

## Effect of the nickel precursor on deactivation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts during thermal catalytic decomposition of methane at 823 K

**José Aldana, Álvaro Calafat\*, Nora Sánchez**

*Laboratorio de Catálisis, Universidad Nacional Experimental del Táchira.*

*Av. Universidad, Paramillo, San Cristóbal 5001, Venezuela.*

*Tel: +58-276-3520422, Ext. 146. Fax: +58-276-3532454. \* [acalafat@unet.edu.ve](mailto:acalafat@unet.edu.ve)*

### Abstract

The effect of the nickel precursor [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] on deactivation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for thermo catalytic decomposition (TCD) of methane at 823 K has been investigated. TCD of methane was studied by the thermogravimetric method, monitoring the mass change of the catalyst due to carbon deposition. The samples were characterized by X-ray diffraction and temperature programmed reduction. The catalysts prepared from Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> showed a better performance in TCD of methane compared with those prepared from Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, due to the lower catalyst deactivation constant showed. Ni metal particles tended to disperse during the reaction on the catalysts prepared from Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, while those tended to sinter when catalysts were prepared using Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The capability of the catalytic system to maintain a suitable metal particle size for methane decomposition was related to the metal-support interaction, which was stronger on the catalysts prepared from Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. It is suggested that the occurrence of fragmentary dispersion or atomic erosion were the main reason for the rapid deactivation of catalysts prepared from Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Keywords:** methane decomposition, Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst, nickel acetate, catalyst deactivation, metal particle size.

## Efecto del precursor de níquel en la desactivación de catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> durante la descomposición termocatalítica de metano a 823 K

### Resumen

Para el presente trabajo se estudió el efecto del precursor de níquel [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en la desactivación de catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> durante la descomposición termocatalítica (DTC) de metano a 823 K. La reacción de DTC de metano fue estudiada mediante el método termogravimétrico, monitoreando el cambio de masa del catalizador debido a la deposición de carbón. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos-X y reducción a temperatura programada. Los catalizadores preparados con Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuvieron un mejor desempeño en la reacción de DTC de metano que aquéllos preparados con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, al mostrar menores constantes de desactivación del catalizador. Las partículas de Ni<sup>0</sup> en los catalizadores preparados con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tendieron a dispersarse durante la reacción, mientras que aquéllas en los catalizadores preparados con Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tendieron a sinterizarse. La capacidad del sistema catalítico para mantener un tamaño de partícula adecuado durante la reacción fue relacionada con la interacción metal-soporte, la cual fue más fuerte en los catalizadores preparados con Ni(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se sugiere que

los fenómenos de dispersión por fragmentación y erosión atómica durante la reacción fueron la razón principal de la desactivación de los catalizadores preparados con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

**Palabras clave:** descomposición de metano, catalizadores de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , acetato de níquel, desactivación del catalizador, tamaño de partícula metálica.

## Introducción

En el presente, la descomposición termocatalítica (DTC) de metano ha estado recibiendo especial atención como una ruta alternativa para la producción de hidrógeno [1]. En el gas de salida de un típico reactor para esta reacción, se consigue una mezcla de  $\text{H}_2$  y de metano sin reaccionar que puede ser directamente empleada en una máquina de combustión, con una reducción substancial de las emisiones de  $\text{CO}_2$  [2], o fácilmente aplicada en celdas de combustible, debido a que esta mezcla gaseosa prácticamente no contiene óxidos de carbono [3]. Para este proceso, los catalizadores a base de níquel son los que han atraído la atención de la mayor parte de los investigadores, debido a las altas actividades catalíticas que presentan y debido a la capacidad de producir nanotubos y nanofibras de carbón a temperaturas moderadas (500-700°C) [1]. Se asume en el mecanismo de formación de carbón, que los átomos de carbono producidos en la reacción  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  se disuelven en la partícula metálica y difunden a través de ella [4]. La consecuencia de este mecanismo es que la estabilidad del catalizador depende del balance entre las velocidades de formación y remoción de carbón [5, 6]. Si este equilibrio se viola, la partícula metálica se desactiva debido a una capa de carbón impenetrable para los reactantes. El tamaño de partícula se encuentra entre los factores más importantes que afectan la desactivación del catalizador durante esta reacción [7]. Estudios previos han demostrado que la vida útil del catalizador aumenta con el aumento del tamaño de la partícula [8-11]. En este trabajo se reporta el efecto del precursor de Ni empleado en la preparación de catalizadores de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  sobre la reacción de DTC de metano a 823 K. El trabajo se enfoca, especialmente, en la influencia del precursor en la evolución del tamaño de partícula del Ni metálico durante la reacción y su relación con la desactivación del catalizador.

