

Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni^o/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO_{3-δ}

Hydrogen and carbon nanotubes production by methane decomposition over Ni^o/La₂O₃ obtained from LaNiO_{3-δ} perovskite.

Germán Sierra Gallego^a, Catherine Batiot-Dupeyrat^b, Joël Barrault^b, Fanor Mondragón^{a}*

^aUniversidad de Antioquia, Instituto de Química, A.A. 1226, Medellín, Colombia

^bLaboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR CNRS 6503, Université de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitiers, France

(Recibido el 14 de agosto de 2007. Aceptado el 29 de enero de 2008)

Resumen

La perovskita LaNiO₃, tanto reducida como no reducida, se evaluó en la reacción de descomposición del metano a 600°C y 700°C. El Ni^o/La₂O₃ obtenido por este procedimiento mostró la más alta actividad en la descomposición de metano, además la mayor producción de hidrógeno y CNTs: 18 LH₂/(gcat h) y 2,2 g CNT/(g cat h) respectivamente. Este catalizador presenta la mayor conversión reportada en la literatura (82%) bajo condiciones similares de operación. Cuando se utiliza la perovskita, la conversión de CH₄ y la producción de CNTs fue 4 veces menor que la obtenida con el catalizador reducido. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), área superficial (BET), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia Raman. Las micrografías TEM mostraron que los CNTs poseían diámetros internos entre los 5 a 16 nm, externos hasta los 40 nm, y varias micras de longitud.

-----**Palabras Clave:** descomposición de metano, CNTs, producción de hidrógeno, perovskitas.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 14, fax: + 57 +4 + 219 65 65, correo electrónico: fmondra@cacios.udea.edu.co (F. Mondragón)

Abstract

LaNiO₃ perovskite, both reduced and non-reduced, was evaluated in the decomposition of methane at 600°C and 700°C. The Ni⁰/La₂O₃ obtained by reduction of LaNiO₃ showed the largest methane decomposition activity and also the highest yield of hydrogen and carbon nanotubes (CNTs): 18 LH₂/(gcat h) and 2.2 g CNT/(g cat h), respectively. To our knowledge, these figures are among the highest values reported in the scientific literature. When non-reduced perovskite was used, the conversions and yields of CNTs were about 4 times lower than those with reduced catalyst. Multi walled carbon nanotubes were characterized by X-ray diffraction, surface area, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and Raman spectroscopy. TEM micrographs showed that the CNTs were multi-walled, with inner diameters ranging from 5 to 16 nm, external diameters up to about 40 nm, and several microns in length.

----- *Keywords:* Methane decomposition, CNTs, hydrogen production, perovskites.

Introducción

El hidrógeno se considera una de las fuentes de energía del futuro por ser un combustible limpio ya que el único producto de su combustión es agua [1]. En la actualidad el hidrógeno se obtiene principalmente a través del proceso de reformado del hidrocarburos con vapor de agua [2]. Sin embargo, el H₂ obtenido por esta ruta no es apto para aplicaciones directas en algunas celdas combustibles debido al envenenamiento de las mismas que produce el CO [3]. Para evitar este problema, el CO se puede convertir a CO₂ por medio de la reacción WGS (water-gas shift) incrementando significativamente el costo del proceso.

La descomposición no catalítica del metano es otra alternativa pero requiere altas temperaturas para la obtención de cantidades razonables de H₂ (1.300 °C -1.800°C). En este contexto, la descomposición catalítica del metano se convierte en una buena alternativa para la producción de hidrógeno libre de gases contaminantes como CO y CO₂ [4-7], además reduce notablemente la temperatura a la cual ocurre el craqueo térmico del CH₄. Algunos autores han propuesto que la ruta catalítica es superior al reformado del metano con vapor desde el punto de vista económico y de eficiencia energética.

Adicional al H₂ producido también se obtienen nanofibras y nanotubos de carbono (CNTs). Estos materiales han llamado la atención en los últimos años por sus características físicas y químicas y su gran potencial de aplicaciones. El término “nanotubo de carbono” se usa normalmente para referirse a estructuras de carbono conformadas por planos de grafeno enrolladas paralelamente a un eje. “Nanofibras de carbono” (CNFs) es un término más general para referirse a estructuras de grafito con otras orientaciones de los planos de grafeno, así que los CNTs son un caso particular de los CNFs.

