, si se observó que en el caso de los OM CaCe hay variación en el contenido de Al y que los valores son menores a los nominales lo que sugiere que el Al no es cuantitativamente precipitado, debido a la formación de especies solubles de Al que se generaron bajo las condiciones de pH en la que se desarrolló la síntesis de estos sólidos [109,121].

Por otra parte, las micrografías de MEB revelaron que la incorporación de CeO<sub>2</sub> no generó cambios significativos en la morfología de los óxidos mixtos reducidos, ni en el tamaño de los agregados formados. En comparación con lo reportado por Daza et al [107]. quienes

presentan las micrografías de óxidos con composiciones similares antes de la reducción, se observa que el proceso térmico reductivo, no causa destrucción de la morfología de los gránulos de los materiales.



**Figura 15.** Micrografías SEM de: **A.** OM CaCe 0, **B.** OM CaCe 3, **C.** OM CaCe 5, **D.** OM MgCe 0, **E.** OM MgCe 3 y **F.** OM MgCe 5.

### 7.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

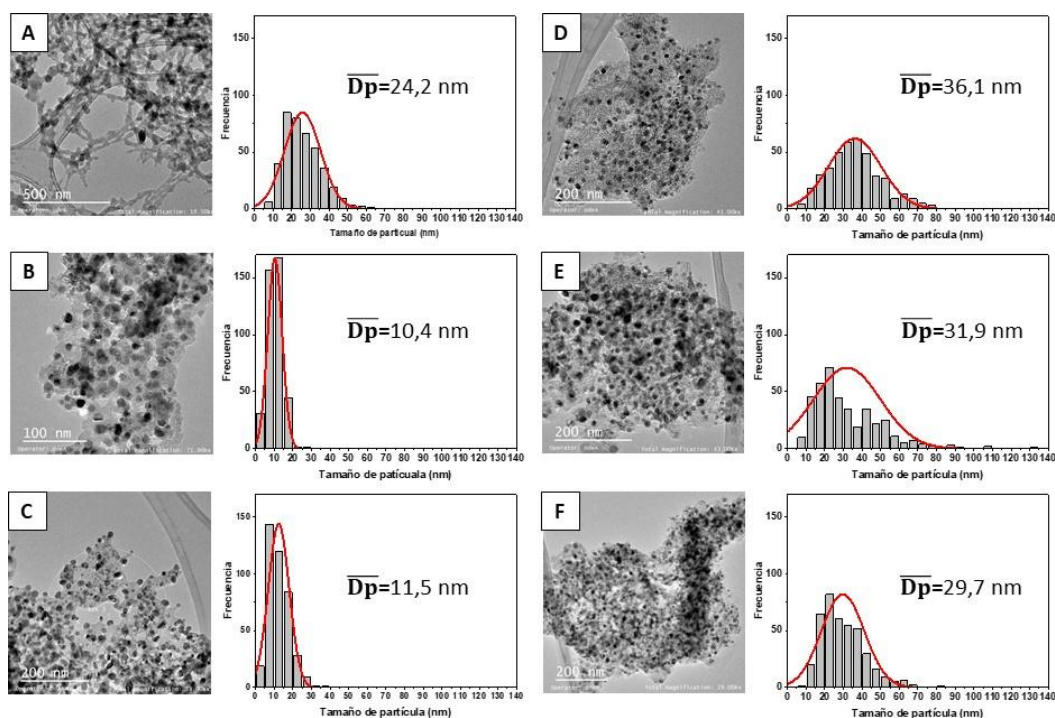
Las micrografías MET realizadas a los óxidos mixtos reducidos (ver Figura 16) permiten observar la presencia de agregados semiesféricos de diversos tamaños y bien distribuidos, producto de la reducción del NiO hasta Ni<sup>0</sup> la cual es la fase catalíticamente activa.

La sonda EDX se utilizó paralelamente al análisis por MET para establecer la identidad química de las partículas observadas en las micrografías, se determinó que efectivamente las partículas más oscuras en la imagen están mayoritariamente compuestas por Ni. No obstante, el análisis EDX en zonas más amplias de las imágenes comprobó que hay heterogeneidad en la composición, especialmente en los óxidos de la serie OM CaCe.

Adicionalmente se determinaron variaciones en la cantidad de Ce reportada en los OM CaCe mientras que para OM MgCe se encontraron valores más cercanos a las relaciones nominales. Esto puede ser debido a que en el caso de los óxidos OM MgCe se forman disoluciones sólidas que aseguran mejor homogeneidad.

La distribución del tamaño de partícula de Ni<sup>0</sup> muestran que las partículas de Ni se encuentran uniformemente distribuidas en los catalizadores con una distribución monomodal que difiere en valores según la composición química. Se debe aclarar que cada serie de óxidos fue reducida a diferentes temperaturas y que los óxidos tienen diferentes grados de reducibilidad. Es de destacar que, se aprecia la disminución en los tamaños promedio de partícula a la par con el incremento en el contenido de CeO<sub>2</sub> en los sólidos, observando de forma clara el efecto promotor sobre esta propiedad de los catalizadores.

Las imágenes obtenidas para los OM CaCe reducidos (ver Figura 16 A, B y C) muestran una disminución en el tamaño promedio de partícula con la incorporación de Ce, pasando de 24,2 nm en el caso del OM CaCe 0, a tamaños promedio de 10,40 nm en el OM CaCe 3 y 11,54 nm para OM CaCe 5, con distribuciones más estrechas. Los resultados no demostraron que la disminución del tamaño de partícula sea proporcional al incremento del contenido de Ce.



**Figura 16.** Micrografía MET de los OM reducidos. **A.** OM CaCe 0Ce, **B.** OM CaCe 3%Ce, **C.** OM CaCe 5Ce, **D.** OM MgCe 0Ce, **E.** OM MgCe 3Ce y **F.** OM MgCe 5Ce. Diagrama de distribución de tamaño de partícula a la derecha.

Las micrografías MET de los OM MgCe (ver Figura 16 D, E y F) evidencian una disminución en el tamaño promedio de partícula con el incremento en el contenido de Ce sugiriendo un efecto promotor y un ligero ensanchamiento en la distribución de los tamaños. La disminución por la presencia de Ce es menos marcada que en el caso de los óxidos OM CaCe, sin embargo, para comparar los datos se debe tener en cuenta que la reducibilidad de los óxidos OM MgCe no es del 100 % y que la temperatura de reducción de estos últimos fue mayor.

Los menores tamaños de partícula obtenidos a través de la incorporación del promotor de CeO<sub>2</sub>, se atribuye a una mayor interacción metal – soporte, de los sistemas Ni-MgAl y Ni-

CaAl, como resultado del efecto de confinamiento electrónico que ejerce el promotor sobre el sólido [65,165], dificultando el crecimiento de las partículas metálicas de Ni<sup>0</sup> durante la activación que dan como resultado una disminución de la sinterización de las partículas de Ni<sup>0</sup> e incrementa la dispersión de la fase activa, además, de posiblemente favorecer la actividad catalítica e impedir la formación de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador [166–168].

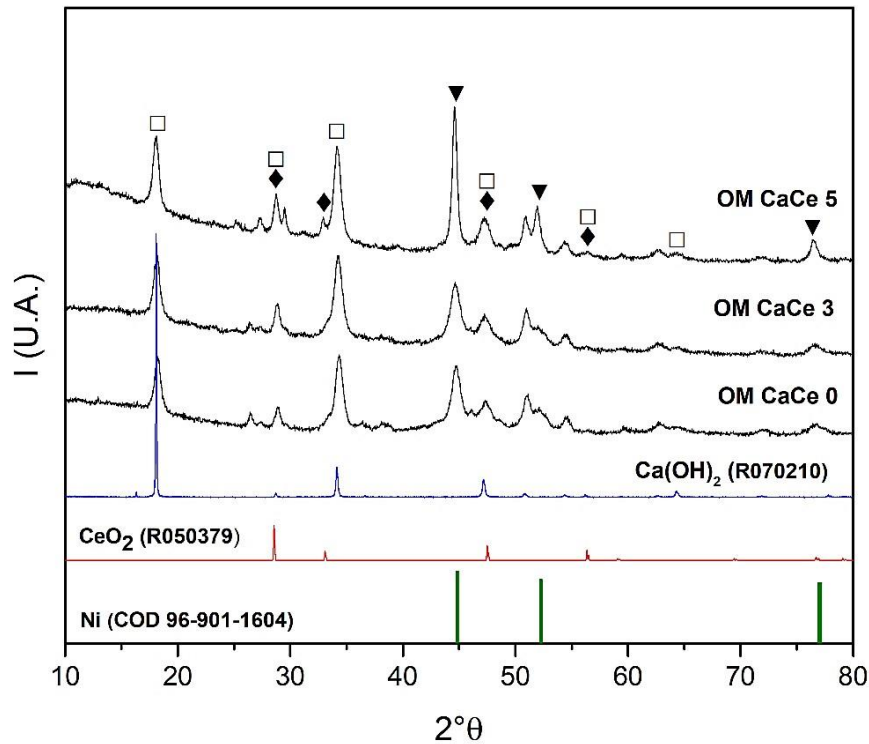
En la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> el efecto del tamaño de partícula sobre la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad a la formación de CH<sub>4</sub> y CO es motivo de discusión, de forma general se menciona que catalizadores con fase metálica activa de Ni, Ru y Pd que poseen tamaños partículas pequeños se favorece la formación de CO e induce una baja selectividad de CH<sub>4</sub> [169,170], sin embargo, esta tendencia no es muy clara ya que no todos los reportes indican lo misma tendencia, Marconi et al. en sus estudios con catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> con tamaños de Ni<sup>0</sup> de 3,2nm y 46 nm, reveló que el sólido con mayor tamaño de partícula exhibe una mayor selectividad a la formación de CH<sub>4</sub> [70], caso contrario a lo reportado por Kasavan et al. donde se emplearon catalizadores de níquel soportada sobre zirconia estabilizada (Ni/YSZ) con tamaños de Ni<sup>0</sup> de 19 nm,32 nm y 46 nm, se encontró que una relación directa en el incremento de la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a CH<sub>4</sub> a medida que el tamaño de partícula decrece [171].

De acuerdo con lo anterior, se puede deducir que el efecto del tamaño de partícula sobre la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> está sujeto al control de los diferentes parámetros en el proceso de síntesis y durante el proceso catalítico. Se espera que los sólidos sintetizados OM CaCe y OM MgCe presenten un elevado porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> y una alta selectividad a la formación de CH<sub>4</sub> a la par con la disminución del tamaño de partícula de la fase activa de Ni<sup>0</sup>.

#### **7.1.7. Análisis de DRX después del proceso de reducción**

En la Figura 17 se presentan los perfiles de DRX de los óxidos de la serie OM CaCe después de ser reducidos. Se observa la presencia de reflexiones en 18,10 (001), 28,74 (010), 34,18 (011), 36,68 (002), 47,25 (012), 50,92 (110), 54,48 (111), 56,33 (003), 59,52 (200), 62,76 (201), 64,38 (112), 64,45 (103), 71,99 (202), 78,00 (004) y 79,35 °2θ (113) correspondiente a la fase portlandita del Ca(OH)<sub>2</sub>, la cual se forma a partir de CaO por la exposición del sólido a la atmósfera durante el análisis o por la formación de agua e hidratación durante la reducción [151,172]. No se identificaron especies de aluminato de calcio ni de CaO sin hidratarse ni de su forma carbonatada, sin embargo, no se descarta la presencia de CaO debido a que pueden encontrarse de forma amorfa o sus planos cristalinos no son diferenciables con otras fases presentes.

En el perfil DRX también se aprecian planos cristalinos en 44,50 (111), 51,89 (200), 76,45 °2θ (220) correspondiente al Ni<sup>0</sup> metálico producto de la reducción del NiO y las reflexiones en 28,55 (111), 33,08 (002), 47,49 (022), 56,35 (113), 59,09 (222), 69,42 (004), 76,71 (133) y 79,08 °2θ (024) perteneciente al CeO<sub>2</sub>. La ausencia de las reflexiones tipo periclase indica la reducción total del NiO disponible para ser reducido, corroborando los resultados de los análisis de reducibilidad.



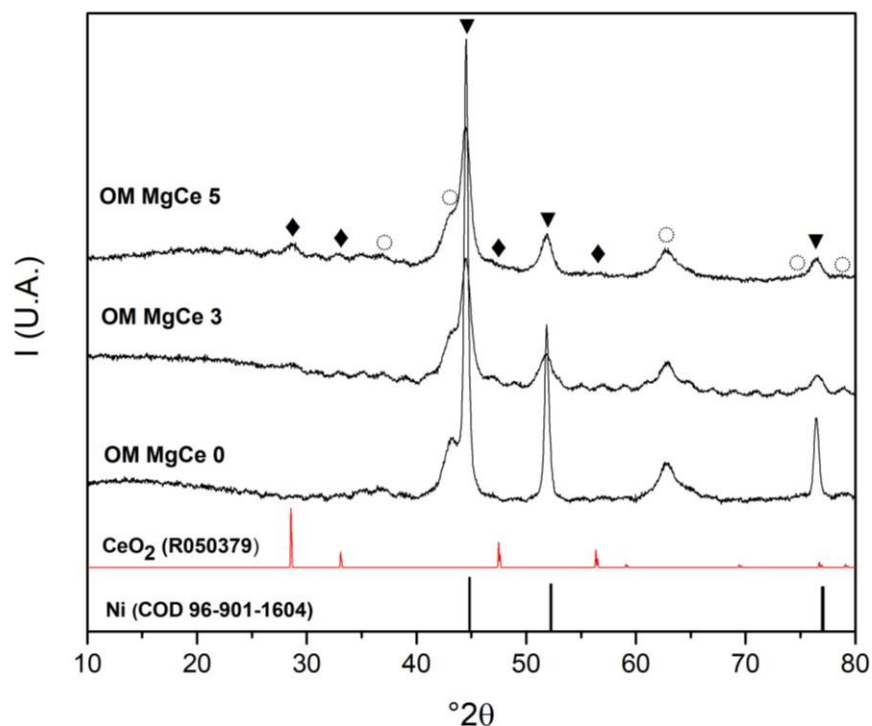
**Figura 17.** Patrones de difracción para los sólidos reducidos Red de la serie OM CaCe. ▼ Ni metálico ( $\text{Ni}^0$ ), □ Portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$  y ◆ Cerianita  $\text{CeO}_2$ .

En los patrones de DRX para los óxidos de la serie OM MgCe (ver Figura 18) se aprecian las reflexiones de la estructura tipo periclaza del MgO así como las señales para los planos cristalinos del  $\text{Ni}^0$  y del  $\text{CeO}_2$ . Adicionalmente, se observa que la incorporación del  $\text{CeO}_2$  provoca una disminución en la cristalinidad de la fase  $\text{Ni}^0$  metálica que podría sugerir mayor distribución de cristalitas en la superficie [65,164].

Se empleó la ecuación de Scherrer para la determinación del tamaño de cristalito del  $\text{Ni}^0$  (ver Tabla 6). Se evidenciaron tamaños de cristalito similares para los OM CaCe con poca variación en el tamaño a medida que el contenido de  $\text{CeO}_2$  incrementa. Los resultados no coinciden ni en valores ni en tendencias con los obtenidos para los tamaños de partícula mediante MET. En el caso de los OM MgCe la disminución del tamaño de cristalito es apreciable a medida que el contenido del promotor aumenta, lo cual es coherente con la disminución observada en la cristalinidad de los sólidos. Esta tendencia es coincidente con los resultados de MET.