## Parte experimental

Los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  con contenidos de Ni de 5, 15 y 25% m/m fueron preparados mediante la técnica de impregnación incipiente de la sílice (gel de sílice 60-200 mesh, J.T. Baker, 527  $\text{m}^2/\text{g}$ ) con soluciones acuosas de nitrato o acetato de níquel, seguido de un secado en aire a 393 K. Posteriormente, estas muestras fueron calcinadas en aire por un periodo de 6 h a 873 K. Los catalizadores fueron identificados como Ni-N y Ni-A (N = nitrato, A = acetato).

La reacción de DTC de metano a 823 K fue seguida empleando una termobalanza TA Instruments Q-50, monitoreando el cambio de masa del catalizador debido a la deposición de carbón. Aproximadamente 20 mg del catalizador calcinado se colocaron en una cesta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se calentó hasta la temperatura de reducción (823 K) en una mezcla gaseosa de 15% v/v  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . La temperatura se mantuvo hasta que no se detectó ningún cambio en la masa del catalizador. Entonces, se detuvo el flujo de  $\text{H}_2$  y se introdujo  $\text{CH}_4$  dentro de la termobalanza, con un flujo que asegurara una mezcla gaseosa de 15% v/v  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ . La descomposición de metano fue monitoreada durante 60 min. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica, con una velocidad de calentamiento de 20 K/min y un flujo total 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. Los análisis de reducción a temperatura programada (RTP) de los catalizadores calcinados se llevaron a cabo en un aparato que consiste en un sistema de flujo continuo conectado a una celda de conductividad térmica, la cual permite detectar cambios en la composición de la mezcla reductora (15% v/v  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ ). Las muestras fueron colocadas en un reactor tubular y calentadas a una velocidad constante (10 K/min) hasta 1073 K. El agua producida du-

rante la reducción fue removida a la salida del reactor utilizando una trampa enfriada con nitrógeno líquido. De esta manera, las señales observadas estaban únicamente relacionadas al consumo de hidrógeno.

## Resultados

### Medidas catalíticas

La Figura 1 muestra la masa de carbón depositado en función del tiempo para la reacción de DTC de metano a 823 K sobre los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> preparados con diferentes precursores y contenidos de Ni. La velocidad específica de formación de carbón ( $r_c$ ) 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 re-

gistrada por la termobalanza. La cinética de descomposición de metano para el presente trabajo fue convenientemente descrita por la ecuación de primer orden  $r_c = r_{c,i} e^{-k_d t}$  [8], donde  $r_{c,i}$  es la velocidad específica inicial de formación de carbón y  $k_d$  es la constante de desactivación del catalizador. Por lo tanto,  $W_{Ni}^{-1} dm / dt = r_{c,i} e^{-k_d t}$ , e integrando se obtiene que  $m = -(W_{Ni}^{-1} r_{c,i} / k_d) e^{-k_d t} + C$ . El ajuste de las curvas de la Figura 1, empleando el programa Math Lab 6.5, proporcionó estimados de  $r_{c,i}$  y  $k_d$  con coeficientes de regresión  $R^2 > 0,95$ .