Estos materiales poseen propiedades únicas como: resistencia a ácidos y bases fuertes, conductividad eléctrica, alta área BET y gran resistencia mecánica [8]. Estas propiedades se ven re-

flejadas en una amplia variedad de aplicaciones tales como: soportes catalíticos [9], adsorbentes selectivos [10], materiales para el almacenamiento de hidrógeno [11], materiales compuestos [12], dispositivos nano electrónicos y nano mecánicos [13].

En este trabajo, la perovskita LaNiO₃ se utilizó como precursor del catalizador Ni/La₂O₃. Partiendo de la perovskita es posible obtener un catalizador con alta dispersión del Ni^o en la superficie del soporte. La cantidad de hidrógeno y de CNTs producidos se cuantificó y los nanotubos de carbono se caracterizaron con técnicas instrumentales apropiadas.

Experimentación

Preparación del catalizador

La perovskita se preparó por el método de auto-combustión utilizando glicina (H₂NCH₂CO₂H) como promotor de la ignición la cual se adicionó a una solución acuosa de nitratos (La, Pr, Ce, Ni, Mg o Co según la perovskita a prepararse) conservando una relación NO₃⁻/NH₃ = 1. A la solución resultante se le evapora el agua a 90 °C hasta la obtención de un gel, luego se incrementa la temperatura hasta 250 °C para que la auto-ignición ocurra. El producto así obtenido se calcina a 700 °C por 8 horas con el objeto de formar la estructura perovskita y elimina el carbono remanente [14].

Reacción de descomposición del metano

Para la descomposición del metano se utilizó un reactor de cuarzo de 22 mm de diámetro interno dispuesto en forma horizontal dentro del horno de calentamiento. Aproximadamente 50 mg de catalizador se distribuyen uniformemente sobre una cápsula de cuarzo de 10 cm de largo, la cual se coloca en el centro del reactor.

El proceso de reducción del precursor se realizó en atmósfera de hidrógeno, ascendiendo la temperatura a 10°C/min hasta 700°C. El material permaneció a 700 °C durante una hora y luego

se descendió la temperatura hasta la ambiente y se realizó una limpieza con helio. Finalmente, se introdujo la mezcla de reacción compuesta por CH_4 puro a presión atmosférica y se ascendió la temperatura hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ y/o $700\text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 1, se presenta el esquema del montaje de reacción para la descomposición catalítica de metano.

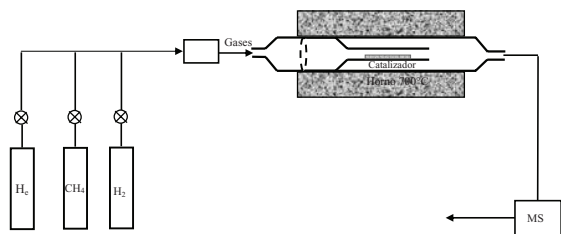


Figura 1 Esquema del montaje para la reacción de descomposición catalítica de metano

Caracterización de las muestras

Los patrones de difracción de rayos X se tomaron con un difractómetro de polvos Siemens D-5000 equipado con ánodo de cobre ($\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5418\text{ \AA}$) operado a 40 kV y 30 mA . Un monocromador permanente elimina la radiación K_{β} . La adquisición de datos se realizó para ángulos 2θ entre $10\text{--}90^\circ$, con paso de $0,01^\circ$ y tiempo de adquisición de 1 seg/paso .

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó en un Philips CM120 instrument, con filamento de LaB_6 equipado con un analizador de energía de dispersión de rayos X (EDX). Antes de los análisis por TEM los nanotubos se trataron con $65\%\text{-HNO}_3$. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se efectuó en un JEOL JSM 840. Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem 2910 utilizando 160 mg de catalizador utilizando un flujo de $5\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ incrementando la temperatura desde la ambiente hasta 700°C a una veloci-

dad de 5°C/min y mantenido a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h . Los espectros Raman se tomaron utilizando un equipo Perkin Elmer Spectrum GX – IR FT Raman spectroscopy con diodo de Nd:YAG laser y longitud de onda de $514,5\text{ nm}$ desde 10 a 4.000 cm^{-1} . Los nanotubos de carbono fueron diluidos en KBr. Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados un equipo TA Instruments 2950 utilizando entre $8\text{--}12\text{ mg}$ de muestra la cual se colocó en un porta muestra de platino y se calentó a $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador por TPR

Con el fin de obtener información acerca del comportamiento de la perovskita LaNiO_3 y de las diferentes etapas durante el proceso de reducción, se realizaron experimentos de TPR. Los resultados se presentan en la figura 2.

