

## Thermal catalytic decomposition of methane over unreduced Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Álvaro Calafat\*, José Aldana, Nora Sánchez

Laboratorio de Catálisis, Universidad Nacional Experimental del Táchira.  
Av. Universidad, Paramillo, San Cristóbal 5001, Edo. Táchira, Venezuela.  
Telf: +58-276-3520422, ext. 146. Fax: +58-276-3532454. \* [acalafat@unet.edu.ve](mailto:acalafat@unet.edu.ve)

### Abstract

The thermo catalytic decomposition (TCD) of methane at 823-973 K was investigated over unreduced 30 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. The catalytic activities of the unreduced catalysts were compared with those obtained for the catalysts pre-reduced with H<sub>2</sub>. Methane decomposition was studied by the thermogravimetric method, monitoring the mass change of the catalyst due to carbon deposition. The initial specific rates of carbon formation ( $r_{c,i}$ ), and as a consequence the catalyst activity, on the unreduced catalysts were higher than those for the pre-reduced catalyst. The differences observed seemed not to be related to the particle size of the nickel species, determined from X-ray diffraction analysis (XRD). Arrhenius plots of the initial rates indicated that the rate-determining step for carbon formation is independent of whether the catalysts are pre-reduced or not. Differences in catalytic activity between unreduced and pre-reduced catalysts are probably due to heat coupling effects during the reduction of NiO by CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and deposited carbon at the beginning of the decomposition of methane.

**Keywords:** methane decomposition, Ni catalyst, catalyst reduction, metal particle size, thermogravimetric analysis.

## Descomposición termocatalítica de metano sobre catalizadores sin reducir de Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Resumen

Para este trabajo se investigó la descomposición termocatalítica (DTC) de CH<sub>4</sub> entre 823 y 973 K, sobre catalizadores sin reducir de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> (30% m/m de Ni). Las actividades de estos catalizadores fueron comparadas con aquellas obtenidas sobre los catalizadores pre-reducidos con H<sub>2</sub>. La reacción fue estudiada empleando el método gravimétrico, examinando el cambio de masa del catalizador debido a la deposición de carbón. Las velocidades específicas iniciales de formación de carbón ( $r_{c,i}$ ), y, como consecuencia, la actividad catalítica, de las muestras sin reducir fueron mayores que aquellas obtenidas para los catalizadores pre-reducidos. Las diferencias observadas no parecieron estar relacionadas con el tamaño de partícula de las especies de Ni, determinado a partir de difracción de rayos-X (DRX). Las curvas de Arrhenius de las velocidades iniciales indicaron que el paso determinante para la formación de carbón es independiente de que el catalizador sea pre-reducido o no. Las diferencias en la actividad entre los catalizadores sin reducir y pre-reducidos se debe probablemente a un efecto del acoplamiento térmico durante la reducción del NiO con CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y el carbón depositado al comienzo de la reacción de descomposición.

**Palabras clave:** descomposición de metano, catalizadores de Ni, reducción del catalizador, análisis termogravimétrico.

## Introducción

El hidrógeno es un combustible limpio en el sentido que no emite CO<sub>2</sub> cuando se utiliza en celdas de combustible de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Celdas como las diseñadas con electrolitos de ácido fosfórico o polímeros necesitan una completa eliminación del CO del combustible, debido a que este envenena al electrocatalizador. Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente a partir del reformado con vapor y la oxidación parcial de gas natural. Dado que el hidrógeno obtenido mediante estos procesos contiene inevitablemente CO en concentraciones más allá de las tolerables, se requieren unidades de desplazamiento agua-gas y de oxidación selectiva para su eliminación, lo que eleva los costos del producto [1, 2]. Una ruta alternativa para la obtención de hidrógeno es la descomposición termocatalítica (DTC) de metano: CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>. Este proceso es moderadamente endotérmico y, a diferencia del reformado, no requiere una etapa de desplazamiento agua-gas ni una unidad de separación de la mezcla H<sub>2</sub>-CO, lo cual simplifica enormemente el proceso [3, 4]. El carbón depositado sobre el catalizador debido a la descomposición de metano puede ser eliminado mediante su oxidación con aire, agua o CO<sub>2</sub>. En un proceso cíclico de DTC de metano-oxidación de carbón, la energía liberada durante la reacción de oxidación (exotérmica) puede ser empleada en la reacción de descomposición (endotérmica) [5].