La Tabla 1 muestra el rendimiento catalítico (g C/g Ni),  $r_{c,i}$  y  $k_d$  en la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> para los catalizadores Ni-N y Ni-A. El precursor de Ni empleado afectó fuertemente el rendimiento del catalizador y  $k_d$ , siendo el primero mayor para los catalizadores Ni-A que para los cataliza-

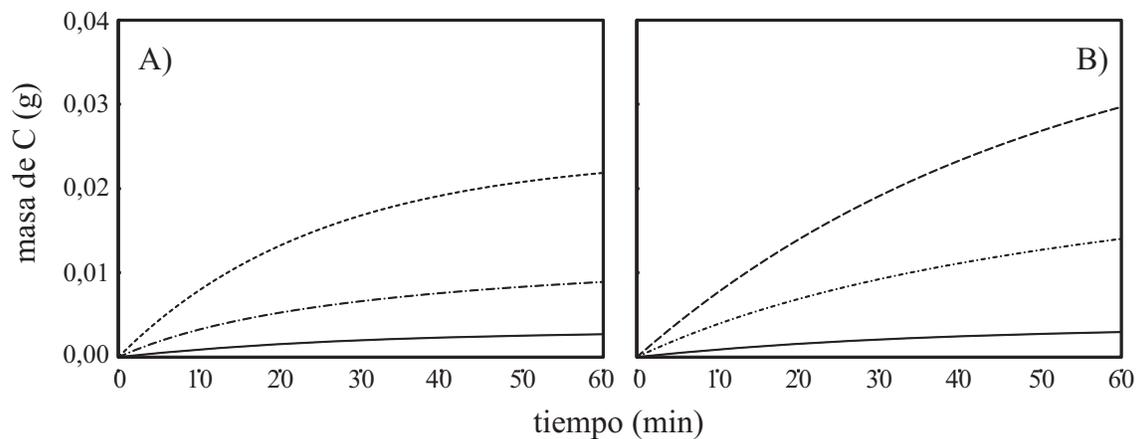


Figura 1. Masa de carbón depositado durante la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823 K sobre los catalizadores Ni-N (A) y Ni-A (B). Contenido de Ni: — 5, - - - 15, - · - 20% m/m.

Tabla 1

Rendimiento catalítico,  $r_{c,i}$  y  $k_d$  en la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> para catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de nitrato de níquel (Ni-N) y acetato de níquel (Ni-A)

Catalizador	Contenido de Ni (% m/m)	Rendimiento catalítico (g C/g Ni)	$r_{c,i}$ (g C/min g Ni)	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )
Ni-N	5	2,69	0,106	0,034
	15	2,99	0,144	0,041
	25	4,37	0,192	0,040
Ni-A	5	3,00	0,104	0,028
	15	4,67	0,133	0,023
	25	5,94	0,169	0,020

dores Ni-N, mientras que  $k_d$  fue menor en los catalizadores Ni-A. Estas tendencias resultaron más pronunciadas al aumentar la cantidad de Ni en el catalizador. Couttenye y colaboradores también encontraron que catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> sin reducir preparados con nitrato de níquel se desactivaban con mayor rapidez que aquéllos preparados con acetato de níquel [12]. Con respecto a  $r_{c,i}$ , ésta fue mayor para los catalizadores Ni-N que para los Ni-A, especialmente a contenidos de Ni de 15 y 25% m/m. Resumiendo, los catalizadores preparados con acetato de níquel mostraron un mejor desempeño en la reacción de DTC de metano a 823 K, comparado con aquéllos preparados a partir de nitrato de níquel, debido al mayor rendimiento y a la menor constante de desactivación catalítica mostrados.

### Influencia del precursor de níquel sobre los tamaños de partícula de NiO y Ni<sup>0</sup>

Los análisis de DRX mostraron que las únicas fases presentes en los catalizadores calcinados y reducidos fueron NiO y Ni<sup>0</sup>, respectivamente. Los catalizadores luego de la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823 K mostraron reflexiones debidas a la presencia de Ni metálico y grafito.