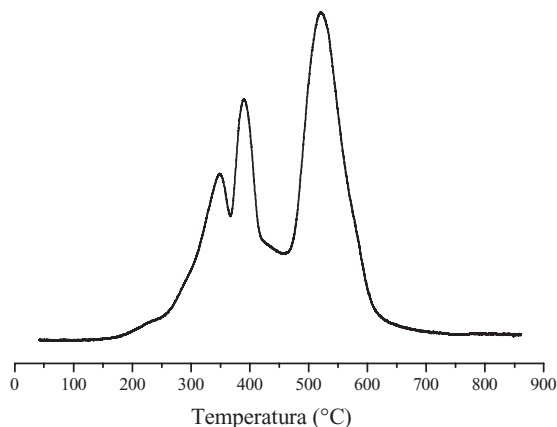


Figura 2 TPR de la perovskita $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ preparada por auto combustión

Como se observa en la figura 2, la reducción de la perovskita LaNiO_3 tiene lugar en tres etapas. La primera de $250\text{ }^\circ\text{C}$ a $360\text{ }^\circ\text{C}$, la segunda de $360\text{ }^\circ\text{C}$ a $430\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente de $470\text{ }^\circ\text{C}$ a $610\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando la técnica de difracción de rayos X *in situ* se elucidó la reacción correspondiente a cada evento en el TPR:



250 °C a 360 °C



360 °C a 430 °C



470 °C a 610 °C

Asumiendo que en el primer evento se forma la fase $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, se observa que parte del níquel 3+ se reduce parcialmente a 2+ obteniéndose una estructura con estado de oxidación promedio de 2,66 ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$). Otra porción de níquel sale de la estructura como níquel metálico. Luego todo el níquel en esta estructura se reduce a +2 formando la fase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ la cual finalmente colapsa y todo el níquel queda en estado de oxidación cero. Estos resultados confirman que la perovskita $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ preparada por auto combustión está completamente reducida en Ni⁰/La₂O₃ a 610 °C.

La cantidad de hidrógeno consumida durante la reducción se calculó de acuerdo con la fórmula estequiométrica $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. El H₂ consumido fue menor que el esperado, esta diferencia se explica asumiendo una desviación en la estequiometría de oxígeno y por tanto, la fórmula para el material de partida puede ser escrita como: $\text{LaNiO}_{2,684}$. Utilizando esta no-estequiometría se calculó la fracción de Ni³⁺ y Ni²⁺ en la estructura dando como resultado la fórmula: $\text{La}^{3+}\text{Ni}_{0,368}^{3+}\text{Ni}_{0,632}^{2+}\text{O}_{2,684}$ lo cual sugiere que el 63,2% de níquel se encuentra en estado de oxidación +2.

Caracterización del catalizador por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis TEM se realizó después de reducir la perovskita con H₂, con el fin de conocer el tamaño de partícula de níquel metálico. Las micrografías se presentan en la figura 3.