El tamaño de cristalito y tamaño de partícula son variables que se estudian con frecuencia en el campo de la catálisis heterogénea al igual que su conexión con las propiedades fisicoquímicas y comportamiento catalítico. El tamaño de cristalito se basa en la medición de los dominios de los planos cristalinos o las líneas de difracción de los DRX y los relaciona con el tamaño finito de los cristales por medio de la ecuación de Scherrer [114,173]. Por otra parte, el tamaño de partícula se enfoca en el uso de métodos de microscopía electrónica que permiten obtener una imagen 2D de una muestra sometida a un haz de electrones y la posterior medición de los diámetros nanométricos de las partículas por medio de software especializados [174]. Sin embargo, cabe aclarar que el tamaño de

crystalito y el tamaño de partícula no son lo mismo pero la correlación de estas dos propiedades permite establecer de forma general que los valores calculados a partir de los DRX suelen ser menores o iguales a los obtenidos por MET [174–177].



**Figura 18.** Patrones de difracción para los sólidos reducidos de la serie OM MgCe. ▼ Ni metálico ( $\text{Ni}^0$ ), □ Portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y ♦ Cerianita  $\text{CeO}_2$ .

Los OM obtenidos presentan tamaños de cristalito menores a los tamaños de partícula, como lo han indicado los reportes para óxidos mixtos de composición similar [100,178], al igual que el efecto de los promotores perteneciente a los elementos de tierras raras y su impacto en el crecimiento y/o disminución el tamaño de los cristales, así como la tendencia que estos imparte a causa del aumento de su contenido [67,93,103,179], tal como se presenta en los OM de la serie MgCe.

**Tabla 6.** Tamaño de cristalito de  $\text{Ni}^0$  calculados a partir de los DRX, y diámetro promedio de partícula obtenido a partir de MET

Sólido	Dp (nm) <sup>1</sup>	Dp (nm) <sup>2</sup>
OM CaCe 0	9,0	24,2
OM CaCe 3	8,5	10,4
OM CaCe 5	8,5	11,5
OM MgCe 0	29,2	36,1
OM MgCe 3	10,2	31,9
OM MgCe 5	11,4	29,7

<sup>1</sup> Tamaño de cristalito a partir del perfil DRX por medio de la ecuación de Scherrer.

<sup>2</sup> Determinado a partir de las mediciones realizadas mediante MET.

### 7.1.8. Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (IR-CO<sub>2</sub>)

El estudio por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa empleando CO<sub>2</sub> como molécula sonda es de gran importancia para la determinar la presencia de las especies de carbonatos formados sobre la superficie de un sólido, identificar los sitios básicos de adsorción, y elucidar posibles mecanismos de reacción [180–182]. Teniendo en cuenta lo anterior, se aplicó esta técnica para valorar las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> de los OM CaCe y OM MgCe y la influencia del contenido del promotor de CeO<sub>2</sub> bajo las condiciones de estabilidad catalítica 300 °C y presión atmosférica, realizado mediciones en fusión del tiempo con objetivo de evaluar la estabilidad de los carbonatos generados. Las bandas de adsorción y su asignación se muestran en la (Tabla 7).

**Tabla 7.** Bandas de adsorción y asignación de carbonatos formados sobre la superficie de los OM CaCe y OM MgCe obtenidos por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa empleando el CO<sub>2</sub> como molécula sonda [92,125,183,184].

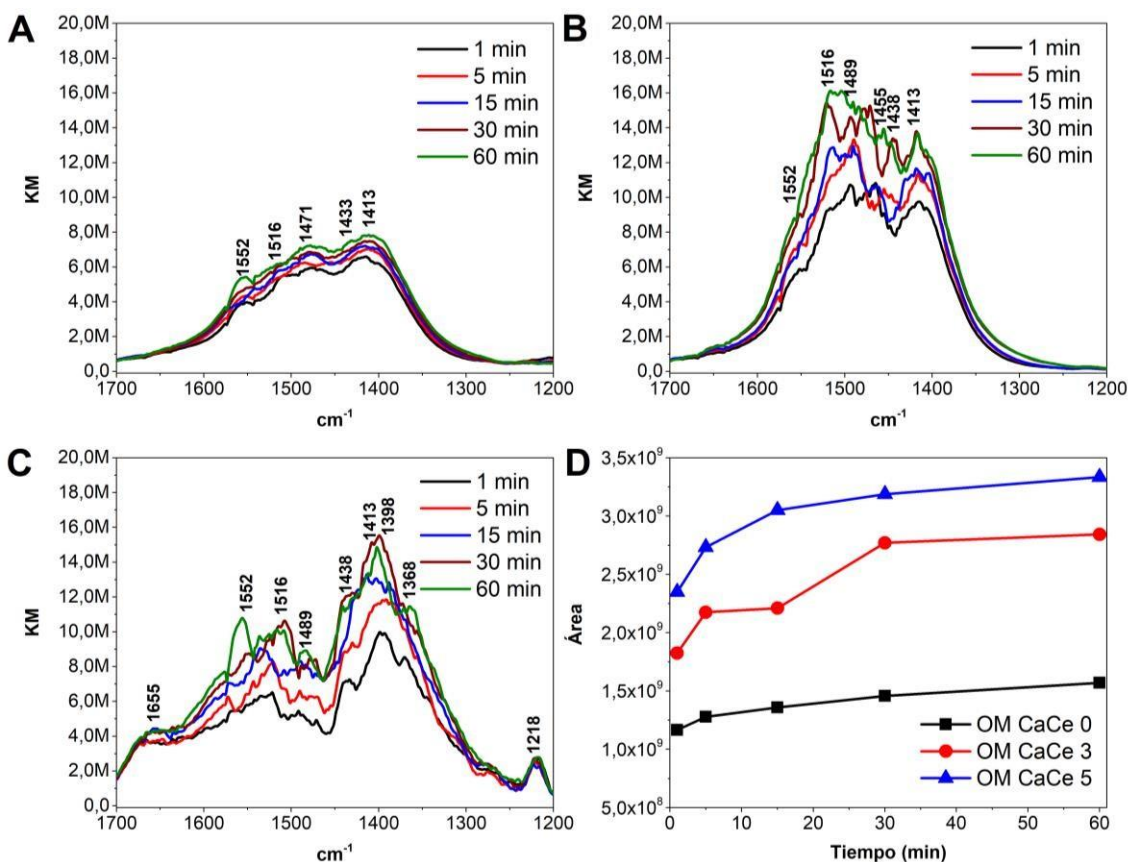
Sólido	Posición del carbonato (cm <sup>-1</sup> )	
	Bicarbonatos	Monodentados
OM CaCe	1655, 1489, 1479*, 1438, 1433*, 1413*, 1368 y 1218	1552*, 1516*, 1455 y 1398
OM MgCe	1655*, 1225* y 1470	1570*, 1555, 1515, 1490,1411*, 1398 y 1363

\*Señales presente en los OM sin incorporación del promotor de CeO<sub>2</sub>.

En las Figura 19 y Figura 20 se muestran los espectros IR de reflectancia difusa para los OM, se resalta las diferencias entre los espectros IR de los OM CaCe y OM MgCe presentando diferentes bandas de adsorción. En ambos solidos se observó la ausencia de la señal a 2019 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la adsorción lineal del CO sobre la superficie del Ni<sup>0</sup> y la banda a 1917 cm<sup>-1</sup> asociada a lo que se denomina hidruro de carbonilo que es la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre la misma partícula metálica [91]. También se evidenció que señales de especies de carbonatos bidentados no se presentan.

Los OM CaCe sin el precursor de CeO<sub>2</sub> exhibe cinco bandas de adsorción asociadas directamente a la interacción entre de CO<sub>2</sub> y el Ca del OM (ver Figura 19 A), estas se presentan a 1479, 1433 y 1413 cm<sup>-1</sup> asignadas a bicarbonatos y 1552 y 1516 cm<sup>-1</sup> que corresponden a carbonatos monodentados [125,185,186], con el transcurso del tiempo se aprecia un leve crecimiento en la intensidad de todas las señales indicando que el sólido sin CeO<sub>2</sub> sufre una rápida carbonatación y los carbonatos formados son estables después de 1 h de análisis.

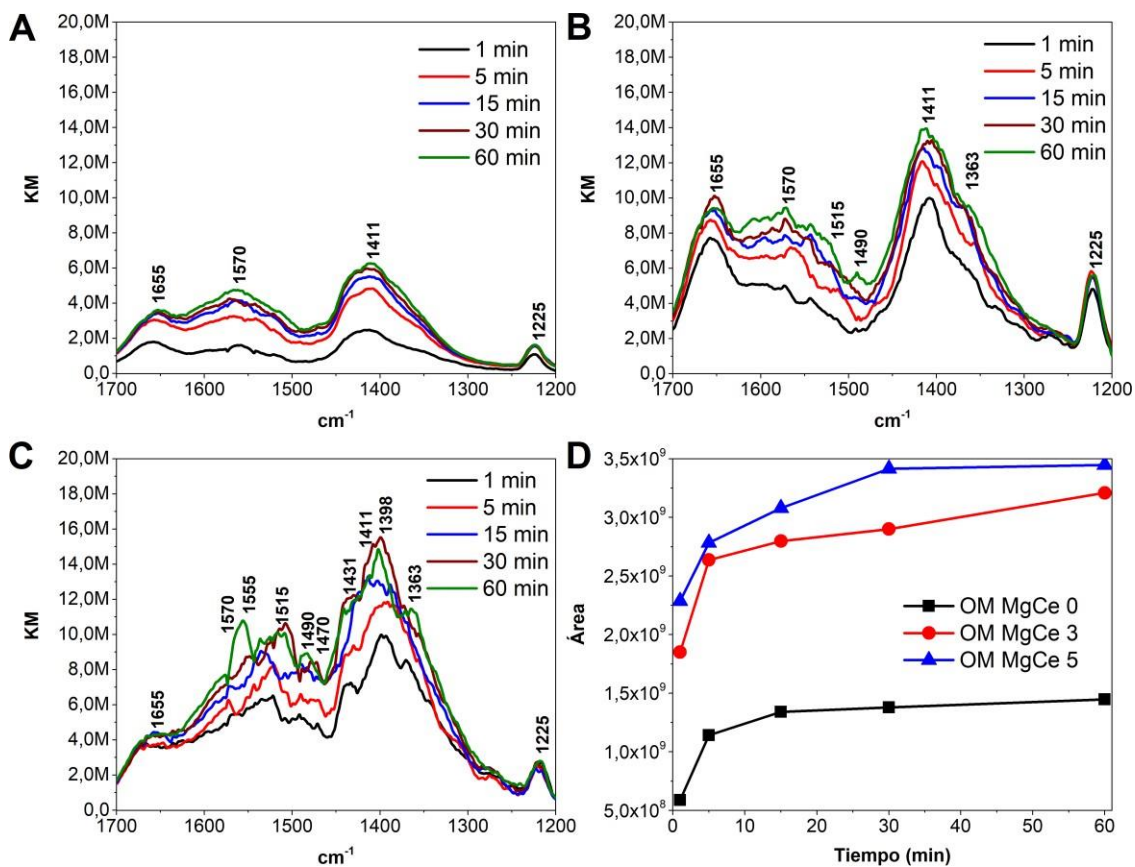
Luego de la incorporación del CeO<sub>2</sub> en los sólidos de CaCe se observa que la mayoría de las bandas asignadas a la interacción CO<sub>2</sub>-Ca se mantienen excepto la señal a 1433 cm<sup>-1</sup>, sin embargo, se atribuye la señal a 1438 cm<sup>-1</sup> como desplazamiento de esta misma interacción, atribuido a eventos de deshidroxilación a 300 °C del Ca(OH)<sub>2</sub> que se encuentre en la superficie [185], para el OM CaCe 3 (ver Figura 19 B) esta banda de adsorción no se presenta hasta alcanzar los 30 min de contacto, en el caso del OM CaCe 5 (ver Figura 19 C) esta banda se observa desde el tiempo de contacto de 1 min y hasta alcanzar la máxima intensidad a los 15 min indicando que posiblemente este sitio de adsorción alcanza su total saturación de CO<sub>2</sub>.



**Figura 19.** Espectros IR de reflectancia difusa utilizando CO<sub>2</sub> como molécula sonda sobre los OM CaCe promovidos con CeO<sub>2</sub> en el rango de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>. **A.** OM CaCe 0% Ce, **B.** OM CaCe 3% Ce y **C.** OM CaCe 5% Ce y **D.** Área – Tiempo de contacto.

Los OM CaCe promovidos con CeO<sub>2</sub> presentan nuevas bandas de adsorción, el OM CaCe 3 exhibe señales a 1489 cm<sup>-1</sup> y 1455 cm<sup>-1</sup> pertenecientes a especies bicarbonatos y carbonatos monodentados. Para los OM CeCa 5 el aumento en el contenido de promotor genera más sitios de adsorción a 1655, 1368 y 1218 cm<sup>-1</sup> asignadas a bicarbonatos y a 1398 cm<sup>-1</sup> asociado a carbonatos monodentados [89,91], por otra parte, las señales comprendidas entre 1516 y 1438 cm<sup>-1</sup> se aprecia un descenso en las intensidades en comparación con el OM CaCe 3, no obstante, la gráfica que relaciona las áreas de las señales con el tiempo de contacto (ver Figura 19 D) muestra que el un mayor contenido de CeO<sub>2</sub> favorece la adsorción de CO<sub>2</sub>. En sólidos que contiene Ca en su soporte y con incorporación de CeO<sub>2</sub> revelan que la adsorción del CO<sub>2</sub> en las vacancias de oxígeno presentes en el CeO<sub>2</sub> formando carbonatos principalmente monodentados [183,187].

Los OM MgCe sin CeO<sub>2</sub> presentan bandas de adsorción correspondiente a bicarbonatos en 1655 y 1225 cm<sup>-1</sup> y carbonatos monodentados a 1570 y 1411 cm<sup>-1</sup> (ver Figura 20 A), las cuales están asociadas a la interacción entre el CO<sub>2</sub> y el Mg [184,188], con el incremento del tiempo de contacto se aprecia una fuerte adsorción de CO<sub>2</sub> sobre la superficie del sólido al observar el aumento en el áreas de los espectros de adsorción (ver Figura 20 D), sin embargo, después de la medición realizada a los 15 min se observa una tendencia levemente horizontal, indicando que posiblemente se ha alcanzado el máxima saturación de CO<sub>2</sub>, en esto sitios de adsorción [133].



**Figura 20.** Espectros IR de reflectancia difusa utilizando CO<sub>2</sub> como molécula sonda sobre los OM CaCe promovidos con CeO<sub>2</sub> en el rango de 1100 a 1800 cm<sup>-1</sup>. **A.** OM MgCe 0% Ce, **B.** OM MgCe 3% Ce y **C.** OM MgCe 5% Ce.