Varios catalizadores monometálicos y bimetálicos han sido investigados para la reacción de DTC de metano [1]. La presencia de partículas metálicas es un pre-requisito en esta reacción [6]. Sin embargo, se ha reportado recientemente que cuando catalizadores sin reducir de Ni y Co son directamente empleados en la descomposición de metano, la actividad catalítica es similar e incluso superior a la obtenida sobre los correspondientes catalizadores pre-reducidos [7, 8]. Así mismo, una mezcla de Ni<sup>0</sup>/NiO, obtenida a partir de la descomposición térmica de acetato de níquel, ha sido empleada directamente en la reacción de DTC de metano [9]. El uso de catalizadores sin reducir en esta reacción no sólo ahorraría hidrógeno (el producto de interés) sino que también ahorraría energía al eliminar el pre-tratamiento del catalizador con el fin de reducirlo. En la presente investigación se evaluó la aplica-

ción de catalizadores sin reducir de Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de DTC de metano, comparando sus actividades catalíticas con las de aquellos pre-reducidos con H<sub>2</sub>, y relacionando las diferencias en la velocidad de formación de carbón y la constante de desactivación de los catalizador con el tamaño de partícula de las fases de Ni presentes y las energías de activación para la descomposición de metano.

## Parte experimental

Los catalizadores soportados de Ni (30% m/m de metal) fueron preparados mediante impregnación incipiente de los soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>) con soluciones acuosas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, seguido del secado de las muestras impregnadas en aire a 393 K. Las muestras secas se calcinaron a 873 K por 6 h. El soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (área superficial específica de 245 m<sup>2</sup>/g) fue preparado mediante hidrólisis de iso-propóxido de aluminio en medio ácido, siguiendo el procedimiento reportado en otro trabajo [10]. El sólido obtenido se secó a 353 K en una estufa al vacío por 6 h y luego calcinado a 873 K por 12 h, utilizando una rampa de calentamiento de 5 K/min para alcanzar la temperatura de calcinación. El soporte SiO<sub>2</sub> (Aerosil®200) se obtuvo de Evonik Industries.

La reacción de DTC de metano a 823-973 K fue seguida empleando una termobalanza TA Instruments Q-50, monitoreando el cambio de masa del catalizador debido a la deposición de carbón. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica, con una mezcla gaseosa de 15% v/v de CH<sub>4</sub> en N<sub>2</sub>. Aproximadamente 20 mg del catalizador calcinado se colocó en un portamuestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y calentado en N<sub>2</sub> hasta la temperatura deseada. Para los experimentos con los catalizadores sin reducir, una vez alcanzada la temperatura de, el CH<sub>4</sub> se introdujo en la termobalanza y la deposición de carbón se siguió durante 30 min. Para los experimentos con los catalizadores pre-reducidos, el catalizador calcinado fue calentado hasta la temperatura de reacción (823 K) en una mezcla gaseosa compuesta de 15% v/v de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. La temperatura se mantuvo hasta no detectarse cambios en la masa de la muestra. Entonces, el flujo de hidrógeno se interrumpió y la temperatura se ajustó a la deseada para la reacción de DTC de metano en una atmósfera de

N<sub>2</sub>. Después, metano se introdujo en la termobalanza y se comenzó a monitorear la reacción. Todos los experimentos se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 20 K/min y un flujo constante de 30 mL/min.

Los análisis de difracción de rayos-X (DRX) se realizaron en un instrumento Phillips PW1050/25, empleando la radiación K $\alpha$  del Cu (0,154 nm) y filtro de Ni.

## Resultados y discusión

En la Figura 1 se observa la variación de la masa de los catalizadores de Ni al 30% m/m durante la pre-reducción con H<sub>2</sub> y la posterior reacción de DTC de CH<sub>4</sub>, y durante la reacción directa de DTC de CH<sub>4</sub>. La pre-reducción con H<sub>2</sub> a 823 K resultó en una pérdida de masa del 7,9% para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del 8,3% para el de Ni/SiO<sub>2</sub> (Figura 1A). Tomando en cuenta que la pérdida de masa esperada, debido a la reducción completa del NiO a Ni metálico, es de 8,2% para los catalizadores de este estudio, los resultados indican que la reducción del NiO fue completa. Cuando la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> se llevó a cabo directamente sobre los catalizadores sin reducir (Figura 1B), se observó una disminución inicial de la masa, justo antes que esta aumentara debido a la deposición de carbón. La presencia de H<sub>2</sub>O y CO en los gases de salida, detectada mediante GC, indica que esta disminución se debe a la pérdida de oxígeno durante la reducción del NiO por parte del CH<sub>4</sub> y/o el H<sub>2</sub> y el carbón depositado al