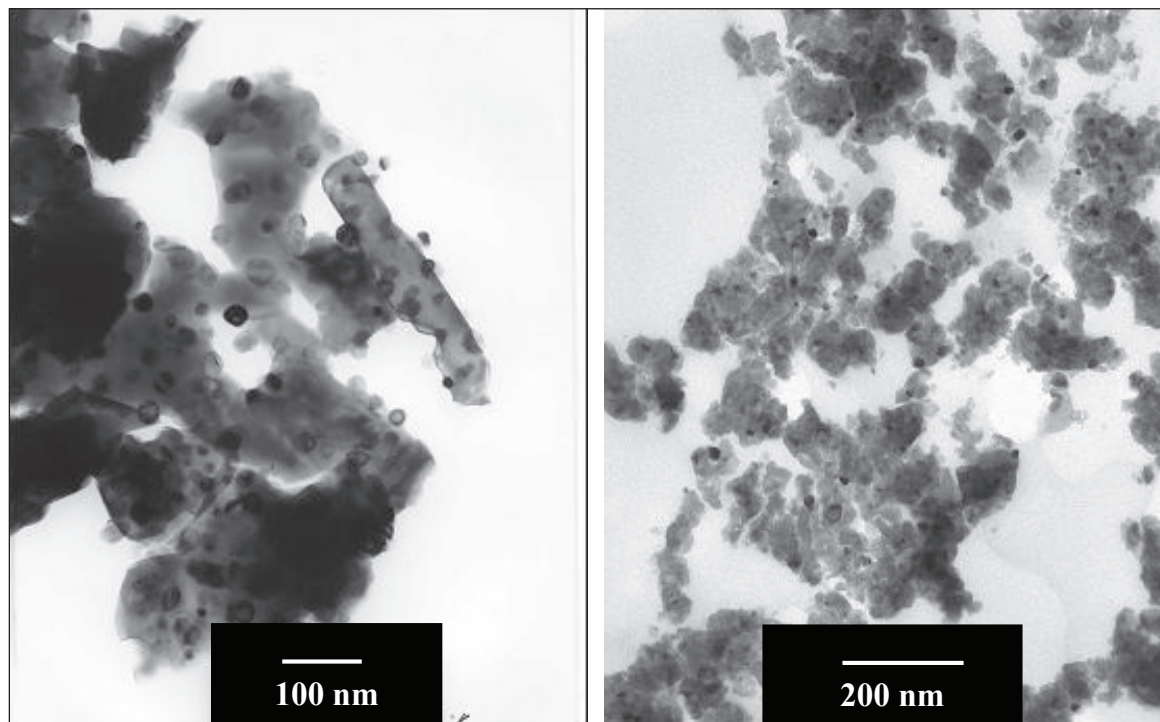


Figura 3 Micrografías TEM de la perovskita $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ preparada por el método de auto combustión después de reducción

En la figura 3 se observan partículas esféricas de níquel metálico. El tamaño promedio de las partículas se calculó utilizando un tratamiento estadístico según la ecuación [15, 16]:

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$$

Donde n_i es el número de partículas y d_i es el diámetro característico de partícula. Los datos fueron normalizados analizando alrededor de 500 partículas. El diámetro promedio calculado por este método fue de 15 nm. El histograma de distribución del tamaño de partícula se presenta en la figura 4.

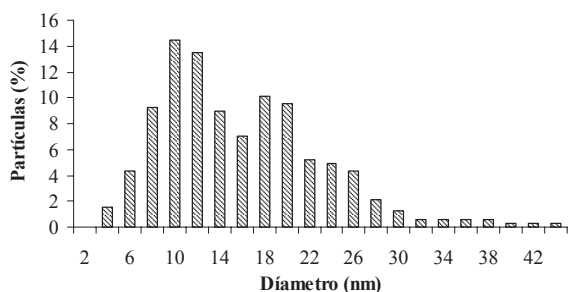


Figura 4 Histograma de distribución de tamaño de partícula del Niº a partir de las micrografías TEM para el LaNiO₃ reducido en hidrógeno

Este resultado sugiere que partiendo de precursores del tipo perovskita que contengan tierras raras es posible obtener altas dispersiones de la fase metálica, lo cual ha sido reportado como ventajoso para el crecimiento de CNTs [17].

Descomposición catalítica del metano utilizando la perovskita LaNiO₃ como precursor del Niº/La₂O₃

La reacción de descomposición del metano se realizó utilizando 50 mg de catalizador reducido. La reacción se efectuó a diferentes temperaturas utilizando CH₄ al 99,995% de pureza con una velocidad espacial de GHSV = 18.000 mL/(gcat h). También se estudió el efecto de la concentración de metano y del método de preparación de la perovskita. Los resultados de conversión de CH₄ y evolución de H₂ a 700°C y 600°C se presentan en la figura 5.

Utilizando el catalizador reducido los sitios responsables de la descomposición del metano y del crecimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) son las partículas de níquel metálico. En este caso el único gas detectado como producto es hidrógeno, observaciones similares han sido reportadas en trabajos previos [18, 19].