En la Tabla 2 se muestra el efecto del precursor de Ni empleado en la preparación de los catalizadores sobre los tamaños promedios de las partículas de NiO y Ni<sup>0</sup>, estimados a partir de la ecuación de Scherrer. En los catalizadores calci-

nados, y para un contenido de Ni dado, las partículas de NiO fueron más pequeñas en los catalizadores Ni-A que en los catalizadores Ni-N. En las muestras reducidas, independientemente del precursor empleado, las partículas de Ni<sup>0</sup> fueron más pequeñas que las partículas de NiO en los correspondientes catalizadores calcinados, debido principalmente a la pérdida de oxígeno durante la reducción con H<sub>2</sub>. Sin embargo, en los catalizadores Ni-A, las relaciones entre los tamaños de los cristales de NiO y Ni<sup>0</sup> fueron considerablemente menores que la relación entre los volúmenes específicos molares del NiO y del Ni ( $\bar{V}_{NiO} / \bar{V}_{Ni^0} = 1,70$ ), calculados a partir de sus densidades, sugiriendo una sinterización de las partículas de Ni durante el pre-tratamiento. Aún así, los resultados mostrados en la Tabla 2 indican que se consiguió una mejor dispersión de las especies de Ni en los catalizadores preparados con acetato de níquel que en aquéllos preparados con nitrato de níquel. El efecto del precursor de Ni en la dispersión de las especies de níquel puede ser atribuido a diferencias en la interacción metal-soporte (IMS). A medida que aumenta la IMS disminuye la movilidad de las especies superficiales, aumentando de esta manera su dispersión [4, 13, 14]. Por lo tanto, los resultados presentados en la Tabla 2 parecen indicar que la IMS en las muestras preparadas con acetato de níquel fue más fuerte que en aquéllas preparadas con nitrato de níquel.

Tabla 2  
Tamaños de cristal del NiO y del Ni metálico en catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de nitrato de níquel (Ni-N) y acetato de níquel (Ni-A), determinados por análisis de DRX

Catalizador	Contenido de Ni (% m/m)	Tamaño de cristal para NiO (nm)		Tamaño de cristal para Ni (nm)	
		Muestras calcinadas	Luego de la reducción	Luego de la reacción	Luego de la reacción
Ni-N	5	14,7	10,2 (1,44) <sup>a</sup>	9,2	
	15	19,3	11,5 (1,68)	5,8	
	25	24,4	15,6 (1,56)	6,8	
Ni-A	5	10,2	9,2 (1,11)	9,6	
	15	13,0	9,9 (1,31)	11,1	
	25	16,9	12,4 (1,36)	13,2	

<sup>a</sup> Relación entre el tamaño de cristal del NiO y el tamaño de cristal del Ni.

Luego de la reacción de DTC de metano, se observó una disminución adicional en el tamaño de las partículas de Ni<sup>0</sup> para los catalizadores Ni-N. Por el contrario, en los catalizadores Ni-A, las partículas de Ni<sup>0</sup> luego de la reacción fueron un poco más grandes que aquéllas luego de la reducción con H<sub>2</sub>, sugiriendo una tendencia a agruparse durante la descomposición de CH<sub>4</sub>. Está claro, a partir de los resultados de la Tabla 2, que el precursor de níquel empleado en la preparación del catalizador afecta fuertemente la evolución del tamaño de las partículas metálicas durante la reacción de DTC de metano.

### Reducibilidad del catalizador

La Figura 2 muestra los perfiles de RTP para los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> calcinados, preparados a partir de diferentes precursores y con diferentes contenidos de Ni. Los catalizadores con un contenido de Ni del 5% m/m mostraron perfiles de reducción con una sola señal. Una segunda señal fue observada para contenidos de Ni de 15 y 25% m/m. En los catalizadores Ni-N, la señal a 638-640 K puede asignarse a la reducción de especies de NiO interaccionando débilmente con la sílica [3, 15]. El hombro observado a 608-613 K puede ser asignado a la reducción de especies de NiO que no interaccionan con el so-

porte [9, 16]. En los catalizadores Ni-A, las señales de reducción aparecieron a temperaturas mucho mayores que la de los catalizadores Ni-N. La temperatura de reducción observada es bastante menor que la relacionada con la reducción de silicatos de Ni [15]; de todas maneras, está claro, a partir de los resultados de la Figura 3, que el uso de acetato de níquel en la preparación del catalizador dificulta la reducción del NiO. Se conoce que la fuerza de la IMS tiene influencia en la reducibilidad de los óxidos metálicos: a medida que la IMS se hace más fuerte, la reducción se dificulta [4, 14, 17]. Por lo tanto, concluimos que los catalizadores preparados a partir de acetato de níquel presentan IMSs más fuertes que aquéllos obtenidos a partir de nitrato de níquel.