Con la incorporación de CeO<sub>2</sub> en los OM MgCe (ver Figura 20 B y Figura 20 C) se presentaron nuevas señales de carbonatos monodentados a 1515, 1490 y 1363 cm<sup>-1</sup> en los OM MgCe 3. Para los OM MgCe 5 se observan bandas a 1450 cm<sup>-1</sup> correspondiente a bicarbonatos y carbonatos monodentados a 1555 y 1398 cm<sup>-1</sup> [91,189], además, se aprecia una disminución en las señales de los bicarbonatos a 1655 y 1225 cm<sup>-1</sup> indicando una posible transformación a carbonatos monodentados más estables como lo indican los espectros de adsorción [190].

La comparación de las gráficas del área de las bandas de adsorción en función del tiempo de los OM muestra que los OM CaCe (ver Figura 19 D) presentan una carbonatación inicial mayor al OM MgCe (ver Figura 20 D), esto puede ser debido a la mayor basicidad atribuida de los OM que poseen Ca en comparación con el Mg [191,192]. En ambos casos se aprecia que la adición del precursor de CeO<sub>2</sub> mejora considerablemente la capacidad de adsorción de los OM, generando nuevos sitios de adsorción sobre la superficie, guardando proporción entre número de sitios y cantidad de promotor adicionado, en los OM CaCe las diferencias entre los OM de la misma serie es marcada, en contraste, para los OM MgCe donde la diferencia es más estrecha y mayor a la obtenida para los OM CaCe promovidos con CeO<sub>2</sub>.

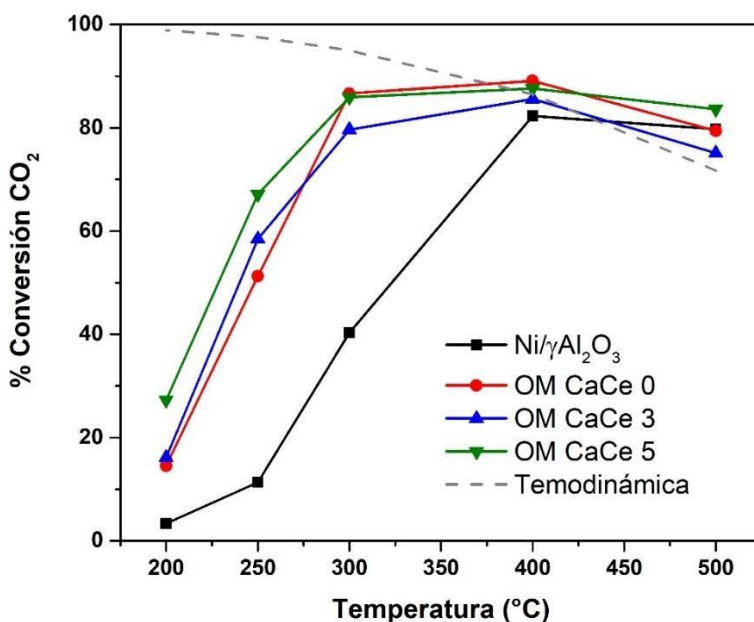
Los nuevos sitios resultantes por la incorporación del precursor de CeO<sub>2</sub> muestran diferencias entre las especies carbonatos formados en los sólidos, los OM CaCe se observa

una mayor cantidad de bicarbonatos generados, frente a los OM MgCe que presentan más carbonatos monodentados, La ausencia de la banda a  $2121\text{ cm}^{-1}$  asociada con la adsorción disociativa del  $\text{CO}_2$  sobre el Ce, sugiere que la adsorción del  $\text{CO}_2$  se lleva a cabo sobre las vacancias de oxígeno del  $\text{CeO}_2$  generados por su acción redox de  $\text{Ce}^{+3}$  a  $\text{Ce}^{+4}$ , por lo tanto, es posible que el precursor intervenga sobre el mecanismo de reacción a través de la ruta asociativa transformando las especies carbonatos en formiatos hasta su hidrogenación completa a  $\text{CH}_4$  [91,168,193], sin embargo esta afirmación no puede ser concluyente sin realizar mediciones bajo las condiciones de reacción de metanación.

## 7.2. Evaluación catalítica

El estudio de la actividad catalítica de un sólido a diferentes velocidades espaciales es usado para evaluar la conversión y selectividad bajo diversas condiciones de reacción, además de estimar los efectos generados por la incorporación de promotores sobre las propiedades de los catalizadores como fenómenos de sinterización de la partícula metálica, formación de depósitos de coque, entre otros [194,195]. En la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  empleando OM CaCe y OM MgCe se realizaron pruebas catalíticas empleando las velocidades espaciales de  $60000$  y  $300000\text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$  para verificar la influencia del carácter básico Mg y Ca y estimar el efecto del contenido del promotor  $\text{CeO}_2$  en los OM.

Los perfiles de conversión a  $60000\text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$  de los OM CaCe (ver Figura 21) muestra que en el rango entre  $200$  y  $250\text{ }^\circ\text{C}$  hay un incremento en la conversión de  $\text{CO}_2$  a la par con el aumento del contenido de  $\text{CeO}_2$ .

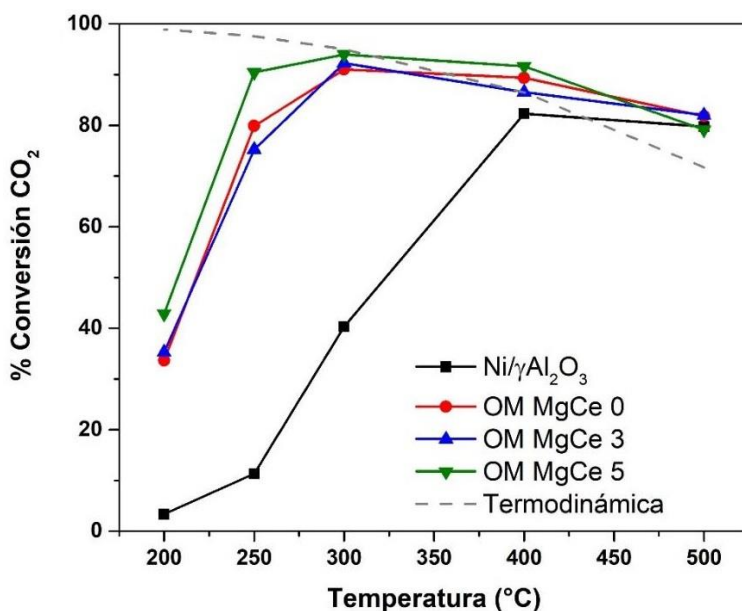


**Figura 21.** Curvas de conversión de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura de la serie OM CaCe en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ .  $\text{WHSV} = 60000\text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

Por encima de los  $300\text{ }^\circ\text{C}$  los valores de conversión  $\text{CO}_2$  son cercanos al 80% en todos los sólidos, dificultando diferenciar los valores de conversión especialmente entre los sólidos con 0 y 5% de Ce que presentan valores que se acercan al equilibrio termodinámico, mientras que el sólido con 3% de Ce muestra valores menores aproximadamente en un 10

%. La conversión de CO<sub>2</sub> de los óxidos es muy difícil de comparar cerca al equilibrio termodinámico, y, por ende, no se puede diferenciar valores tan cercanos especialmente por encima de 400 °C donde se logra el máximo de conversión obteniendo el 89,10% para los OM CaCe 0, 85,56% para el OM CaCe 3 y 87,62% para el OM CaCe 5. Superando los 300 °C hasta los 500 °C se observa un descenso en el porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> [196,197].

Los perfiles de conversión a 60000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> de los OM MgCe (ver Figura 22), en el rango entre 200 y 250 °C evidencian un mayor porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> para el sólido con un contenido de 5% CeO<sub>2</sub> en comparación con el sólido sin el promotor. Por su parte, los catalizadores con 0 y 3 % de Ce presentan curvas de conversión indiferenciables muy cercanas al equilibrio termodinámico. No obstante, se puede mencionar que, a 300 °C, todos los OM MgCe logran el mayor porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub>, siendo de 91,04% para OM MgCe 0, 92,25% para OM MgCe 3 y 93,97% en el caso del OM CaCe 5.



**Figura 22.** Curvas de conversión de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de la serie OM MgCe en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. WHSV = 60000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.

Se seleccionó Ni/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador de referencia debido a su extendido uso en diversas investigaciones, por presentar una alta área superficial, bajo costo de fabricación y una buena actividad de metanación de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a los 300 °C [69,86], por debajo de los 400 °C el sólido de referencia exhibe una baja conversión de CO<sub>2</sub> como lo indican los reportes de literatura [68,198], en comparación con los OM sintetizados que mostraron ser más activos, siendo promisoría la aplicación tanto de los OM MgCe como lo OM CaCe a partir de los 250 °C donde la conversión de CO<sub>2</sub> es superior al 50%.

El incremento en la actividad de los OM a baja temperaturas es atribuido al carácter básico aportada por el Ca el Mg, intensificando la quimisorción del CO<sub>2</sub> por medio de la disminución de la energía de activación sobre la superficie de los OM, lo que a su vez eleva

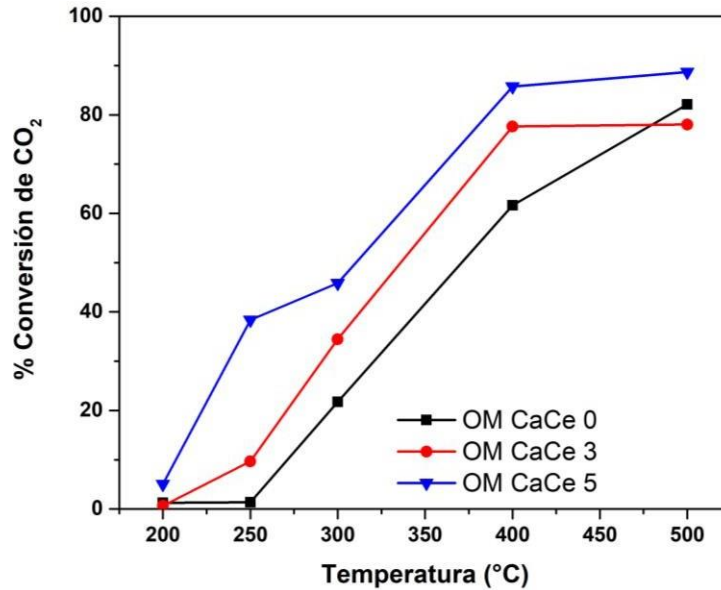
la conversión del  $\text{CO}_2$  [134,163,183]. Bajo estas condiciones de reacción la diferencia más notable entre los OM es la temperatura a la cual se alcanzó el máximo de conversión que para el caso de lo OM CaCe fue  $400^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  para los OM MgCe, por otra parte, es difícil adjudicar algún efecto del  $\text{CeO}_2$  sobre la actividad catalítica de los OM debido a que no se pueden diferenciar las curvas de reacción de una misma serie de OM.

Por encima de los  $400^\circ\text{C}$  todos los sólidos se acercan al equilibrio termodinámico de la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ , apreciando un descenso en la conversión de  $\text{CO}_2$ , para el caso de del catalizador de referencia de  $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  la selectividad a la formación de  $\text{CH}_4$  comienza a disminuir, esto se debe a la limitación termodinámica presente a altas temperaturas, conduciendo a la disminución en la conversión de  $\text{CO}_2$  y a la formación de  $\text{CO}$  a través de la reacción *reverse water gas shift* [68,183], para el caso de los OM sintetizados este mismo fenómeno se presentó al alcanzar los  $500^\circ\text{C}$  con un porcentaje de generación de  $\text{CO}$  inferior al 1%, demostrando una mejora en la selectividad a  $\text{CH}_4$  frente a sólido de  $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Al correlacionar la caracterización previa de los OM con la actividad catalítica, la observación más relevante se centra en la relación entre área superficial y la conversión de  $\text{CO}_2$ . Considerando que los resultados obtenidos en esta investigación demuestran importantes diferencias en el área superficial de las dos series de OM. Los OM CaCe poseen áreas superficiales que no superan los  $42\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y los OM MgCe áreas superficiales por encima de los  $229\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , no obstante, no se aprecia marcadas diferencias en la actividad catalítica entre los sólidos de las dos series, y menores son las diferencia en la misma serie, corroborando los estudios Ewald et al [150]. Otro parámetro utilizado para hallar relaciones con la actividad catalítica es el tamaño de partícula, pero aparentemente este no es un factor que influya sobre la conversión de  $\text{CO}_2$  bajo estas condiciones de reacción, contrario a lo reportado por Wu et al y Marconi et al [70,169]. Con respecto a la selectividad a la formación a  $\text{CH}_4$  todos los sólidos exhibieron valores superiores al 99 % bajo las condiciones de velocidad espacial  $\text{WHSV} = 60000\text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

El efecto del promotor del  $\text{CeO}_2$  se observó en los estudios realizados alejados del equilibrio termodinámico, en condiciones más drásticas de reacción, alterando la velocidad espacial incrementándola  $\text{WHSV}$  a  $300000\text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ , de esta forma fue posible notar diferencias entre los perfiles de reacción de los distintos OM promovidos con  $\text{CeO}_2$ .

El aumento en la velocidad espacial generó el descenso en la actividad catalítica en los OM en ambas series de sólidos a temperaturas inferiores a los  $400^\circ\text{C}$ , esta tendencia se ha reportado en otras investigaciones y es atribuido a un menor tiempo de contacto del  $\text{H}_2$  y el  $\text{CO}_2$  con la superficie de los catalizadores [99,195,199], El perfil de reacción para los OM CaCe (ver Figura 23), muestra a los  $400^\circ\text{C}$  una conversión del 61,62% para el OM CaCe 0, 77,66% para OM CaCe 3 y de 85,78% para el OM CaCe 5. Por encima de  $400^\circ\text{C}$  hasta los  $500^\circ\text{C}$  la conversión sigue en aumento, aunque no de forma marcada.



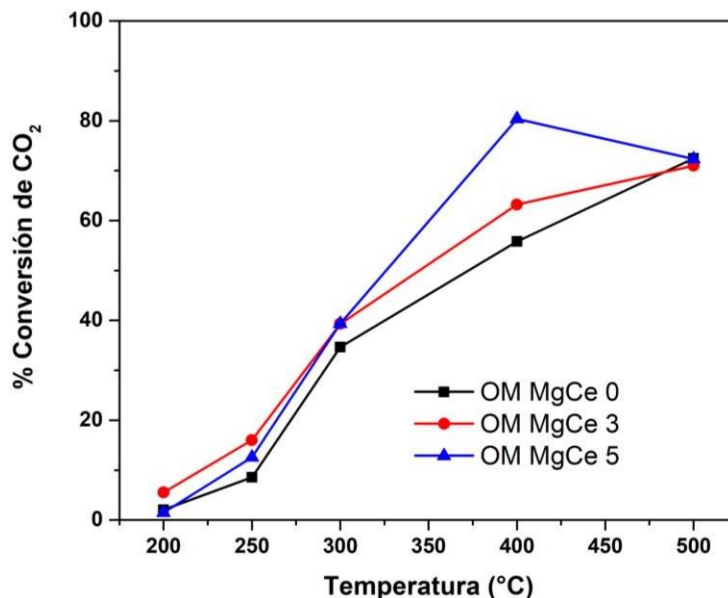
**Figura 23.** Curvas de conversión de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura de la serie OM CaCe en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ .  $\text{WHSV} = 300000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

Para el caso de los OM MgCe el perfil de la actividad catalítica (ver Figura 24) a los 400 °C se observan las diferencias más marcadas entre los OM a la vez se logra el máximo porcentaje de conversión de  $\text{CO}_2$ , 80,38% por parte del OM MgCe 5, frente al OM MgCe 3 y al OM MgCe 0 que alcanzan el 63,21% y 55,82% respectivamente. Por encima de 400 °C la actividad catalítica del OM MgCe 5 decrece, en comparación con los OM MgCe 3 y OM MgCe 0 que presenta un aumento de conversión de  $\text{CO}_2$ , hasta que todos lo OM MgCe alcanzan una conversión cercana al 70% a los 500 °C.