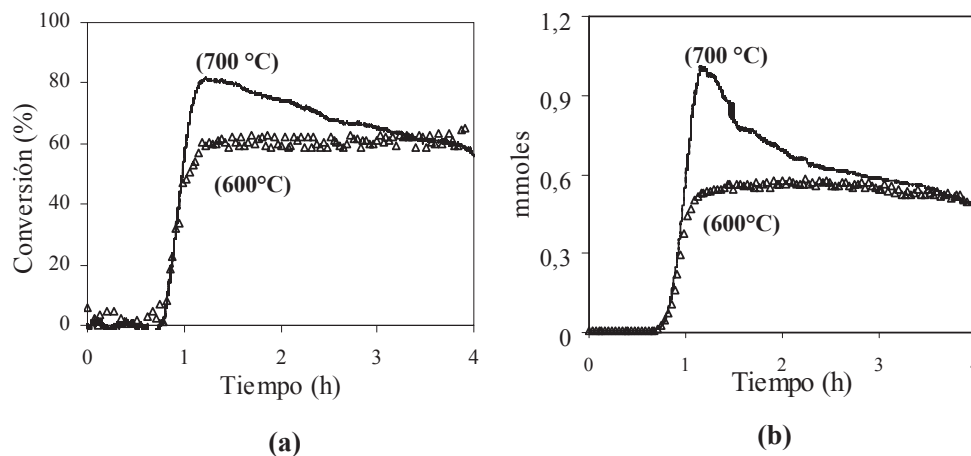


Figura 5 (a) Conversión de CH₄ y (b) evolución de H₂ a 700 y 600°C utilizando LaNiO_{3-s} reducido preparado por auto combustión. Flujo de CH₄ : 15 mL/min, 50 mg catalizador, GHSV = 18.000 mL/(gcat h)

Cuando la reacción se realiza a 600 °C, la conversión de CH₄ aumenta lentamente hasta alcanzar un máximo valor de 60% conversión y permanece estable durante 4 h de reacción. Cuando la reacción se realiza a 700 °C, la conversión de CH₄ es mayor que a 600°C y cercana al valor del equilibrio termodinámico. La conversión de metano fue 82%, la cual es en nuestro conocimiento, la más alta conversión reportada en la literatura [20,

21] para condiciones similares a las utilizadas en la presente investigación. Al final de la reacción la conversión fue de 60% y se obtuvieron 403 mg de CNT y 18 L g⁻¹h⁻¹ de H₂.

En la tabla 1 se presenta una comparación de la conversión de metano, producción de hidrógeno y nanotubos de carbono a diferentes condiciones, entre nuestro catalizador y lo reportado en la literatura.

Tabla 1 Comparación de la conversión de CH₄, producción de H₂ y CNTs a diferentes condiciones, entre nuestro catalizador y lo reportado en la literatura

<i>Catalizador</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>Conc. CH₄ (%)</i>	<i>Máxima Conversión CH₄ (%)</i>	<i>Producción de H₂ L g⁻¹h⁻¹</i>	<i>Producción gCNT/(g cat h)</i>	<i>Ref</i>
Ni/La ₂ O ₃	700	100	82	18,0	2,7	Este trabajo
Ni/La ₂ O ₃	600	100	65	15,5	2,5	Este trabajo
Ni _{1-x} Cu _x MgAl ₂ O ₄	650	10			1,2	[22]
Ni/MgO	550		38		0,7	
Ni/SiO ₂	550		35		0,8	[23]
Ni/ ZrO ₂	550		4		0,2	
Ni/LiAlO ₂	550		35		0,6	
Carbón	1.050	100	60			[24]
Ni/AC	700	100	25			[25]
Ni/SiO ₂	500	40	14			[26]
Ni/TiO ₂	550	100	13			[27]
Ni/AC	900	100	12			[28]
Ni/Al ₂ O ₃	600	10			0,12	[29]
Ni/Cu/Al ₂ O ₃	700	50	76		0,95	[30]
Ni/HZSM-5	550	20	5			
Ni/HY	550	20	35			[31]
Ni/SiO ₂	550	20	43			
65Ni-25Cu-10Nb ₂ O ₅	700	10	55	3,9	4,8	[32]
Hidrotalcita	800	23	36			[33]

* La cantidad total de hidrógeno producido se calculó a partir del área bajo la curva.

Efecto de la temperatura en la descomposición del CH₄

En la figura 6 se presenta la influencia de la temperatura en la conversión de metano. La energía

aparente de descomposición del metano se determinó graficando la velocidad de reacción en función de la temperatura (ln r_{CH₄} Vs 1/T).