comienzo de la reacción [7, 8, 11], y apoya la idea de que la presencia de partículas de níquel metálico es un requisito para la descomposición de CH<sub>4</sub> [6, 12]. Sin embargo, asumiendo que durante la disminución inicial de la masa de la muestra sólo está ocurriendo la reducción del NiO, los cálculos sugieren que la reducción del catalizador estuvo lejos de ser completa, siendo del 49% para la muestra de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del 72% para la de Ni/SiO<sub>2</sub>. Estos resultados indican que tanto NiO como Ni metálico están presentes en el catalizador durante la reacción de DTC de CH<sub>4</sub>, al menos durante las etapas iniciales de esta. La producción de CO se observó sólo durante los primeros 10 min de reacción, y su concentración máxima en el gas de salida (sin tomar en cuenta el N<sub>2</sub>) fue de 1,8% v/v para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de 2,7% v/v para el de Ni/SiO<sub>2</sub>. Tan altas concentraciones de CO hacen que el H<sub>2</sub> producido en la descomposición directa de CH<sub>4</sub>, al menos en los primeros minutos de la reacción, pueda ser sólo empleado en celdas de combustible equipadas con catalizadores resistentes al CO, o que el CO deba ser removido mediante una oxidación selectiva antes que el H<sub>2</sub> pueda ser utilizado. En todo caso, queda claro que la descomposición directa de CH<sub>4</sub>, al inicio de la reacción, tiene una desventaja que no se observa cuando se emplean catalizadores pre-reducidos (Tabla 1).

En la Figura 2 se observa un ejemplo de las curvas obtenidas para las variaciones del rendimiento catalítico (g C/g Ni) y de la velocidad específica de formación de carbón ( $r_c$ ) durante la reac-

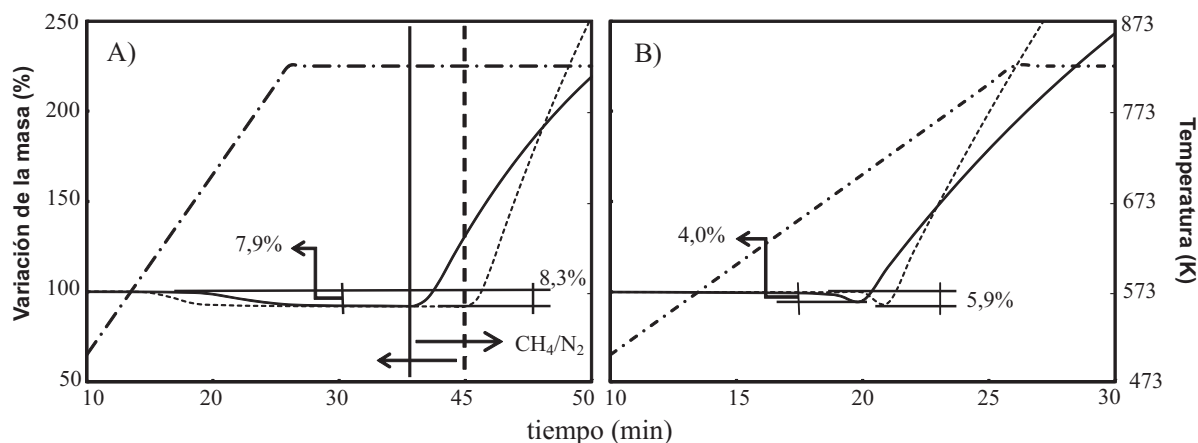


Figura 1. Variación de la masa en catalizadores soportados de Ni durante A) pre-reducción con H<sub>2</sub> a 823 K, seguido de la descomposición de metano a 823 K; B) descomposición directa de metano a 823 K. - - - - Ni/SiO<sub>2</sub>; — Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; - · - · - Temperatura.