Con el descenso en la actividad catalítica por efecto del aumento de la velocidad espacial se observa un fuerte cambio en la selectividad a la formación de metano  $\text{CH}_4$ , e incrementando la generación de CO a partir de los 300 °C en los OM CaCe y en 400 °C en los OM MgCe al 1%, este comportamiento también fue evidenciado por Bassano et al [200], indicando que el efecto básico del Ca y el Mg tiene poco efecto sobre la selectividad a  $\text{CH}_4$  bajo estas condiciones de reacción y por lo tanto obtener una alta conversión de  $\text{CO}_2$  con total selectividad a producción de metano no sería posible.

La relación entre los perfiles de reacción obtenidos para los OM CaCe y OM MgCe, que exhiben un incremento en la actividad catalítica con el aumento en la cantidad de  $\text{CeO}_2$ , es atribuida a la generación de nuevos sitios de adsorción de  $\text{CO}_2$ , confirmados a través del análisis de espectroscopia IR de reflectancia difusa con molécula sonda, que indican la presencia de nuevas bandas de adsorción asociadas a la formación de carbonatos sobre el promotor, y las cuales aumentaron a la par con el valor nominal de  $\text{CeO}_2$  incorporado (ver Figura 19 B, Figura 19 C, Figura 20 B y Figura 20 C). Se ha comprobado que la adición de óxidos de elementos de tierras principalmente La y Ce que poseen  $\text{Ni}^0$  como fase activa favorece la conversión de  $\text{CO}_2$  y la selectividad a la formación de  $\text{CH}_4$  en comparación con los sólidos que no poseen promotor [15,86,93,194], en el caso de los OM sintetizados el efecto del  $\text{CeO}_2$  en el aumento de la conversión de  $\text{CO}_2$  se debe a la acción redox del Ce ( $\text{Ce}^{+3}$  a  $\text{Ce}^{+4}$ ), formando vacantes de oxígeno que facilitan la adsorción de  $\text{CO}_2$ , generando

carbonatos que posteriormente se hidrogenan hasta  $\text{CH}_4$  [98,193], sin embargo, la alta selectividad a  $\text{CH}_4$  no se logra bajo estas condiciones de reacción.



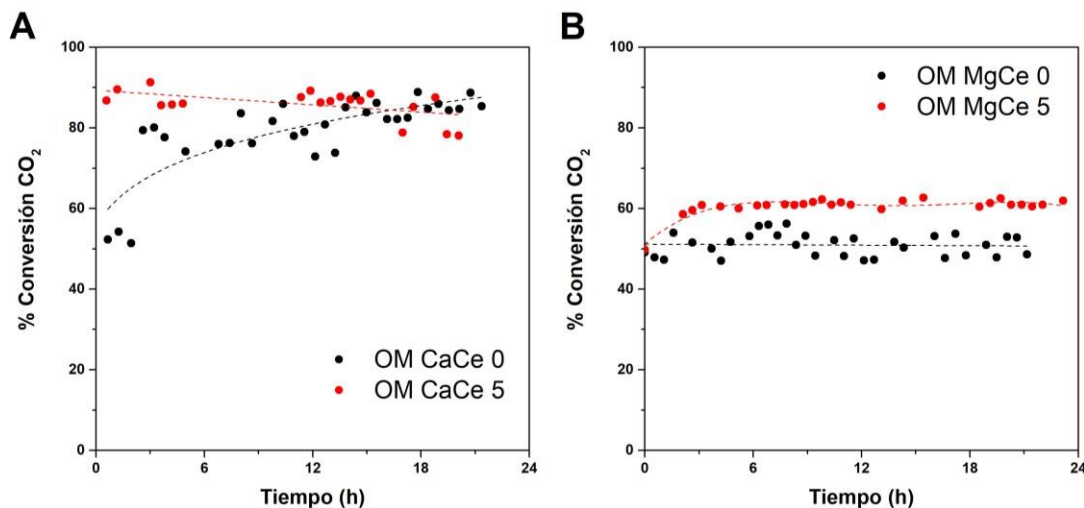
**Figura 24.** Curvas de conversión de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura de la serie OM MgCe en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ .  $\text{WHSV} = 300000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

### 7.2.1. Estabilidad catalítica

Los ensayos de estabilidad de los sólidos sintetizados se evaluaron a  $300000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 24 h, condiciones que de acuerdo con los perfiles de conversión en función de la temperatura aseguran que se está lejos del equilibrio termodinámico. La velocidad espacial es alta si se compara con los resultados que generalmente se reportan en la literatura [100,201], por lo que se hizo necesario diluir el catalizador en material inerte para evitar el taponamiento del mismo por formación de coque o sinterización del sólido. Los resultados se sometieron a un análisis estadístico *t* de *Student* con un nivel de significancia del 99% con el objetivo de descartar valores que no se ajustasen a la distribución normal de los datos ya que se obtuvieron resultados con alta dispersión.

En la Figura 25 se presentan los ensayos de estabilidad para las dos series de catalizadores. En el caso de los óxidos OM CaCe (ver Figura 25 A), se observó que el sólido con 0 % de Ce presenta conversiones iniciales cercanas al 55 % con una tendencia creciente a medida que avanza la reacción hasta alcanzar valores entre 80 y 90 %. El catalizador con 5 % de Ce exhibe durante las 5 h iniciales mayor conversión catalítica que ronda 90 %, a medida que avanza la reacción, la conversión del  $\text{CO}_2$  tiende a disminuir hasta alcanzar un valor entre 80 y 90 % que son similares a los del catalizador sin Ce. El comportamiento errático que exhiben los OM CaCe no concuerdan con los reportes de la literatura para sólidos similares, que presentan una conversión de  $\text{CO}_2$  estable a tiempos de reacción superiores a las 24 h [202,203], así mismo Taherian et al, indican que la presencia de  $\text{CeO}_2$  en los óxidos incrementa la actividad y su estabilidad catalítica de este tipo de sólidos [203], por lo tanto, las inconsistencias con los reportes de literatura y la alta dispersión en los datos de conversión de serie de OM, puede ser atribuida a la

heterogeneidad de los sólidos o a la tendencia a la sinterización térmica que muestran los materiales con Ca.

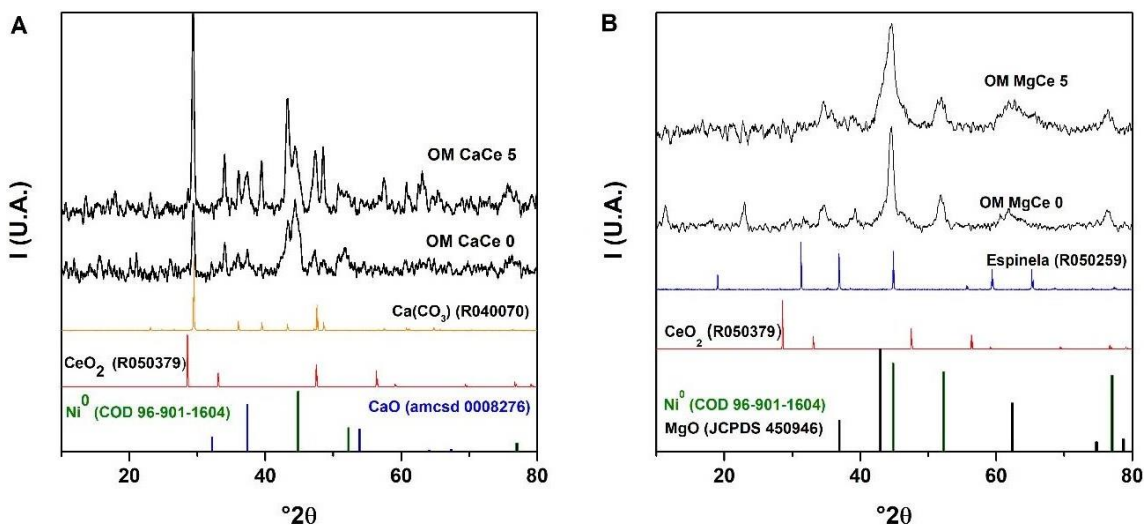


**Figura 25.** Ensayos de estabilidad de los OM en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> a 300 °C y WHSV de 300000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. A. OM CaCe, B. OM MgCe.

Por otra parte, los OM MgCe exhibieron un comportamiento con menor dispersión en los valores de conversión de CO<sub>2</sub> (ver Figura 25 B). Los dos catalizadores demostraron ser estables, con valores de conversión CO<sub>2</sub> de alrededor del 50 % para OM MgCe 0 y 60 % para OM MgCe 5, indicando la ausencia de fenómenos de desactivación en los OM MgCe que su hubieran podido presentar durante los ensayos de estabilidad, como la sinterización de las partículas de Ni metálico, evitado gracias a la estabilización del Ni en la red mesoporosa de Mg-Al [66,204]. Estos resultados confirman el efecto promotor del Ce en la conversión catalítica en este tipo de materiales.

Los catalizadores usados en las pruebas de estabilidad se caracterizaron por DRX. En la Figura 26 A se presentan los perfiles de DRX para los óxidos de la serie OM CaCe, es posible observar la presencia mayoritaria de CaCO<sub>3</sub> y las reflexiones de baja intensidad a 32,2 (111), 37,4 (200), 53,9 (220), 64,2 (311), 67,4 (222) y 79,7 (400) perteneciente al CaO, indicando que durante la reacción se presenta la carbonatación y descarbonatación sobre CaO. En el caso del OM CaCe 5 se aprecian las señales del CeO<sub>2</sub> con señales de baja intensidad. Adicionalmente, se puede observar la presencia de la fase metálica de Ni<sup>0</sup> y la ausencia de señales que indiquen la formación de NiO o de otras fases cristalinas mixtas.

Por su parte, los perfiles de DRX de los sólidos de OM MgCe (ver Figura 26 B) muestran los planos cristalinos perteneciente a la fase cristalina tipo periclusa del MgO. No se observa la formación de especies de espinelas en ningunos de los OM de esta serie. A diferencia de los OM CaCe, no se identificaron señales correspondientes a carbonatos, tan solo fue posible identificar las señales de Ni<sup>0</sup> las cuales sirvieron para medir los tamaños de cristalito y establecer si ocurrió sinterización (ver Tabla 8).



**Figura 26.** Perfiles de DRX de los OM luego de los ensayos de estabilidad catalítica. A. OM CaCe y B. OM MgCe.

Los tamaños de cristalito obtenidos luego de finalizado los ensayos de estabilidad catalítica y comparado con las mediciones realizadas a los OM reducidos, revelan que no se presentan eventos de sinterización de las partículas metálicas de Ni, lo cual se puede relacionar con la Figura 25 al no observa pérdida de la actividad catalítica durante las 24 h de reacción, este comportamiento es atribuido al fenómeno de confinamiento de los elementos de soporte presentes en los OM estabilizando las partículas de Ni evitando su aglomeración [204], adicionalmente se considera que la temperatura de reacción como otro factor que no contribuye al crecimiento en el tamaño de los cristales, esto se debe a que la temperatura Tammann del Ni (691 °C) es mayor a la temperatura en la que se desarrollaron los ensayos de estabilidad por lo que no se genera la migración de las partículas sobre la superficie del sólido [205,206].

**Tabla 8.** Tamaño de cristalito determinado para lo OM antes y después de las pruebas de estabilidad catalítica.

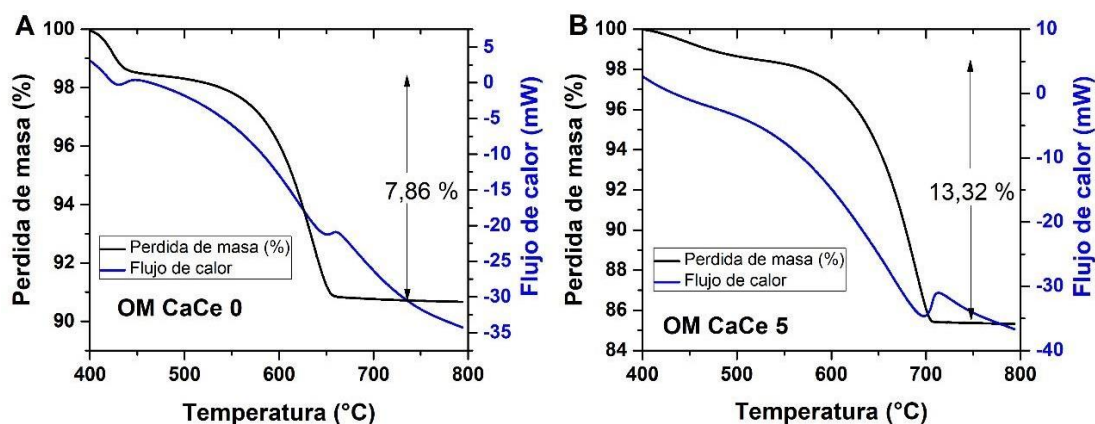
Sólido	Dp (nm) <sup>1</sup>	Dp (nm) <sup>1</sup>
<b>OM CaCe 0</b>	9,0	6,4
<b>OM CaCe 5</b>	8,5	7,6
<b>OM MgCe 0</b>	29,2	21,3
<b>OM MgCe 5</b>	11,4	9,8

<sup>1</sup> Cálculo del tamaño de cristalito a partir del perfil DRX por medio de la ecuación de Scherrer.

Por otro lado, con esta técnica de caracterización no fue posible identificar los planos cristalinos asociados a la formación de depósitos de carbono a 22 y 28 °2θ en los OM sintetizados [203,207]. La determinación de depósitos de coque es de importancia por ser un factor de desactivación de los catalizadores y posterior disminución de la actividad catalítica, por lo que pertinente aplicar otras técnicas como el análisis termogravimétrico (ATG) que permitan evaluar este parámetro.

El estudio de ATG sobre los sólidos de OM CaCe derivados del proceso de estabilidad catalítica se observan dos eventos de pérdida de masa, el primer evento con una forma

convexa entre 420 y 450 °C en el OM CaCe 0 (ver Figura 27 A) y entre 440 y 521 °C en caso del OM CaCe 5 (ver Figura 27 B) asociado a la liberación exotérmica de los depósitos de coque que se formaron sobre la superficie de los sólidos a través de la reacción de Boudouard y atribuidos a los sitios básicos fuertes presentes en el CaO donde el CO<sub>2</sub> se adsorbe sobre la superficie del CaO y se deshidrogena hasta formar depósitos de carbono, sumada a una posible baja dispersión del mismo en la superficie de los sólidos [178,208,209].



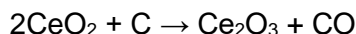
**Figura 27.** Termograma (ATG) de los óxidos de la serie OM CaCe Ce luego de los ensayos de estabilidad catalítica. A. OM CaCe 0 y B. OM CaCe 5.