### Discusión

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que los catalizadores preparados a partir de acetato de níquel tuvieron un mejor desempeño en la reacción de DTC de CH<sub>4</sub> a 823 K que aquéllos obtenidos a partir de nitrato de níquel, debido al efecto del precursor de Ni sobre la desactivación del catalizador (Tabla 1). Siendo  $k_d$  menor en los catalizadores Ni-A, la cantidad de carbón producida sobre estas muestras fue ma-

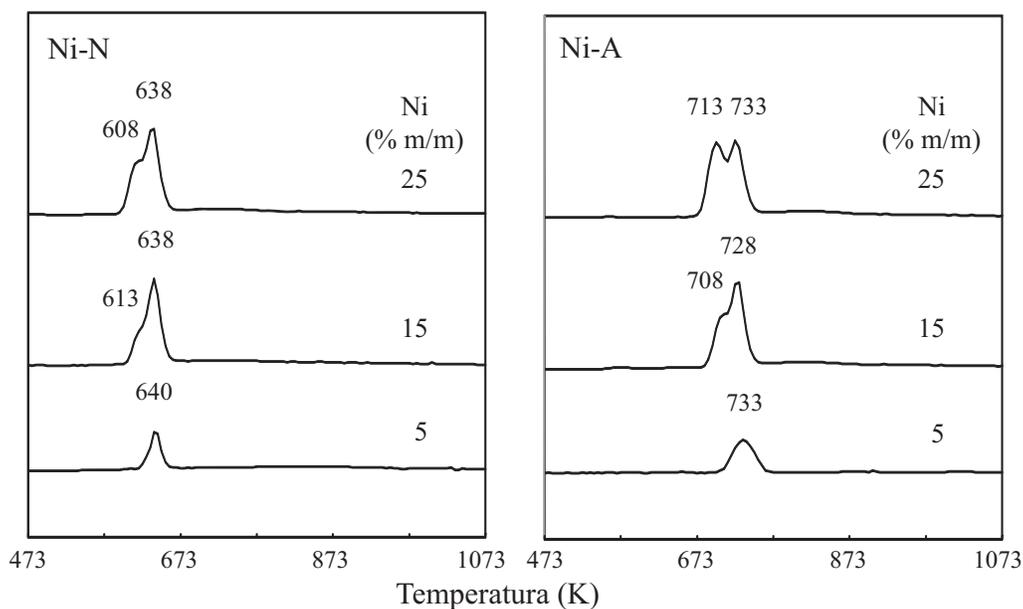


Figura 2. Perfiles de RTP para catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de nitrato de níquel (Ni-N) y acetato de níquel (Ni-A).

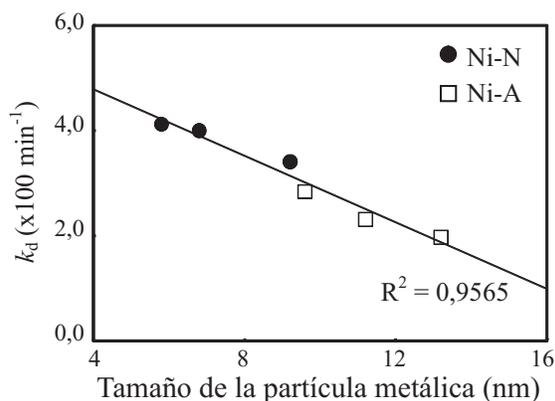


Figura 3. Dependencia de  $k_d$  con el tamaño de la partícula de Ni metálico luego de la reacción de TDC de  $\text{CH}_4$  a 823 K.

yor que la obtenida con aquéllas preparadas a partir de nitrato de níquel.