Tabla 1  
 $r_{c,i}$  (g C/min g Ni) y  $k_d$  (min<sup>-1</sup>) para la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823-973 K,  
 sobre catalizadores de Ni pre-reducidos y sin reducir

Temperatura (K)	Catalizador							
	Ni/SiO <sub>2</sub>				Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	pre-reducido		sin reducir		pre-reducido		sin reducir	
	$r_{c,i}$	$k_d$	$r_{c,i}$	$k_d$	$r_{c,i}$	$k_d$	$r_{c,i}$	$k_d$
823	0,210	0,042	0,252	0,039	0,135	0,059	0,155	0,053
873	0,319	0,086	0,383	0,084	0,252	0,111	0,290	0,115
923	0,560	0,264	0,745	0,266	0,385	0,317	0,501	0,302
973	0,651	0,428	0,866	0,419	0,521	0,577	0,714	0,569

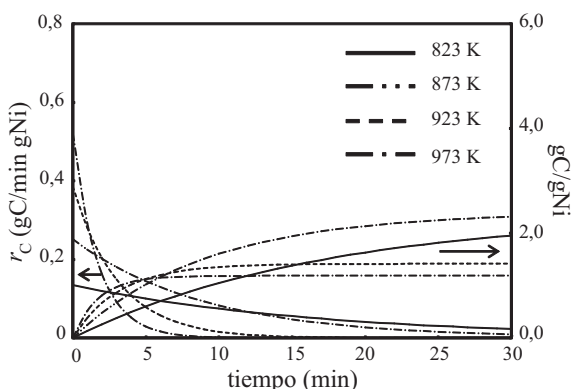


Figura 2. Rendimiento catalítico (g C/g Ni) y velocidad específica de formación de carbón ( $r_c$ ) durante la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823-973 K, sobre el catalizador de 30% m/m Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pre-reducido.

ción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823-973 K, sobre catalizadores de Ni sin reducir y pre-reducidos. Nótese que en esta figura,  $t = 0$  representa el tiempo al cual se inicia la deposición de carbón. La velocidad  $r_c$  se define como  $r_c = W_{Ni}^{-1} dm / dt$ , donde  $W_{Ni}$  es la masa de níquel en el catalizador,  $t$  es el tiempo de reacción y  $m$  es la masa de carbón depositado, tal y como es registrada por la termobalanza. La cinética de descomposición de metano para el presente trabajo fue convenientemente descrita por la ecuación de primer orden  $r_c = r_{c,i} e^{-k_d t}$  [13], donde  $r_{c,i}$  es la velocidad específica inicial de formación de carbón y  $k_d$  es la constante de desactivación del catalizador. El ajuste de las curvas de

la Figura 2, empleando el programa Math Lab 6.5, proporcionó estimados de  $r_{c,i}$  y  $k_d$  con coeficientes de regresión  $R^2 > 0,95$ . Los resultados se presentan en la Tabla 1.

En la Tabla 1 se observa que, tanto para los catalizadores pre-reducidos como para aquellos sin reducir,  $r_{c,i}$  y  $k_d$  aumentaron con la temperatura, tal y como ha sido reportado en otros trabajos [3, 13-16]. Independientemente de la temperatura de reacción,  $r_{c,i}$  fue mayor en los catalizadores sin reducir que en aquellos pre-reducidos. Esta tendencia creciente resultó notoria a temperaturas mayores que 600°C. Por el contrario, el pre-tratamiento de los catalizadores no tuvo una influencia significativa sobre  $k_d$ . El efecto global fue que la cantidad de carbón depositado, y por lo tanto, la producción de H<sub>2</sub>, fueron mayores en las muestras sin reducir que en aquellas pre-reducidas. Concluimos, por lo tanto, que se obtiene una mayor actividad catalítica cuando la descomposición de CH<sub>4</sub> se lleva a cabo de manera directa. Como ya fue mencionado, el uso de catalizadores sin reducir ahorraría tanto hidrógeno como energía al eliminar el pre-tratamiento del catalizador con el fin de reducirlo. Al igual que en este trabajo, Qian y colaboradores [7] han reportado mayores actividades para catalizadores de Ni y Co cuando se lleva a cabo un proceso combinado de reducción del catalizador y descomposición de metano.