El segundo evento de pérdida masa con una forma cóncava se ubica entre 630 y 700 °C para los OM CaCe 0 y 680 y 720 °C para los OM CaCe 5 y es atribuido a la desorción de CO<sub>2</sub> producto de la descomposición de especies carbonatos de alta estabilidad [178]. La formación de las especies de CaCO<sub>3</sub> se corroboró por medio de DRX (ver Figura 26 A).

**Tabla 9.** Determinación del porcentaje de coque y la cantidad de coque generado sobre los OM CaCe después de la prueba de estabilidad

Sólido	Deposición de carbono (% en masa)	gC <sub>Cat</sub> ·h <sup>-1</sup>
OM CaCe 0	7,86	0,65
OM CaCe 5	13,32	0,48

Una observación inicial del termograma obtenido para los OM CaCe (ver Figura 27) indica que el contenido de depósitos carbonosos sobre los OM es de 7,86 % para los OM CaCe 0 y de 13,32 % para los OM CaCe 5 señalan que la incorporación de CeO<sub>2</sub> no genera un efecto positivo sobre la formación de coque, sin embargo al realizar la normalización de los valores (ver Tabla 9) se aprecia que la cantidad de coque por cantidad de catalizador es más elevado de en los OM CaCe 0, atribuido como se mencionó con antelación a deposición de carbono sobre sitios de fuerte basicidad en el CaO [178,208], por otra parte, la menor cantidad de coque en los OM MgCe 5 se atribuye a las propiedades redox del CeO<sub>2</sub>, evitando la deposición de carbono durante la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> [210].



Para el caso de los OM MgCe no se observaron pérdidas de masa bajo estas condiciones de reacción, este comportamiento es atribuido a que la presencia de Mg en los OM prevé la formación de especies de coque reactivo evitando su nucleación y posterior formación de depósitos de coque sobre los OM MgCe [65–67].

### 7.3. Comparación con la literatura

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación se compararon con los reportes de la literatura tomando como criterio de análisis la menor temperatura a la cual se observó la mayor conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a la formación de CH<sub>4</sub> para todos los OM sintetizados, siendo 300 °C el parámetro a evaluar.

Los resultados del estudio revelan que al igual que las investigaciones reportadas, una alta selectividad a la formación de CH<sub>4</sub>, con valores superiores del 95 % en la gran mayoría de los casos, sin embargo, el porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> en todos ellos varían conforme las condiciones de reacción en cada sistema cambian.

**Tabla 10.** Comparación de los resultados obtenidos por OM sintetizados a la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> a 300°C frente a las investigaciones reportadas en literatura.

Catalizador	Velocidad espacial	%Conversión a 300 °C	%Selectividad a 300°C	Ref.	
Ni/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WHSV= 60000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	40,2	100	Este trabajo	
OM CaCe 0		86,6	100		
OM CaCe 3		79,6	100		
OM CaCe 5		85,9	100		
OM MgCe 0		91,1	100		
OM MgCe 3		92,2	100		
OM MgCe 5		93,9	100		
OM CaCe 0	WHSV= 300000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	21,7	100		
OM CaCe 3		34,5	99,8		
OM CaCe 5		45,9	99,8		
OM MgCe 0		34,7	100		
OM MgCe 3		39,3	100		
OM MgCe 5		39,3	100		
MgCe/SiC	WHSV= 60000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	63,8	95		[100]
20Ni/Bn-SCS	GHSV= 3600 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	85	< 95		[211]
20Ni/Bn-IPM		75	< 95		
Ni <sub>15</sub> /SiO <sub>2</sub>	GHSV= 60000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	44	< 95	[212]	
Ni <sub>10</sub> Cu <sub>1</sub> /SiO <sub>2</sub>		< 10	< 30		

Ni-10La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na-BETA	GHSV = 10000 h <sup>-1</sup>	35	100	[213]
Ni <sub>5</sub> Al-MO	GHSV= 2400 h <sup>-1</sup>	< 85	100	[95]
12Ni3Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WHSV= 50000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	< 50	100	[214]
Ni/CeO <sub>2</sub>	GHSV= 12000 h <sup>-1</sup>	< 50	99,2	[215]
Ni/PrO <sub>x</sub>		< 30	99,1	
Ni/LaO <sub>x</sub>		< 10	96,4	
Ni/MCM-41	GHSV= 3000 h <sup>-1</sup>	12	67	[194]
Ni-5CeO <sub>2</sub> /MCM-41		25	87	
Ni-10CeO <sub>2</sub> /MCM-41		44	95	
Ni-20CeO <sub>2</sub> /MCM-41		65	94	
Ni-30CeO <sub>2</sub> /MCM-41		38	98	
Ni-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DBD	GHSV= 3000 h <sup>-1</sup>	73	----	[216]
Ni-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		63	----	
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WHSV= 68800 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	8	86	[66]
5Ni-7Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12	82	
10Ni-7Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		19	90	
15Ni-7Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		36	94	
20Ni-7Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		43	96	
5Ni-26Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		62	85	
20% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GHSV= 16000 h <sup>-1</sup>	18	----	[183]
5%Mg-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		39	----	
5%Ca-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		20	----	
5%Sr-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		64	----	
5%Ba-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		81	----	
OMA-10Ni	GHSV= 15000 h <sup>-1</sup>	35	95	[217]
OMA-10Ni3Ca		55	96	
OMA-10Ni8Ca		70	98	
5%La-12%Ni/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GHSV= 15000 h <sup>-1</sup>	85	100	[218]
5%Ce-12%Ni/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		91	100	

5%Pr- 12%Ni/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		99	100	
5%Eu- 12%Ni/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		88	100	
5%Gd- 12%Ni/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		88	100	
Ni/0Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GHSV= 30000 h <sup>-1</sup>	23	<90	[164]
Ni/5Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		22	<90	
Ni/10Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		50	<90	
Ni/15Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		57	<90	
Ni/20Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		14	<90	

Los datos de la Tabla 10 muestran que los sólidos de Ni/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma general exhiben una conversión más baja que los sólidos que poseen Ca y Mg en su estructura como lo demostró los estudios realizados Karam et al y Xu et al [66,217], este comportamiento es atribuido a la naturaleza básica de los elementos alcalinotérreos que promueven la adsorción y activación de CO<sub>2</sub> sobre los sólidos, esta forma de proceder concuerda con los datos obtenidos para los OM sintetizados en esta investigación, sin embargo, el porcentaje de selectividad a la formación de CH<sub>4</sub> en mayor en comparación con los reportes. Por otra parte, los datos de conversión de CO<sub>2</sub> bajo las condiciones de velocidad espacial de 60000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> indican una mayor actividad catalítica por parte de los OM MgCe frente a los OM CaCe, esta misma observación fue realizada por Liang et al [183].

Con la incorporación del promotor de CeO<sub>2</sub> se observó un aumento en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> bajo las condiciones de velocidad espacial de 30000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> por parte de los OM sintetizados, indicando que una mayor actividad catalítica va a la par con el incremento de precursor, esta tendencia también fue descrita por Wang et al y Kim et al [164,194], y se atribuye a las propiedades redox del CeO<sub>2</sub> generando vacancias de oxígeno, sobre las cuales se produce la adsorción de CO<sub>2</sub> formando especies carbonatos que sucesivamente se hidrogenan hasta formar CH<sub>4</sub>.

Al comparar los resultados en condiciones de velocidad espacial (WHSV) iguales o similares a los estudiados, se observa que los catalizadores de tipo OM sintetizados presentan valores de conversión de CO<sub>2</sub> mayores a los reportados en las otras investigaciones. Los estudios empleados en esta comparación indican que porcentajes de conversión análogas a las obtenidas se logran en velocidades espaciales por debajo de los 10000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, demostrando el rol que se presenta para los OM promovidos con CeO<sub>2</sub> al ser aplicados en condiciones drásticas de reacción, por otra parte, se apreció que la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, sufre una alteración con el aumento de la velocidad espacial la cual genera la disminución en la conversión de CO<sub>2</sub> y un aumento en la selectividad a la formación de CO, como lo indican las observaciones realizadas por [194]

## 8. Conclusiones

Con el análisis de los resultados obtenido con el desarrollo de este trabajo de investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Se observó un fuerte efecto del factor de pH sobre los OM CaCe durante la síntesis por el método de coprecipitación, se comprobó a través de las curvas de distribución de especies la formación de compuestos solubles de Al que evitaron su completa precipitación. En el caso de lo OM MgCe el análisis elemental no mostró cambios en su composición, indicando una completa precipitación durante la síntesis.
2. Se apreciaron cambios en las propiedades físicas de los OM atribuidas a la presencia del metal alcalinotérreo en su estructura. Los OM CaCe presentaron bajas áreas superficiales, altos porcentajes de reducibilidad y pequeños tamaños de partícula y de cristalito, por su parte, los OM MgCe exhibieron altas áreas superficiales, un menor porcentaje de reducibilidad y tamaños de partícula y cristalito inferior a los determinados para OM de la serie Ca.
3. La incorporación del promotor de CeO<sub>2</sub> generó ligeros efectos sobre las propiedades físicas de los OM con una tendencia a la disminución de estas. El efecto más relevante que se presentó fue la disminución del tamaño de partícula en las dos series de OM a la par con el incremento en la cantidad de promotor, no se observó la misma tendencia entre el tamaño de cristalito y la adición de CeO<sub>2</sub>.
4. El estudio de espectroscopia IR de reflectancia difusa permitió evidenciar la presencia de sitios de adsorción sobre a superficie de los OM, los cuales incrementaron a la vez que se aumentó la cantidad de CeO<sub>2</sub> incorporado, la formación de especies bicarbonato y carbonatos monodentados en los sólidos sugieren que el mecanismo conversión de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> sobre OM sigue la ruta de metanación de CO<sub>2</sub> asociativa, corroborado al no observar bandas de adsorción asociadas a la adsorción disociativa del CO<sub>2</sub> sobre la partículas metálicas de Ni.
5. Todos los OM sintetizados son activos a la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> exhibiendo un mayor porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> por debajo de 300 °C en comparación con el sólido de referencia, bajo las condiciones de reacción de WHSV = 60000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, los OM CaCe presentaron su máxima conversión a 400 °C y los OM MgCe a 300 °C acercándose al límite de conversión termodinámica termodinámico.
6. Bajo las condiciones de reacción WHSV = 300000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> se evidenció que los OM disminuyeron de forma considerable su actividad catalítica a bajas temperaturas, sin embargo, fue posible determinar la actividad catalítica incremento con el incremento en la cantidad de CeO<sub>2</sub>, atribuido a la formación de vacías de oxígeno que favorecen la adsorción de CO<sub>2</sub>.
7. Se verifico la formación de depósitos de carbono sobre los OM CaCe atribuidos a la presencia de sitios de mayor basicidad, sin embargo, la incorporación de CeO<sub>2</sub> en esta serie de OM disminuye la formación de coque gracias a las propiedades redox del promotor al reducirse y liberar monóxido de carbono.

## 9. Recomendaciones

- Utilizar métodos de síntesis que permitan evitar la heterogeneidad de OM CaCe o evaluar condiciones del método de coprecipitación que permita una completa precipitación de todos los elementos.
- Realizar ensayos in-situ de XPS y espectroscopia Raman que permitan verificar el aporte de las vacías de oxígeno que se presentan en la estructura del CeO<sub>2</sub>, simulando las condiciones de reacción.
- Ejecutar mediciones in-situ de espectroscopia IR de reflectancia difusa con atmosfera de reacción que permita estudiar los intermediarios que se presentan durante la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.
- Realizar estudios de estabilidad catalítica de los OM obtenidos a mayores tiempos de reacción.

## 10. Bibliografía

- [1] B.P. Foundation, Territorial emissions in MtCO<sub>2</sub>, Glob. Carbon Atlas. (n.d.). [http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO<sub>2</sub>-emissions](http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions) (accessed July 23, 2020).
- [2] N. National Oceanic and Atmospheric Administration, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, (2020). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/history.html> (accessed August 4, 2020).
- [3] P. Tans, R. Keeling, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, NOAA/GML Scripps Inst. Oceanogr. (2020) 1. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> (accessed July 17, 2020).
- [4] IPCC, Global Warming of 1.5°C. Summary for Policymakers, (2018) 34. [http://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15\\_spm\\_final.pdf](http://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15_spm_final.pdf) (accessed October 15, 2018).
- [5] IPCC, Comunicado de prensa, (2018) 1–5. [https://www.ipcc.ch/pdf/session48/pr\\_181008\\_P48\\_spm\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/session48/pr_181008_P48_spm_es.pdf) (accessed October 15, 2018).
- [6] M. Henriques, Will Covid-19 have a lasting impact on the environment?, BBC Futur. (2020).
- [7] D. Cucinotta, M. Vanelli, WHO declares COVID-19 a pandemic, Acta Biomed. 91 (2020) 157–160. doi:10.23750/abm.v91i1.9397.
- [8] R. Román, J.M. Cansino, J.A. Rodas, Analysis of the main drivers of CO<sub>2</sub> emissions changes in Colombia (1990–2012) and its political implications, Renew. Energy. 116 (2018) 402–411. doi:10.1016/j.renene.2017.09.016.
- [9] IDEAM, PNUD, MADS, DNP, CANCELLEERIA, Inventario Nacional Y Departamental De Gases Efecto Invernadero - Colombia, Bogotá, 2016. <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/023634/INGEI.pdf>.
- [10] S. Calderón, A.C. Alvarez, A.M. Loboguerrero, S. Arango, K. Calvin, T. Kober, K. Daenzer, K. Fisher-Vanden, Achieving CO<sub>2</sub> reductions in Colombia: Effects of carbon taxes and abatement targets, Energy Econ. 56 (2014) 575–586. doi:10.1016/j.eneco.2015.05.010.
- [11] W. Wang, J. Gong, Methanation of carbon dioxide: An overview, Front. Chem. Eng. China. 5 (2011) 2–10. doi:10.1007/s11705-010-0528-3.
- [12] E. Baraj, S. Vagaský, T. Hlinčík, K. Ciahotný, V. Tekáč, Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation, Chem. Pap. 70 (2016) 395–403. doi:10.1515/chempap-2015-0216.
- [13] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P.L. Antonucci, Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: A review, Catalysts. 7 (2017) 1–28. doi:10.3390/catal7020059.