Para los catalizadores estudiados aquí, se encontró una relación inversa entre  $k_d$  y el tamaño de la partícula de  $\text{Ni}^0$  luego de la reacción (Figura 3): a medida que el tamaño de la partícula de  $\text{Ni}^0$  aumentó,  $k_d$  disminuyó, tendencia que ha sido reportada por otros investigadores [4, 8]. Nótese que, para un contenido de Ni dado,  $k_d$  para los catalizadores Ni-A fue menor que para los catalizadores Ni-N, siendo los primeros los que mostraron los mayores tamaños de partícula luego de la reacción. Además, se observó que el precursor de Ni empleado en la preparación del catalizador afectó considerablemente la evolución del tamaño de la partícula metálica durante la reacción: las partículas de  $\text{Ni}^0$  en los catalizadores Ni-N tendieron a dispersarse, mientras que en los catalizadores Ni-A estas tendieron a agruparse (Tabla 2). Por lo tanto, los resultados presentados aquí sugieren que el precursor de Ni empleado en la preparación del catalizador afecta la capacidad del sistema para preservar un tamaño de partícula adecuado para la estabilidad del catalizador durante la descomposición de  $\text{CH}_4$ . Se ha sugerido que la desactivación del catalizador en la descomposición de hidrocarburos incluye la fragmentación de las partículas metálicas o la erosión atómica [17-19]. Ermakova y colaboradores [7] han propuesto que estos procesos se hacen irreversibles si las partículas metálicas no pueden agregarse durante la reacción. En consecuencia, nuestros resultados parecen indicar que la dispersión fragmentaria o la erosión ató-

mica son la principal razón de la desactivación de los catalizadores preparados a partir de nitrato de níquel. La sinterización de partículas metálicas puede inhibirse si éstas son separadas, por los filamentos de carbón que van creciendo, a distancias mayores tal que este proceso de agrupamiento resulta casi imposible [7]. Siendo así, altas velocidades de formación y de remoción de carbón harían crecer con mayor rapidez a los filamentos de carbón, consiguiendo que las partículas metálicas dejaran de agruparse tempranamente. Varios autores han reportado que estas velocidades aumentan con el tamaño de la partícula metálica [5, 8]. Conforme con estos trabajos, los resultados de la Tabla 1 muestra que, para un contenido de Ni dado, los catalizadores Ni-N presentan una mayor  $r_{c,i}$  que los catalizadores Ni-A. Estos catalizadores muestran, además, partículas de  $\text{Ni}^0$  de mayor tamaño en las muestras reducidas, el cual debe ser el tamaño de la fase metálica al inicio de la reacción (Tabla 2). Es de esperarse, por lo dicho anteriormente, que la velocidad de remoción de carbón al inicio de la reacción muestre la misma tendencia. Como se ha observado, las muestras preparadas a partir de nitrato de níquel se desactivan con mayor rapidez que las preparadas a partir de acetato de níquel, lo cual concuerda con la discusión anterior.

Como sugieren los análisis de DRX y RTP (Tabla 2, Figura 2), la IMS en los catalizadores preparados a partir de acetato de níquel fue más fuerte que en los preparados con nitrato de níquel, afectando el tamaño de partícula de las fases de Ni en las muestras calcinadas y reducidas. De acuerdo a lo discutido anteriormente, modificando la fuerza de la interacción metal-soporte, lo cual fue conseguido en este trabajo mediante el empleo de diferentes precursores de Ni en la preparación del catalizador, se pueden alterar las velocidades de formación y de remoción de carbón al inicio de la reacción, lo cual parece ser un factor importante en la capacidad del sistema para conseguir un tamaño de partícula metálica adecuado para la estabilidad del catalizador durante la descomposición de  $\text{CH}_4$ . Sin embargo, de acuerdo con Li y colaboradores [4], si la IMS es muy fuerte, la velocidad de remoción de carbón podría ser tan baja que el catalizador se envenenaría a causa del carbón generado mucho antes que comenzara a hacerlo debido a la desintegración de la partícula metálica.