La actividad catalítica en la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> ha sido relacionada con el tamaño de partícula de las especies de níquel presentes, obteniéndose la máxima eficiencia para partículas

con diámetros entre 10 y 40 nm [1, 4, 9, 17]. En la Figura 3 se muestran los patrones de DRX de los catalizadores sin reducir y pre-reducidos, antes y después de haber sido empleados en la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823 K. La Tabla 2 muestra el tamaño promedio de los cristales de las fases de Ni, estimados a partir de la ecuación de Scherrer en base a los anchos de las señales de difracción del NiO y del Ni<sup>0</sup>, a la mitad de sus intensidades. Los patrones de DRX revelaron que el NiO [2θ = 37,2° y 43,2°, JCPDS # 47-1049] y el Ni metálico [2θ = 44,4° y 51,8°, JCPDS # 04-0850] son las únicas fases de Ni detectadas en los catalizadores sin reducir y pre-reducidos, respectivamente. Los patrones de DRX de los catalizadores usados muestran reflexiones a 2θ = 26,6° y 42,6°, debidas a la presencia de carbón [JCPDS # 26-1080] y reflexiones debidas a la presencia de Ni metálico. No se detectó NiO mediante DRX en los catalizadores sin reducir y usados, indicando probablemente que el NiO fue completamente reducido durante la reacción. A partir de la Tabla 2, cuando se comparan los tamaños promedio de las partículas de las diferentes fases de Ni en los catalizadores sin reducir con aquellos de los catalizadores pre-reducidos, se observa que estos se encuentran en el mismo rango. Sin ser concluyentes, debido a la sensibilidad de la técnica empleada para la determinación de tamaños de cristal, los resultados de la Tabla 2 sugieren que las diferencias en actividad catalítica entre las muestras sin reducir y aquellas pre-reducidas no están relacionadas con el tamaño de partícula de níquel. Dado que para esta reacción se ha reportado una dependencia entre  $k_d$  y el tamaño de partícula de Ni<sup>0</sup> [13], la poca variación observada para esta constante con el pre-tratamiento del catalizador (Tabla 1) parece apoyar lo mencionado anteriormente.

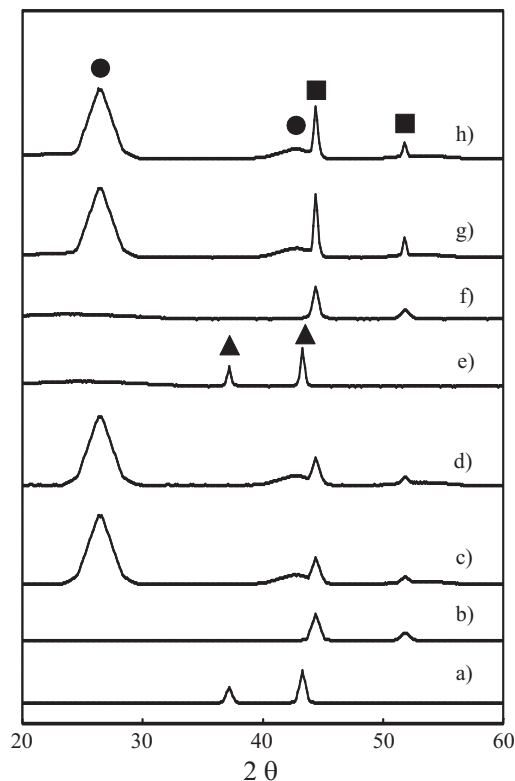


Figura 3. DRX de catalizadores de Ni: (●) C; (■) Ni<sup>0</sup>; (▲) NiO. Catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) sin reducir y b) pre-reducidos; c) sin reducir y d) pre-reducidos, luego de la descomposición de CH<sub>4</sub> a 823 K. Catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub>: e) sin reducir y f) pre-reducidos; g) sin reducir y h) pre-reducidos, luego de la descomposición de CH<sub>4</sub> a 823 K.

Las diferencias en actividad catalítica entre los catalizadores estudiados en este trabajo pueden deberse a mecanismos de reacción diferentes para la descomposición de CH<sub>4</sub>, tomando en cuenta que los catalizadores sin reducir repre-

Tabla 2

Tamaño de partícula de las diferentes fases de Ni, determinados por DRX, en catalizadores sin reducir y pre-reducidos, antes y después de la reacción de DTC de metano a 823 K