- [14] M. Younas, L. Loong Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>, *Energy and Fuels*. 30 (2016) 8815–8831. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01723.
- [15] H. Lu, X. Yang, G. Gao, J. Wang, C. Han, X. Liang, C. Li, Y. Li, W. Zhang, X. Chen, Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO<sub>2</sub> modified mesoporous clays for CO and CO<sub>2</sub> methanation, *Fuel*. 183 (2016) 335–344. doi:10.1016/j.fuel.2016.06.084.
- [16] J.J. Bravo-Suárez, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, Design of heterogeneous catalysts for fuels and chemicals processing: An overview, *ACS Symp. Ser.* 1132 (2013) 3–68. doi:10.1021/bk-2013-1132.ch001.
- [17] D.P.M.S.M.D.R.J.M.D.D.R. Rosseinsky, Metal Oxides, in: *Electrochromism, 2007*: pp. 59–92. doi:10.1002/9783527615377.ch4.
- [18] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M.L. Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts, *Catal. Today*. 180 (2012) 51–58. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.056.
- [19] O. Cairon, E. Dumitriu, C. Guimon, Acido-basicity of Mg-Ni-Al mixed oxides from LDH precursors: A FTIR and XPS study, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 8015–8023. doi:10.1021/jp0673011.
- [20] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, Novel Ni-La-hydroxalcalite derived catalysts for CO<sub>2</sub> methanation, *Catal. Commun.* 83 (2016) 5–8. doi:10.1016/j.catcom.2016.04.021.
- [21] S. Tada, S. Ikeda, N. Shimoda, T. Honma, M. Takahashi, A. Nariyuki, S. Satokawa, Sponge Ni catalyst with high activity in CO<sub>2</sub> methanation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 30126–30134. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.138.
- [22] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts, *Catal. Today*. 293–294 (2017) 89–96. doi:10.1016/j.cattod.2016.12.036.
- [23] N. Von Der Assen, L.J. Müller, A. Steingrube, P. Voll, A. Bardow, Selecting CO<sub>2</sub> sources for CO<sub>2</sub> Utilization by Environmental-Merit-Order Curves, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 1093–1101. doi:10.1021/acs.est.5b03474.
- [24] J.I. Mikayilov, M. Galeotti, F.J. Hasanov, The impact of economic growth on CO<sub>2</sub> emissions in Azerbaijan, *J. Clean. Prod.* 197 (2018) 1558–1572. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.269.
- [25] J.D.S. Pueyo, La cobertura de la Cumbre del Clima Chile Madrid COP25 en los informativos de la radio española The coverage of the Chile Madrid COP25 Climate Summit on the news of the Spanish radio stations, *AdComunica. Rev. Científica Del Estrategias, Tendencias e Innovación En Comun.* 20 (2020) 205–230. doi:http://dx.doi.org/10.6035/2174-0992.2020.20.9.
- [26] B.N. Mundo, COP25: 3 claves del polémico nuevo acuerdo por el clima (y por qué

- dicen que fracasó) - BBC News Mundo, BBC News. (2019). <https://www.bbc.com/mundo/noticias-internacional-50800493> (accessed August 4, 2020).
- [27] X. Xu, X. Xu, Q. Chen, Y. Che, The impacts on CO<sub>2</sub> emission reduction and haze by coal resource tax reform based on dynamic CGE model, *Resour. Policy*. 58 (2018) 268–276. doi:10.1016/j.resourpol.2018.05.015.
- [28] S.T.T. Piers M. Forster, Harriet I. Forster, Mat J. Evans, Matthew J. Gidden, Chris D. Jones, Christoph A. Keller, Robin Lamboll, Corinne Le Quéré, Joeri Rogelj, Deborah Rosen, Carl-Friedrich Schleussner, Thomas B. Richardson, Christopher J. Smith, Current and future global climate impacts resulting from COVID-19, *Nat. Clim. Chang.* (2020) 1–15. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [29] C. Le Quéré, R.B. Jackson, M.W. Jones, A.J.P. Smith, S. Abernethy, R.M. Andrew, A.J. De-Gol, D.R. Willis, Y. Shan, J.G. Canadell, P. Friedlingstein, F. Creutzig, G.P. Peters, Temporary reduction in daily global CO<sub>2</sub> emissions during the COVID-19 forced confinement, *Nat. Clim. Chang.* 10 (2020) 647–653. doi:10.1038/s41558-020-0797-x.
- [30] N. Abas, N. Khan, A. Haider, S. Iqbal, M. Shahbaz, CO<sub>2</sub> utilization drivers, opportunities and conversion challenges, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2018). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.10494-1.
- [31] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 3–4 (2013) 65–73. doi:10.1016/j.jcou.2013.08.001.
- [32] E.I. Koytsoumpa, C. Bergins, E. Kakaras, The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies, *J. Supercrit. Fluids.* 132 (2018) 3–16. doi:10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [33] C.H. Yu, C.H. Huang, C.S. Tan, A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption, *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (2012) 745–769. doi:10.4209/aaqr.2012.05.0132.
- [34] R.J. Perry, J.L. Davis, CO<sub>2</sub> capture using solutions of alkanolamines and aminosilicones, *Energy and Fuels.* 26 (2012) 2512–2517. doi:10.1021/ef201963m.
- [35] A.E. Creamer, B. Gao, Carbon-based adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture: A critical review, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 7276–7289. doi:10.1021/acs.est.6b00627.
- [36] M. Songolzadeh, M.T. Ravanchi, M. Soleimani, Carbon Dioxide Capture and Storage : A General Review on Adsorbents, 6 (2012) 900–907.
- [37] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 42–55. doi:10.1039/c0ee00064g.
- [38] J. Miranda-Pizarro, A. Perejón, J.M. Valverde, L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, CO<sub>2</sub> capture performance of Ca-Mg acetates at realistic Calcium Looping conditions, *Fuel.* 196 (2017) 497–507. doi:10.1016/j.fuel.2017.01.119.

- [39] J.M. Valverde, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, L.A. Perez-Maqueda, Constant rate thermal analysis for enhancing the long-term CO<sub>2</sub> capture of CaO at Ca-looping conditions, *Appl. Energy*. 108 (2013) 108–120. doi:10.1016/j.apenergy.2013.03.013.
- [40] E.J. (Ben) Anthony, Ca looping technology : current status , developments and future directions, *Greenh. Gases Sci. Technol.* 47 (2011) 36–47. doi:10.1002/ghg3.
- [41] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, From CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels: The Role of Catalysis, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (2014) 1–18. doi:10.1002/9781119951438.eibc2257.
- [42] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 3–4 (2013) 65–73. doi:10.1016/j.jcou.2013.08.001.
- [43] G. Ibram, Solar fuels vis-à-vis electricity generation from sunlight: The current state-of-the-art (a review), *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 904–932. doi:10.1016/j.rser.2015.01.019.
- [44] M. Aresta, A. Dibenedetto, Industrial utilization of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), *Dev. Innov. Carbon Dioxide (Co. 2)* (2010) 377–410. doi:10.1533/9781845699581.4.377.
- [45] C.H. Huang, C.S. Tan, A review: CO<sub>2</sub> utilization, *Aerosol Air Qual. Res.* 14 (2014) 480–499. doi:10.4209/aaqr.2013.10.0326.
- [46] E. Alper, O.Y. Orhan, CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes, *Petroleum*. 3 (2017) 109–126. doi:10.1016/J.PETLM.2016.11.003.
- [47] A. Lewandowska-Bernat, U. Desideri, Opportunities of power-to-gas technology in different energy systems architectures, *Appl. Energy*. 228 (2018) 57–67. doi:10.1016/j.apenergy.2018.06.001.
- [48] R. Peters, M. Baltruweit, T. Grube, R.C. Samsun, D. Stolten, A techno economic analysis of the power to gas route, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 34 (2019) 616–634. doi:10.1016/j.jcou.2019.07.009.
- [49] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renew. Energy*. 85 (2016) 1371–1390. doi:10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [50] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, D. Stolten, Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 4285–4294. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.123.
- [51] C. Vogt, M. Monai, G.J. Kramer, B.M. Weckhuysen, The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space, *Nat. Catal.* 2 (2019) 188–197. doi:10.1038/s41929-019-0244-4.
- [52] D. Hidalgo, J.M. Martín-Marroquín, Power-to-methane, coupling CO<sub>2</sub> capture with fuel production: An overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 132 (2020) 110057. doi:10.1016/j.rser.2020.110057.

- [53] T.A. Le, T.W. Kim, S.H. Lee, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases, *Korean J. Chem. Eng.* 34 (2017) 3085–3091. doi:10.1007/s11814-017-0257-0.
- [54] K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares, Chemical Methanation of CO<sub>2</sub>: A Review , *ChemBioEng Rev.* 3 (2016) 266–275. doi:10.1002/cben.201600022.
- [55] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368. doi:10.1039/c2ra00632d.
- [56] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO<sub>2</sub> and CO methanation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4048–4058. doi:10.1039/c6cy00478d.
- [57] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Insight into CO<sub>2</sub> methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 120–125. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.026.
- [58] A. Solis-Garcia, J.C. Fierro-Gonzalez, Mechanistic Insights into the CO<sub>2</sub> Methanation Catalyzed by Supported Metals: A Review , *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 3110–3123. doi:10.1166/jnn.2019.16606.
- [59] X. Wang, H. Shi, J.H. Kwak, J. Szanyi, Mechanism of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies, *ACS Catal.* 5 (2015) 6337–6349. doi:10.1021/acscatal.5b01464.
- [60] M.Y. Shahul Hamid, S. Triwahyono, A.A. Jalil, N.W. Che Jusoh, S.M. Izan, T.A. Tuan Abdullah, Tailoring the Properties of Metal Oxide Loaded/KCC-1 toward a Different Mechanism of CO<sub>2</sub> Methanation by in Situ IR and ESR, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 5859–5869. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00241.
- [61] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, Methanation of CO<sub>2</sub>: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 2–10. doi:10.1016/j.apcatb.2011.02.033.
- [62] S. Eckle, H. Anfang, R. Ju, Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO<sub>2</sub> over supported Ru catalysts in H<sub>2</sub> -Rich reformat gases, (2011) 1361–1367.
- [63] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation - From fundamentals to current projects, *Fuel.* 166 (2016) 276–296. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [64] M. Younas, L. Loong Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 8815–8831. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01723.
- [65] Y. Cao, H. Li, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, Promotional effects of rare earth elements (Sc, Y, Ce, and Pr) on NiMgAl catalysts for dry reforming of methane, *RSC Adv.* 6 (2016) 112215–112225. doi:10.1039/c6ra19139h.

- [66] L. Karam, M.C. Bacariza, J.M. Lopes, C. Henriques, P. Massiani, N. El Hassan, Assessing the potential of  $x\text{Ni}-y\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by EISA-one-pot synthesis towards  $\text{CO}_2$  methanation: An overall study, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2020). doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.170.
- [67] L. Zhang, X. Wang, C. Chen, X. Zou, X. Shang, W. Ding, X. Lu, Investigation of mesoporous  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{MO}: \text{X}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Mg}$ )- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites for dry reforming of methane, *RSC Adv.* 7 (2017) 33143–33154. doi:10.1039/c7ra04497f.
- [68] R. Daroughegi, F. Meshkani, M. Rezaei, Enhanced activity of  $\text{CO}_2$  methanation over mesoporous nanocrystalline  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by ultrasound-assisted coprecipitation method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 15115–15125. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.244.
- [69] N.A.A. Fatah, A.A. Jalil, N.F.M. Salleh, M.Y.S. Hamid, Z.H. Hassan, M.G.M. Nawawi, Elucidation of cobalt disturbance on  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  in dissociating hydrogen towards improved  $\text{CO}_2$  methanation and optimization by response surface methodology (RSM), *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 18562–18573. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.119.
- [70] E. Marconi, S. Tuti, I. Luisetto, Structure-sensitivity of  $\text{CO}_2$  methanation over nanostructured  $\text{Ni}$  supported on  $\text{CeO}_2$  nanorods, *Catalysts*. 9 (2019) 1–13. doi:10.3390/catal9040375.
- [71] J.C. Védrine, Heterogeneous catalysis on metal oxides, *Catalysts*. 7 (2017). doi:10.3390/catal7110341.
- [72] U.P.M. Ashik, S. Kudo, J. Hayashi, An Overview of Metal Oxide Nanostructures, Elsevier Ltd., 2018. doi:10.1016/b978-0-08-101975-7.00002-6.
- [73] J.C. Védrine, Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World, *ChemSusChem*. 12 (2019) 577–588. doi:10.1002/cssc.201802248.
- [74] H. Dong, A. Wang, G.M. Koenig, Role of coprecipitation and calcination of precursors on phase homogeneity and electrochemical properties of battery active materials, *Powder Technol.* 335 (2018) 137–146. doi:10.1016/j.powtec.2018.05.020.
- [75] T. Ahn, J.H. Kim, H.M. Yang, J.W. Lee, J.D. Kim, Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 6069–6076. doi:10.1021/jp211843g.
- [76] W.M. Rangel, R.A.A. Boca Santa, H.G. Riella, A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 994–1004. doi:10.1016/j.jmrt.2019.11.039.
- [77] M.K. Zate, S.D. Raut, S.D. Shirsat, S. Sangale, A.S. Kadam, Ferrite nanostructures, Elsevier Inc., 2020. doi:10.1016/b978-0-12-819237-5.00002-x.
- [78] A. Karatutlu, A. Barhoum, A. Sapelkin, Liquid-phase synthesis of nanoparticles and nanostructured materials, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/B978-0-323-51254-

1.00001-4.

- [79] P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6687–6718. doi:10.1021/cr500486u.
- [80] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel*. 90 (2011) 1309–1324. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.015.
- [81] N. Oueda, Y.L. Bonzi-Coulibaly, I.W.K. Ouédraogo, Deactivation Processes, Regeneration Conditions and Reusability Performance of CaO or MgO Based Catalysts Used for Biodiesel Production—A Review, *Mater. Sci. Appl.* 08 (2017) 94–122. doi:10.4236/msa.2017.81007.
- [82] R. Dębek, M. Motak, D. Duraczyska, F. Launay, M.E. Galvez, T. Grzybek, P. Da Costa, Methane dry reforming over hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al mixed oxides: The influence of Ni content on catalytic activity, selectivity and stability, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6705–6715. doi:10.1039/c6cy00906a.
- [83] A. Jangam, S. Das, N. Dewangan, P. Hongmanorom, W.M. Hui, S. Kawi, Conversion of CO<sub>2</sub> to C1 chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions, *Catal. Today.* (2019) 0–1. doi:10.1016/j.cattod.2019.08.049.
- [84] A. Alarcón, J. Guilera, J.A. Díaz, T. Andreu, Optimization of nickel and ceria catalyst content for synthetic natural gas production through CO<sub>2</sub> methanation, *Fuel Process. Technol.* 193 (2019) 114–122. doi:10.1016/j.fuproc.2019.05.008.
- [85] A. Alarcón, J. Guilera, R. Soto, T. Andreu, Higher tolerance to sulfur poisoning in CO<sub>2</sub> methanation by the presence of CeO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 263 (2020). doi:10.1016/j.apcatb.2019.118346.
- [86] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 703–707. doi:10.1016/S1003-9953(11)60422-2.
- [87] A. Azizzadeh Fard, R. Arvaneh, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Valaei, Propane steam reforming over promoted Ni–Ce/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts: Effects of Ce promoter on the catalyst performance using developed CCD model, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 21607–21622. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.06.100.
- [88] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 13–22. doi:10.1016/j.cej.2005.06.003.
- [89] A. Cárdenas-Arenas, A. Quindimil, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, A. Bueno-López, Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 265 (2020) 118538. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118538.
- [90] T. Sakpal, L. Lefferts, Structure-dependent activity of CeO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for CO<sub>2</sub> methanation, *J. Catal.* 367 (2018) 171–180. doi:10.1016/j.jcat.2018.08.027.