## Conclusiones

Se encontró en el presente trabajo que el precursor de níquel empleado en la preparación de catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> afectó el desempeño de estos en la reacción de DTC de metano a 823 K. Los catalizadores preparados a partir de acetato de níquel mostraron una constante de desactivación menor que aquéllos obtenidos a partir de nitrato de níquel. La velocidad de desactivación del catalizador estuvo relacionada con el efecto del precursor de níquel sobre la evolución del tamaño de la partícula metálica durante la descomposición de metano: las menores constantes de desactivación obtenidas para los catalizadores preparados a partir de acetato de níquel fueron consecuencia de la sinterización de las partículas metálicas durante la reacción. La capacidad del sistema catalítico para mantener un tamaño de partícula metálica adecuado para la descomposición de metano dependió de la interacción metal-soporte, la cual fue mayor en los catalizadores preparados a partir de acetato de níquel que en aquéllos obtenidos a partir de nitrato de níquel. Modificando la interacción metal-soporte, las velocidades de formación y de remoción de carbón al comienzo de la reacción pueden ser alteradas. La débil interacción metal-soporte observada para los catalizadores preparados con nitrato de níquel y, por lo tanto, la alta velocidad de formación de carbón al inicio de la reacción, puede acelerar la dispersión fragmentaria o de erosión atómica, la cual parece ser la principal razón de la desactivación de estos catalizadores.

## 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

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Li X., Zhang Y. y Smith K.J.: "Metal-support interaction effects on the growth of filamentous carbon over Co/SiO<sub>2</sub> catalysts". Appl. Catal. A: Gen., Vol. 264, No. 1 (2004) 81-91.
5. Galuszka J. y Back M.H.: "Iron surface morphology factor in the growth of filamentous carbon". Carbon, Vol. 22, No. 2 (1984) 141-145.
6. Bartholomew C.H.: "Mechanisms of catalyst deactivation". Appl. Catal. A: Gen., Vol. 212, No. 1-2 (2001) 17-60.
7. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Plyasova L.M. y Kuvshinov G.G.: "XRD studies of evolution of catalytic nickel nanoparticles during synthesis of filamentous carbon from methane". Catal. Lett., Vol. 62, Nos. 2-4 (1999) 93-97.
8. 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.
9. Ermakova M.A. y Ermakov D.Y.: "Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition". Catal. Today, Vol. 77, No. 3 (2002) 225-235.
10. 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.
11. Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernández E., Yu Z., Tøtdal B., Latorre N., Monzón A. y Holmen A.: "Synthesis of carbon

- nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition". *J. Catal.*, Vol. 229, No. 1 (2005) 82-96.
12. 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.
  13. Gao J., Hou Z., Guo J., Zhu Y. y Zheng X.: "Catalytic conversion of methane and CO<sub>2</sub> to synthesis gas over a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified SiO<sub>2</sub> supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor". *Catal. Today*, Vol. 131, Nos. 1-4 (2008) 278-284.
  14. Riva R., Miessner H., Vitali R. y Del Piero G.: "Metal-support interaction in Co/SiO<sub>2</sub> and Co/TiO<sub>2</sub>". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 196, No. 1 (2000) 111-123.
  15. 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.
  16. Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K.V.R. y Clearfield A.: "Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Structure-activity correlation". *J. Catal.*, Vol. 242, No. 2 (2006) 319-331.
  17. Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Novgorodov B.N. y Shaikhutdinov S.K.: "Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 141, Nos. 1-2 (1996) 117-129.
  18. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Chuvilin A.L. y Kuvshinov G.G.: "Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments". *J. Catal.*, Vol. 201, No. 2 (2001) 183-197.
  19. Louis B., Gulino G., Vieira R., Amadou J., Dintzer T., Galvagno S., Centi G., Ledoux M.J. y Pham-Huu C.: "High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst". *Catal. Today*, Vols. 102-103 (2005) 23-28.

Recibido el 14 de Abril de 2010

En forma revisada el 30 de Mayo de 2011