Catalizador	Tamaño de partícula del NiO (nm)		Tamaño de partícula del Ni <sup>0</sup> (nm)	
	Muestras sin reducir	Muestras pre-reducidas	Muestras sin reducir (luego de la reacción)	Muestras pre-reducidas (luego de la reacción)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	11,4	9,7	7,4
Ni/SiO <sub>2</sub>	19,3	17,2	14,5	13,5



sentan un sistema catalítico más complejo. Cuando se emplean los catalizadores sin reducir a bajas temperaturas, todavía hay grandes cantidades de oxígeno intersticial en el catalizador, junto con óxidos metálicos y especies interactuando con el soporte, los cuales pueden suministrar diferentes sitios activos para la adsorción y desorción de gases [7]. La Figura 4 muestra curvas de Arrhenius para la velocidad específica inicial de formación de carbón ( $r_{c,i}$ ) de los catalizadores sin reducir y pre-reducidos. Las energías de activación aparentes, determinadas a partir de las pendientes de las rectas, fueron similares para todos los catalizadores, tomando valores entre 44,7 y 49,5 kJ/mol. Estos valores se encuentran cercanos al valor de 53,9 kJ/mol asignado al primer paso de deshidrogenación de metano sobre Ni (111) determinado por la teoría del estado de transición [18, 19]. Por lo tanto, se puede concluir que el paso determinante en la formación de carbón a partir de la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> para los catalizadores de Ni estudiados aquí es el mismo, independientemente de si los catalizadores se emplean sin reducir o pre-reducidos.

Como ha sido observado por Qian y colaboradores [7], y de igual manera en el presente estudio, los óxidos metálicos pueden reducirse directamente durante la reacción de DTC de metano. La presencia simultánea de H<sub>2</sub>O y CO, observada al inicio de la reacción, se debió probablemente a la reacción de los óxidos metálicos con H<sub>2</sub> y/o el carbón depositado. Estas reacciones desplazan el equilibrio original de la descomposición de metano hacia la formación de hidrógeno y carbón. Por lo tanto, como se observa en la Tabla 1, la velocidad de formación de carbón aumenta significativamente cuando se emplean los catalizadores sin reducir. Adicionalmente, la reducción de los óxidos metálicos es una reacción exotérmica. Cuando se utilizan los catalizadores sin reducir, el calor generado durante la reducción *in situ* del catalizador puede favorecer la descomposición de metano, la cual es una reacción endotérmica. Por consiguiente, el significativo aumento en la actividad cuando la reacción de DTC de metano se lleva a cabo con catalizadores sin reducir se debe probablemente a un efecto de acoplamiento térmico durante la reducción del NiO con CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y el carbón depositado al inicio de la descomposición de CH<sub>4</sub> [7].

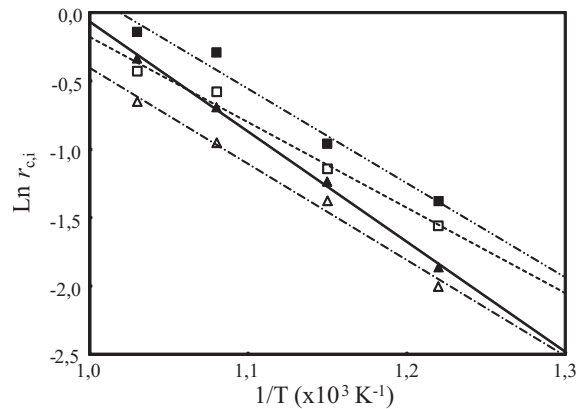


Figura 4. Curvas de Arrhenius para la velocidad específica inicial de formación de carbón ( $r_{c,i}$ ): catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) sin reducir y (△) pre-reducidos; catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> (■) sin reducir y (□) pre-reducidos.

## Conclusiones

Los catalizadores soportados de Ni sin reducir, estudiados para el presente trabajo, resultaron ser más activos en la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> que los correspondientes catalizadores pre-reducidos. Mientras que  $k_d$  mostró ser independiente del pre-tratamiento,  $r_{c,i}$  fue mayor en los catalizadores sin reducir que en los pre-reducidos. Esta diferencia no pareciera estar relacionada con el tamaño de partícula de las especies de Ni ni con mecanismos de reacción diferentes. El aumento en la actividad cuando la reacción se llevó a cabo sobre los catalizadores sin reducir se debe, probablemente, a la reducción del NiO durante la reacción, lo cual proporcionó energía para la endotérmica descomposición de metano y consumió parte del hidrógeno y el carbón, haciendo que el equilibrio de la reacción se desplazara hacia los productos con una mayor velocidad. La descomposición directa de CH<sub>4</sub> produjo CO como resultado de la reducción del NiO al inicio de la reacción. Las altas concentraciones de CO observadas en este trabajo hacen que el H<sub>2</sub> producido pueda ser empleado únicamente en celdas de combustible equipadas con catalizadores resistentes al CO, o que el CO deba ser removido mediante una oxidación selectiva antes que el H<sub>2</sub> pueda ser utilizado.

## Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Decanato de Investigación-UNET, a través del Proyecto 04200209. Se agradece a Ender Sáez por su asistencia técnica en el mantenimiento y reparación de la termobalanza TA Instruments Q-50, y también al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

## Referencias bibliográficas

- Ahmed S., Aitani A., Rahman F., Al-Dawood A. y Al-Muhaish F.: "Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 359, Nos. 1-2 (2009) 1-24.
- Otsuka K., Takenaka S. y Ohtsuki H.: "Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbón nanofibers on supported-Ni based catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 273, Nos. 1-2 (2004) 113-124.
- Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R. y Palacios J.M.: "Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon". *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 10 (2008) 2515-2524.
- Gac W., Denis A., Borowiecki T. y Kępiński L.: "Methane decomposition over Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 357, No. 2 (2009) 236-243.
- Poirier M.G. y Sapundzhiev C.: "Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications". *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 4 (1997) 429-433.
- Takenaka S., Ogihara H., Yamanaka I. y Otsuka K.: "Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 217, Nos. 1-2 (2001) 101-110.
- Qian W., Liu T., Wei F., Wang Z. y Li Y.: "Enhanced production of carbón nanotubes: combination of catalyst reduction and methane decomposition". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 258, No. 1 (2004) 121-124.
- Li J. y Smith K.J.: "Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 349, Nos. 1-2 (2008) 116-124.
- Couttenye R.A., Hoz de Vila M. y Suib S.L.: "Decomposition of methane with an autocatalytically reduced nickel catalyst". *J. Catal.*, Vol. 233, No. 2 (2005) 317-326.
- Chiaro S.S.X., Zotin J.L. y Faro Jr. A.C.: "Titania-alumina prepared by sol-gel method: Influence of pH and drying on textural and structural properties". En: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange, G. Poncelet (Eds.), *Preparation of Catalysts VII*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (1998) 633-642.
- Bonura G., Di Blasi O., Spadaro L., Arena F. y Frusteri F.: "A basic assessment of the reactivity of Ni catalysts in the decomposition of methane for the production of 'CO<sub>x</sub>-free' hydrogen for fuel cells application". *Catal. Today*, Vol. 116, No. 3 (2006) 298-303.
- Au C.T., Wang H.Y. y Wan H.L.: "Mechanistic Studies of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Conversion over SiO<sub>2</sub>-Supported Nickel and Copper Catalysts". *J. Catal.*, Vol. 158, No. 1 (1996) 343-348.
- Zhang Y. y Smith K.J.: "CH<sub>4</sub> decomposition on Co catalysts: effect of temperature, dispersion, and the presence of H<sub>2</sub> or CO in the feed". *Catal. Today*, Vol. 77, No. 3 (2002) 257-268.
- Wang S. y Lu G.Q.: "Thermogravimetric analysis of carbón deposition over Ni/?-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in carbón dioxide reforming of methane". *Energy & Fuels*, Vol. 12, No. 6 (1998) 1235-1240.
- Ashok J., Raju G., Reddy P.S., Subrahmanyam M. y Venugopal A.: "Catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts: Influence of pretreatment conditions for the production of H<sub>2</sub>". *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 17, No. 2 (2008) 113-119.
- Takenaka S., Kobayashi S., Ogihara H. y Otsuka K.: "Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber". *J. Catal.*, Vol. 217, No. 1 (2003) 79-87.

17. Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Sanjuán M.L. y Moliner R.: "Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts. Effect of catalyst preparation method". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 333, No. 2 (2007) 229-237.
18. Rahman M.S., Croiset E. y Hudgins R.R.: "Catalytic decomposition of methane for hydrogen production". *Topics in Catal.*, Vol. 37, Nos. 2-4 (2006) 137-145.
19. Chen D., Lødeng R., Anundskås A., Olsvik O. y Holmen A.: "Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: microkinetic analysis". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, No. 4 (2001) 1371-1379.

Recibido el 10 de Enero de 2011

En forma revisada el 16 de Enero de 2012