- [91] S.M. Lee, Y.H. Lee, D.H. Moon, J.Y. Ahn, D.D. Nguyen, S.W. Chang, S.S. Kim, Reaction Mechanism and Catalytic Impact of Ni/CeO<sub>2-x</sub> Catalyst for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 8656–8662. doi:10.1021/acs.iecr.9b00983.
- [92] S. Sharma, K.B. Sravan Kumar, Y.M. Chandnani, V.S. Phani Kumar, B.P. Gangwar, A. Singhal, P.A. Deshpande, Mechanistic Insights into CO<sub>2</sub> Methanation over Ru-Substituted CeO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 14101–14112. doi:10.1021/acs.jpcc.6b03224.
- [93] L. Zhang, L. Bian, Z. Zhu, Z. Li, La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 2197–2206. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.082.
- [94] M.Y. Shahul Hamid, S. Triwahyono, A.A. Jalil, N.W. Che Jusoh, S.M. Izan, T.A. Tuan Abdullah, Tailoring the properties of metal oxide loaded/KCC-1 toward a different mechanism of CO<sub>2</sub> methanation by in situ IR and ESR, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 5859–5869. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00241.
- [95] X. Guo, Z. Peng, M. Hu, C. Zuo, A. Traitangwong, V. Meeyoo, C. Li, S. Zhang, Highly active Ni-based catalyst derived from double hydroxides precursor for low temperature CO<sub>2</sub> methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 9102–9111. doi:10.1021/acs.iecr.8b01619.
- [96] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Carbon dioxide methanation over Nickel-based catalysts supported on various mesoporous material, *Energy and Fuels.* 32 (2018) 3681–3689. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b03826.
- [97] J. Guilera, J. Del Valle, A. Alarcón, J.A. Díaz, T. Andreu, Metal-oxide promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as CO<sub>2</sub> methanation micro-size catalysts, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 30 (2019) 11–17. doi:10.1016/j.jcou.2019.01.003.
- [98] Z. Li, B. Li, Z. Li, X. Rong, The promoter action of CeO<sub>2</sub> for the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed methanation of CO<sub>2</sub>, *Kinet. Catal.* 56 (2015) 329–334. doi:10.1134/S0023158415030143.
- [99] P.H. Ho, G.S. de Luna, S. Angelucci, A. Canciani, W. Jones, D. Decarolis, F. Ospitali, E.R. Aguado, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, A.M. Beale, P. Benito, Understanding structure-activity relationships in highly active La promoted Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119256. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119256.
- [100] Y. Wang, Y. Xu, Q. Liu, J. Sun, S. Ji, Z. jun Wang, Enhanced low-temperature activity for CO<sub>2</sub> methanation over NiMgAl/SiC composite catalysts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 3780–3786. doi:10.1002/jctb.6078.
- [101] S. Wang, C. Li, S. Yan, Y. Zhao, X. Ma, Adsorption of CO<sub>2</sub> on mixed oxides derived from Ca–Al–ClO<sub>4</sub>-Layered double hydroxide, *Energy & Fuels.* 30 (2016) 1217–1222. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02506.
- [102] M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co

- catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 18827–18842. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.132.
- [103] C.E. Daza, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, Reformado de metano con CO<sub>2</sub> sobre óxidos mixtos Ni-Mg-Al-Ce derivados de hidrotalcitas: Efecto de la relación Mg/Ni, *Rev. Fac. Ing.* (2011) 66–74.
- [104] C.E. Daza, S. Moreno, R. Molina, Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 3886–3894. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.082.
- [105] C.E. Daza, S. Moreno, R. Molina, Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 3886–3894. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2010.12.082.
- [106] C.E. Daza, J. Gallego, J.A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides, *Catal. Today*. 133–135 (2008) 357–366. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.081.
- [107] C.E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Fuel*. 89 (2010) 592–603. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.010.
- [108] S. Zhu, L. Avadiar, Y.K. Leong, Yield stress- and zeta potential-pH behaviour of washed  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with relatively high Ca(II) and Mg(II) concentrations: Hydrolysis product and bridging, *Int. J. Miner. Process.* 148 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.minpro.2016.01.004.
- [109] F. XIAO, B. ZHANG, C. LEE, Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 907–914. doi:10.1016/S1001-0742(08)62185-3.
- [110] S.J. Hassani Rad, M. Haghghi, A. Alizadeh Eslami, F. Rahmani, N. Rahemi, Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO<sub>2</sub> doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 5335–5350. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.002.
- [111] D. Hu, J. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawan, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu, F. Su, Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for synthetic natural gas production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 4875–4886. doi:10.1021/ie300049f.
- [112] K. Nakayama, T. Nakamura, Undersized (12.5mm diameter) glass beads with minimal amount (11mg) of geochemical and archeological silicic samples for X-ray fluorescence determination of major oxides, *X-Ray Spectrom.* 41 (2012) 225–234. doi:10.1002/xrs.2382.
- [113] G.J. Simandl, R.S. Stone, S. Paradis, R. Fajber, H.M. Reid, K. Grattan, An assessment of a handheld X-ray fluorescence instrument for use in exploration and development with an emphasis on REEs and related specialty metals, *Miner. Depos.* 49 (2014) 999–1012. doi:10.1007/s00126-013-0493-0.

- [114] J.S.J. Hargreaves, Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts, *Catal. Struct. React.* 2 (2016) 33–37. doi:10.1080/2055074X.2016.1252548.
- [115] F. Hu, S. Tong, K. Lu, C. Chen, F. Su, J. Zhou, Reduced graphene oxide supported Ni-Ce catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: The support and ceria promotion effects Reduced graphene oxide supported Ni-Ce catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: The support and ceria promotion effects Authors: Affiliation: Correspo, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 34 (2019) 676–687. doi:10.1016/j.jcou.2019.08.020.
- [116] N. Schreiter, J. Kirchner, S. Kureti, A DRIFTS and TPD study on the methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catal. Commun.* 140 (2020) 105988. doi:10.1016/j.catcom.2020.105988.
- [117] P. Muñoz, Síntesis de catalizadores de Ni y/o Co promovidos por Ce y/o Pr obtenidos a partir de hidróxidos de doble capa para la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor oxidativo, Universidad Nacional de Colombia, 2014. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/54195>.
- [118] J. Jayaraj, C.L. Mendis, T. Ohkubo, K. Oh-Ishi, K. Hono, Enhanced precipitation hardening of Mg-Ca alloy by Al addition, *Scr. Mater.* 63 (2010) 831–834. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.06.028.
- [119] X. Kou, C. Li, Y. Zhao, S. Wang, X. Ma, CO<sub>2</sub> sorbents derived from capsule-connected Ca-Al hydrotalcite-like via low-saturated coprecipitation, *Fuel Process. Technol.* 177 (2018) 210–218. doi:10.1016/j.fuproc.2018.04.036.
- [120] R.W. Wilson, Aluminum, *Fish Physiol.* 31 (2011) 67–123. doi:10.1016/S1546-5098(11)31024-2.
- [121] J. Liu, S. Bi, L. Yang, X. Gu, P. Ma, N. Gan, X. Wang, X. Long, F. Zhang, Speciation analysis of aluminium(III) in natural waters and biological fluids by complexing with various catechols followed by differential pulse voltammetry detection, *Analyst.* 127 (2002) 1657–1665. doi:10.1039/b205559g.
- [122] Z. Li, L. Bian, Q. Zhu, W. Wang, Ni-based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds and its activity in the methanation of carbon monoxide, *Kinet. Catal.* 55 (2014) 217–223. doi:10.1134/S0023158414020049.
- [123] Y. Zhu, S. Zhang, B. Chen, Z. Zhang, C. Shi, Effect of Mg/Al ratio of NiMgAl mixed oxide catalyst derived from hydrotalcite for carbon dioxide reforming of methane, *Catal. Today.* 264 (2016) 163–170. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.037.
- [124] A.M. Campos, S. Moreno, R.A. Molina, Characterization of Al-Zr, Al-Hf and Al-Ce-pillared vermiculites by X-ray photoelectron spectroscopy, *Rev. La Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.* 38 (2014) 401. doi:10.18257/raccefyn.85.
- [125] L. Wei, F. Zietzschmann, L.C. Rietveld, D. van Halem, Fluoride removal by Ca-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides at environmentally-relevant concentrations, *Chemosphere.* 243 (2020) 125307. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125307.
- [126] A.P. Tsai, A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals, *J. Non. Cryst. Solids.*

334–335 (2004) 317–322. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2003.11.065.

- [127] J.Y. Jing, S.D. Wang, X.W. Zhang, Q. Li, W.Y. Li, Influence of Ca/Al molar ratio on structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* 45 (2017) 956–962. doi:10.1016/s1872-5813(17)30046-4.
- [128] D.G. Costa, A.B. Rocha, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, Structural and energetic analysis of Mg<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> (M = Zn, Cu or Ca) brucite-like compounds by DFT calculations, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10681–10687. doi:10.1021/jp8016453.
- [129] A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles, Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 1985–1992. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.179.
- [130] D.H. Yang, B.Y. Hur, S.R. Yang, Study on fabrication and foaming mechanism of Mg foam using CaCO<sub>3</sub> as blowing agent, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 221–227. doi:10.1016/j.jallcom.2007.07.098.
- [131] R. Atchudan, N. Lone, J. Joo, Preparation of CaCO<sub>3</sub> and CaO Nanoparticles via Solid-State Conversion of Calcium Oleate Precursor, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2017) 1958–1964. doi:10.1166/jnn.2018.14208.
- [132] H. Jo, M.G. Lee, J. Park, K.D. Jung, Preparation of high-purity nano-CaCO<sub>3</sub> from steel slag, *Energy.* 120 (2017) 884–894. doi:10.1016/j.energy.2016.11.140.
- [133] J. Liu, W. Bing, X. Xue, F. Wang, B. Wang, S. He, Y. Zhang, M. Wei, Alkaline-assisted Ni nanocatalysts with largely enhanced low-temperature activity toward CO<sub>2</sub> methanation, *Catal. Sci. Technol.* (2015). doi:DOI:10.1039/C5CY02026C.
- [134] N.D. Charisiou, A. Baklavaridis, V.G. Papadakis, M.A. Goula, Synthesis Gas Production via the Biogas Reforming Reaction Over Ni/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Waste and Biomass Valorization.* 7 (2016) 725–736. doi:10.1007/s12649-016-9627-9.
- [135] O. Aschenbrenner, P. McGuire, S. Alsamaq, J. Wang, S. Supasitmongkol, B. Al-Duri, P. Styring, J. Wood, Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1711–1721. doi:10.1016/j.cherd.2010.09.019.
- [136] M.K. Montañez, R. Molina, S. Moreno, Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 8225–8237. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.103.
- [137] D.Y. Kalai, K. Stangeland, W.M. Tucho, Y. Jin, Z. Yu, Biogas reforming on hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al catalysts: The effect of Ni loading and Ce promotion, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 33 (2019) 189–200. doi:10.1016/j.jcou.2019.05.011.
- [138] R. Dębek, M. Radlik, M. Motak, M.E. Galvez, W. Turek, P. Da Costa, T. Grzybek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane

reforming with carbon dioxide at low temperature - On the effect of basicity, *Catal. Today*. 257 (2015) 59–65. doi:10.1016/j.cattod.2015.03.017.

- [139] H. Han, J. Li, H. Wang, Y. Han, Y. Chen, J. Li, Y. Zhang, Y. Wang, B. Wang, One-Step Valorization of Calcium Lignosulfonate to Produce Phenolics with the Addition of Solid Base Oxides in the Hydrothermal Reaction System, *Energy and Fuels*. 33 (2019) 4302–4309. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b00332.
- [140] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [141] Z. Bao, Y. Lu, J. Han, Y. Li, F. Yu, Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 491 (2015) 116–126. doi:10.1016/j.apcata.2014.12.005.
- [142] L. Xu, H. Yang, M. Chen, F. Wang, D. Nie, L. Qi, X. Lian, H. Chen, M. Wu, CO<sub>2</sub> methanation over Ca doped ordered mesoporous Ni-Al composite oxide catalysts: The promoting effect of basic modifier, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 21 (2017) 200–210. doi:10.1016/j.jcou.2017.07.014.
- [143] P.H. Chang, Y.P. Chang, S.Y. Chen, C.T. Yu, Y.P. Chyou, Ca-rich Ca-Al-oxide, high-temperature-stable sorbents prepared from hydrotalcite precursors: Synthesis, characterization, and CO<sub>2</sub> capture capacity, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1844–1851. doi:10.1002/cssc.201100357.
- [144] G. Wu, C. Zhang, S. Li, Z. Huang, S. Yan, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Sorption enhanced steam reforming of ethanol on Ni-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multifunctional catalysts derived from hydrotalcite-like compounds, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8942–8949. doi:10.1039/c2ee21995f.
- [145] Y. Li, J. Wang, Z. Li, Q. Liu, J. Liu, L. Liu, X. Zhang, J. Yu, Ultrasound assisted synthesis of Ca-Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption, *Chem. Eng. J.* 218 (2013) 295–302. doi:10.1016/j.cej.2012.12.051.
- [146] W. Bing, L. Zheng, S. He, D. Rao, M. Xu, L. Zheng, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, Insights on Active Sites of CaAl-Hydrotalcite as a High-Performance Solid Base Catalyst toward Aldol Condensation, *ACS Catal.* 8 (2018) 656–664. doi:10.1021/acscatal.7b03022.
- [147] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz, L. Daza, Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors, *J. Power Sources*. 196 (2011) 4404–4410. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.107.
- [148] Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu, Y. Yang, A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO<sub>2</sub> methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 196 (2016) 108–116. doi:10.1016/j.apcatb.2016.05.016.
- [149] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Perathoner, S. Abate, G. Centi, R. Palkovits, Hydrotalcite based Ni-Fe/(Mg, Al)O:X catalysts for CO<sub>2</sub> methanation-tailoring Fe content for

- improved CO dissociation, basicity, and particle size, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1016–1027. doi:10.1039/c7cy02099f.
- [150] S. Ewald, M. Kolbeck, T. Kratky, M. Wolf, O. Hinrichsen, On the deactivation of Ni-Al catalysts in CO<sub>2</sub> methanation, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 376–386. doi:10.1016/j.apcata.2018.10.033.
- [151] S. Sivasangar, M.S. Mastuli, A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, Screening of modified CaO-based catalysts with a series of dopants for the supercritical water gasification of empty palm fruit bunches to produce hydrogen, *RSC Adv.* 5 (2015) 36798–36808. doi:10.1039/c5ra03430b.
- [152] J. Zhou, H. Ma, C. Liu, H. Zhang, W. Qian, W. Ying, Ni Based Catalysts Supported on Ce Modified MgAl Spinel Supports for High Temperature Syngas Methanation, *Catal. Letters.* 149 (2019) 2563–2574. doi:10.1007/s10562-019-02868-7.
- [153] A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Ni loading effects on dual function materials for capture and in-situ conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using CaO or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 34 (2019) 576–587. doi:10.1016/j.jcou.2019.08.011.
- [154] H.P. Ren, Y.H. Song, W. Wang, J.G. Chen, J. Cheng, J. Jiang, Z.T. Liu, Z.W. Liu, Z. Hao, J. Lu, Insights into CeO<sub>2</sub>-modified Ni-Mg-Al oxides for pressurized carbon dioxide reforming of methane, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 581–593. doi:10.1016/j.cej.2014.08.029.
- [155] R. Dębek, M. Motak, M.E. Galvez, P. Da Costa, T. Grzybek, Catalytic activity of hydrotalcite-derived catalysts in the dry reforming of methane: on the effect of Ce promotion and feed gas composition, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 185–208. doi:10.1007/s11144-017-1167-1.
- [156] C.O. Calgaro, O.W. Perez-Lopez, Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn), *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17750–17766. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.05.113.
- [157] B.T. Meshesha, N. Barrabés, K. Föttinger, R.J. Chimentão, J. Llorca, F. Medina, G. Rupprechter, J.E. Sueiras, Gas-phase hydrodechlorination of trichloroethylene over Pd/NiMgAl mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 236–245. doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.018.
- [158] X.D. Feng, J. Feng, W.Y. Li, CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over a highly active and stable Ni-Mg-Al catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 3036–3042. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.205.
- [159] Y. Cao, H. Zhang, J. Dong, Y. Ma, H. Sun, L. Niu, X. Lan, L. Cao, G. Bai, A stable nickel-based catalyst derived from layered double hydroxide for selective hydrogenation of benzonitrile, *Mol. Catal.* 475 (2019) 110452. doi:10.1016/j.mcat.2019.110452.
- [160] H. Messaoudi, S. Thomas, A. Djaidja, S. Slyemi, A. Barama, Study of LaxNiOy and LaxNiOy/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts in dry reforming of methane, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 24 (2018) 40–

49. doi:10.1016/j.jcou.2017.12.002.

- [161] A.F. Lucrédio, G. Jerkiewickz, E.M. Assaf, Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 333 (2007) 90–95. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.009.
- [162] A.V. Paladino Lino, C.B. Rodella, E.M. Assaf, J.M. Assaf, Methane tri-reforming for synthesis gas production using Ni/CeZrO<sub>2</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts: Effect of Zr/Ce molar ratio, *Int. J. Hydrogen Energy.* 5 (2020). doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.002.
- [163] A.R. Keshavarz, M. Soleimani, Nano-sized Ni/(CaO)<sub>x</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> catalysts for steam pre-reforming of ethane and propane in natural gas: The role of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio to enhance conversion efficiency and resistance to coke formation, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 45 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.jngse.2017.05.019.
- [164] M.J. Kim, J.R. Youn, H.J. Kim, M.W. Seo, D. Lee, K.S. Go, K.B. Lee, S.G. Jeon, Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2020) 2–10. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.144.
- [165] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, J. Zhang, Coke- and sintering-resistant monolithic catalysts derived from in situ supported hydrotalcite-like films on Al wires for dry reforming of methane, *Nanoscale.* 5 (2013) 2659–2663. doi:10.1039/c3nr33921a.
- [166] M. Shokrollahi Yancheshmeh, H.R. Radfarnia, M.C. Iliuta, Sustainable Production of High-Purity Hydrogen by Sorption Enhanced Steam Reforming of Glycerol over CeO<sub>2</sub>-Promoted Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>-CaO/NiO Bifunctional Material, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 9774–9786. doi:10.1021/acssuschemeng.7b01627.
- [167] E. Akbari, S.M. Alavi, M. Rezaei, CeO<sub>2</sub> Promoted Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 24 (2018) 128–138. doi:10.1016/j.jcou.2017.12.015.
- [168] X. Fang, J. Zhang, J. Liu, C. Wang, Q. Huang, X. Xu, H. Peng, W. Liu, X. Wang, W. Zhou, Methane dry reforming over Ni/Mg-Al-O: On the significant promotional effects of rare earth Ce and Nd metal oxides, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 25 (2018) 242–253. doi:10.1016/j.jcou.2018.04.011.
- [169] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, Methanation of CO<sub>2</sub> and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4154–4163. doi:10.1039/c5cy00667h.
- [170] G. Botzolaki, G. Goula, A. Rontogianni, E. Nikolaraki, N. Chalmes, P. Zygouri, M. Karakassides, D. Gournis, N. Charisiou, M. Goula, S. Papadopoulos, I. Yentekakis, CO<sub>2</sub> Methanation on Supported Rh Nanoparticles: The combined Effect of Support Oxygen Storage Capacity and Rh Particle Size, *Catalysts.* (2020) 9–14. doi:doi:10.3390/catal10080944.
- [171] J.K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti, C. Meneghini, G. Iucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi, R. Sisto, Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO<sub>2</sub> methanation, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 23 (2018) 200–211.

doi:10.1016/j.jcou.2017.11.015.

- [172] J. Liao, B. Jin, Y. Zhao, Z. Liang, Highly efficient and durable metal-organic framework material derived Ca-based solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.* 372 (2019) 1028–1037. doi:10.1016/j.cej.2019.04.212.
- [173] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World J. Nano Sci. Eng.* 02 (2012) 154–160. doi:10.4236/wjnse.2012.23020.
- [174] B. Akbari, M.P. Tavandashti, M. Zandrahimi, Particle size characterization of nanoparticles- a practical approach, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 8 (2011) 48–56.
- [175] M.L. Lavčević, A. Turković, The measurements of particle/crystallite size in nanostructured TiO<sub>2</sub> films by SAXS/WAXD method, *Scr. Mater.* 46 (2002) 501–505. doi:10.1016/S1359-6462(02)00021-0.
- [176] Q. Li, C.W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–4. doi:10.1038/s41598-017-09897-5.
- [177] T.T. Trinh, N.H. Tu, H.H. Le, K.Y. Ryu, K.B. Le, K. Pillai, J. Yi, Improving the ethanol sensing of ZnO nano-particle thin films - The correlation between the grain size and the sensing mechanism, *Sensors Actuators, B Chem.* 152 (2011) 73–81. doi:10.1016/j.snb.2010.09.045.
- [178] J. Ashok, Y. Kathiraser, M.L. Ang, S. Kawi, Bi-functional hydrotalcite-derived NiO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 172–173 (2015) 116–128. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.017.
- [179] X. Yu, N. Wang, W. Chu, M. Liu, Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 623–632. doi:10.1016/j.cej.2012.08.037.
- [180] J. Ashok, M.L. Ang, S. Kawi, Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods, *Catal. Today.* 281 (2017) 304–311. doi:10.1016/j.cattod.2016.07.020.
- [181] L. Proaño, M.A. Arellano-Treviño, R.J. Farrauto, M. Figueredo, C. Jeong-Potter, M. Cobo, Mechanistic assessment of dual function materials, composed of Ru-Ni, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ni, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for CO<sub>2</sub> capture and methanation by in-situ DRIFTS, *Appl. Surf. Sci.* 533 (2020) 147469. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147469.
- [182] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> Catalyst toward CO<sub>2</sub> Methanation, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6298–6305. doi:10.1021/jacs.6b02762.
- [183] C. Liang, X. Hu, T. Wei, P. Jia, Z. Zhang, D. Dong, S. Zhang, Q. Liu, G. Hu, Methanation of CO<sub>2</sub> over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with alkaline earth metals: Impacts of oxygen vacancies on catalytic activity, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 8197–8213. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.014.

- [184] D. Cornu, H. Guesmi, J.M. Krafft, H. Lauron-Pernot, Lewis acido-basic interactions between CO<sub>2</sub> and MgO surface: DFT and DRIFT approaches, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 6645–6654. doi:10.1021/jp211171t.
- [185] P. Gruene, A.G. Belova, T.M. Yegulalp, R.J. Farrauto, M.J. Castaldi, Dispersed calcium oxide as a reversible and efficient CO<sub>2</sub> sorbent at intermediate temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4042–4049. doi:10.1021/ie102475d.
- [186] A. Lind, K. Thorshaug, K.A. Andreassen, R. Blom, B. Arstad, The Role of Water during CO<sub>2</sub> Adsorption by Ca-Based Sorbents at High Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 2829–2837. doi:10.1021/acs.iecr.7b04052.
- [187] A.S. Malik, S.F. Zaman, A.A. Al-Zahrani, M.A. Daous, H. Driss, L.A. Petrov, Development of highly selective PdZn/CeO<sub>2</sub> and Ca-doped PdZn/CeO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 560 (2018) 42–53. doi:10.1016/j.apcata.2018.04.036.
- [188] W. Gao, T. Zhou, Q. Wang, Controlled synthesis of MgO with diverse basic sites and its CO<sub>2</sub> capture mechanism under different adsorption conditions, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 710–720. doi:10.1016/j.cej.2017.12.025.
- [189] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, CO<sub>2</sub> methanation on Ru-doped ceria, *J. Catal.* 278 (2011) 297–309. doi:10.1016/j.jcat.2010.12.015.
- [190] A.S. Malik, S.F. Zaman, A.A. Al-Zahrani, M.A. Daous, H. Driss, L.A. Petrov, Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH and in-depth DRIFT analysis for PdZn/ZrO<sub>2</sub> and CaPdZn/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today.* (2019). doi:10.1016/j.cattod.2019.05.040.
- [191] K. Tahvildari, Y.N. Anaraki, R. Fazaeli, S. Mirpanji, E. Delrish, The study of CaO and MgO heterogenic nano-catalyst coupling on transesterification reaction efficacy in the production of biodiesel from recycled cooking oil, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 13 (2015) 1–9. doi:10.1186/s40201-015-0226-7.
- [192] Y. Bang, S.J. Han, S. Kwon, V. Hiremath, I.K. Song, J.G. Seo, High temperature carbon dioxide capture on Nano-structured MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents: An experimental and theoretical study, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 8531–8538. doi:10.1166/jnn.2014.9954.
- [193] Z. Cheng, B.J. Sherman, C.S. Lo, Carbon dioxide activation and dissociation on ceria (110): A density functional theory study, *J. Chem. Phys.* 138 (2013). doi:10.1063/1.4773248.
- [194] X. Wang, L. Zhu, Y. Liu, S. Wang, CO<sub>2</sub> methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO<sub>2</sub>, *Sci. Total Environ.* 625 (2018) 686–695. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.308.
- [195] K. Zhao, W. Wang, Z. Li, Highly efficient Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared via combustion method for CO<sub>2</sub> methanation, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 16 (2016) 236–244. doi:10.1016/j.jcou.2016.07.010.
- [196] Q. Liu, H. Dong, In Situ Immobilizing Ni Nanoparticles to FDU-12 via Trehalose with Fine Size and Location Control for CO<sub>2</sub> Methanation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8

(2020) 2093–2105. doi:10.1021/acssuschemeng.9b07004.

- [197] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368. doi:10.1039/c2ra00632d.
- [198] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO<sub>2</sub> methanation: Cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 587–592. doi:10.1016/S2095-4956(14)60144-3.
- [199] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, M. Hongfang, D. Fang, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 170–177. doi:10.1016/S1003-9953(11)60350-2.
- [200] C. Bassano, P. Deiana, L. Lietti, C.G. Visconti, P2G movable modular plant operation on synthetic methane production from CO<sub>2</sub> and hydrogen from renewables sources, *Fuel.* 253 (2019) 1071–1079. doi:10.1016/j.fuel.2019.05.074.
- [201] S. Kim, S.G. Jeon, K.B. Lee, High-temperature CO<sub>2</sub> sorption on hydrotalcite having a high Mg/Al molar ratio, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 5763–5767. doi:10.1021/acsmi.5b12598.
- [202] W. Yang, Y. Feng, W. Chu, Promotion Effect of CaO Modification on Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Ni Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation, *Int. J. Chem. Eng.* 2016 (2016). doi:10.1155/2016/2041821.
- [203] Z. Taherian, V. Shahed Gharahshiran, A. Khataee, F. Meshkani, Y. Orooji, Comparative study of modified Ni catalysts over mesoporous CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for CO<sub>2</sub>/methane reforming, *Catal. Commun.* 145 (2020) 106100. doi:10.1016/j.catcom.2020.106100.
- [204] L. Xu, F. Wang, M. Chen, H. Yang, D. Nie, L. Qi, X. Lian, Alkaline-promoted Ni based ordered mesoporous catalysts with enhanced low-temperature catalytic activity toward CO<sub>2</sub> methanation, *RSC Adv.* 7 (2017) 18199–18210. doi:10.1039/c7ra01673e.
- [205] M. Broda, A.M. Kierzkowska, C.R. Müller, Sorbent-Enhanced Steam Methane Reforming Reaction Studied over a Ca-Based CO<sub>2</sub> Sorbent and Ni Catalyst, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1496–1502. doi:10.1002/ceat.201200643.
- [206] A. Sharma, I. Saito, H. Nakagawa, K. Miura, Effect of carbonization temperature on the nickel crystallite size of a Ni/C catalyst for catalytic hydrothermal gasification of organic compounds, *Fuel.* 86 (2007) 915–920. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.001.
- [207] C.O. Calgaro, A.L. Rocha, O.W. Perez-Lopez, Deactivation control in CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni–Mg–Al catalyst, *React. Kinet. Mech. Catal.* 130 (2020) 159–178. doi:10.1007/s11144-020-01770-3.
- [208] J.P. da S.Q. Menezes, A.P. do. S. Dias, M.A.P. da Silva, M.M.V.M. Souza, Effect of alkaline earth oxides on nickel catalysts supported over  $\gamma$ -alumina for butanol steam reforming: Coke formation and deactivation process, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 22906–22920. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.187.

- [209] J.P. da S.Q. Menezes, F.C. Jácome, R.L. Manfro, M.M.V.M. Souza, Effect of CaO Addition on Nickel Catalysts Supported on Alumina for Glycerol Steam Reforming, *Catal. Letters*. 149 (2019) 1991–2003. doi:10.1007/s10562-019-02792-w.
- [210] M. Ding, J. Tu, Q. Zhang, M. Wang, N. Tsubaki, T. Wang, L. Ma, Enhancement of methanation of bio-syngas over CeO<sub>2</sub>-modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Biomass and Bioenergy*. 85 (2016) 12–17. doi:10.1016/j.biombioe.2015.11.025.
- [211] Y. Jiang, T. Huang, L. Dong, Z. Qin, H. Ji, Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO<sub>2</sub> methanation, *Chinese J. Chem. Eng.* (2018) 2361–2367. doi:10.1016/j.cjche.2018.03.029.
- [212] Y.R. Dias, O.W. Perez-Lopez, Carbon dioxide methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts, *Energy Convers. Manag.* 203 (2020) 112214. doi:10.1016/j.enconman.2019.112214.
- [213] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO<sub>2</sub> methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 393–403. doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.034.
- [214] Z. Li, T. Zhao, L. Zhang, Promotion effect of additive Fe on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni catalyst for CO<sub>2</sub> methanation, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) 1–7. doi:10.1002/aoc.4328.
- [215] V. Alcalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, A. Bueno-López, Ni/LnOx Catalysts (Ln=La, Ce or Pr) for CO<sub>2</sub> Methanation, *ChemCatChem*. 11 (2019) 810–819. doi:10.1002/cctc.201801585.
- [216] Z. Fan, K. Sun, N. Rui, B. Zhao, C.J. Liu, Improved activity of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for CO<sub>2</sub> methanation by the plasma decomposition, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 655–659. doi:10.1016/j.jechem.2015.09.004.
- [217] L. Xu, H. Yang, M. Chen, F. Wang, D. Nie, L. Qi, X. Lian, H. Chen, M. Wu, CO<sub>2</sub> methanation over Ca doped ordered mesoporous Ni-Al composite oxide catalysts: The promoting effect of basic modifier, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 21 (2017) 200–210. doi:10.1016/j.jcou.2017.07.014.
- [218] W. Ahmad, M.N. Younis, R. Shawabkeh, S. Ahmed, Synthesis of lanthanide series (La, Ce, Pr, Eu & Gd) promoted Ni/Γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of CO<sub>2</sub> at low temperature under atmospheric pressure, *Catal. Commun.* 100 (2017) 121–126. doi:10.1016/j.catcom.2017.06.044.