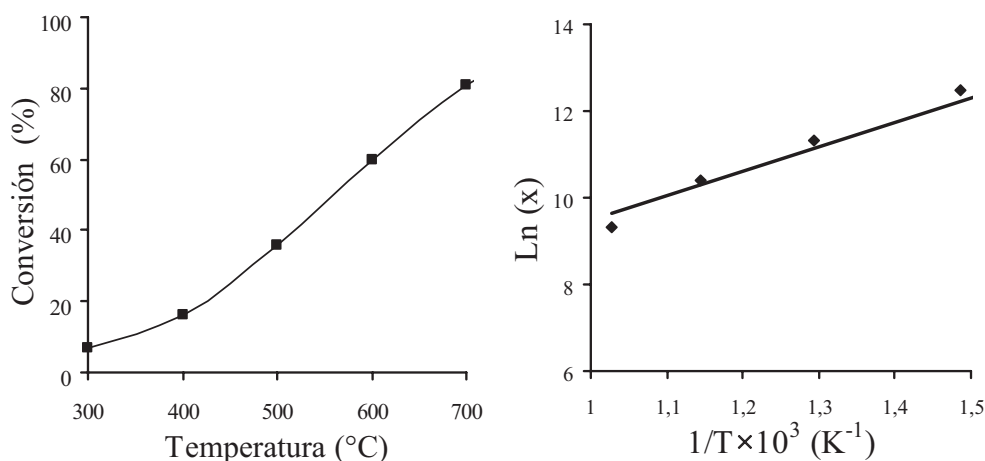


Figura 6 (a) Influencia de la temperatura en la conversión del CH₄ y (b) gráfica de Arrhenius de ln x vs 1/T para la descomposición del metano utilizando LaNiO₃ reducido

La energía de activación aparente para la descomposición del metano utilizando la perovskita reducida fue 71 kJ/mol. Otros estudios han reportado energías en el rango de: 89 - 115 kJ/mol [34] sobre carbón, 117 kJ/mol - 185 kJ/mol [35] y 200 kJ/mol [36] sobre carbón activo, 98 kJ/mol sobre Co/Mo/Al₂O₃ [37], 77,7 kJ/mol sobre Ni-Al₂O₃ [38]. La energía de activación sobre el Ni/La₂O₃ proveniente de la perovskita LaNiO_{3-δ} es menor que la reportada para la descomposición térmica en fase gaseosa de 440 kJ/mol.

Caracterización de los nanotubos de carbono

Análisis termogravimétrico (TGA)

Después de reacción los MWCNTs se purificaron con HNO₃ con el objetivo de remover las partículas de catalizador. Posteriormente el material fue tratado con H₂O₂ al 10%. En este último procedimiento no hubo pérdida de peso lo que sugiere que el contenido de carbono amorfo es insignificante.

Después de purificación se realizó análisis termogravimétrico de las muestras para estudiar el comportamiento oxidativo de los CNTs. El termograma se presenta en la figura 7.

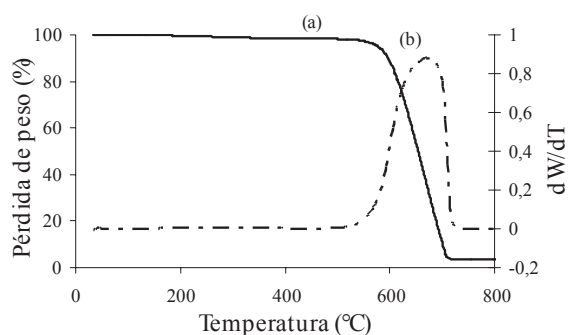


Figura 7 (a) TGA de los MWCNTs después de purificación (b) derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura

Una pérdida inicial del 0,05% ocurre desde temperatura ambiente hasta los 200 °C, la cual es atribuida a la remoción de agua fisisorbida. Una segunda pérdida del 1,2% se observa hasta los 500 °C, la cual puede ser atribuida a la oxidación de carbono amorfo conteniendo especies CH_x ó nanotubos con defectos en su estructura [39, 40]. Esta pérdida es muy pequeña sugiriendo que la cantidad de carbono con estructuras desordenadas es muy baja.

La oxidación de los nanotubos de carbono ocurre entre los 550 y 750°C. Después de la oxidación aproximadamente un 5% de la masa original que-

da como residuo, proveniente de las partículas de Ni⁰ que quedaron encapsuladas en el carbón y que no pudieron ser disueltas con el ácido. La derivada de la pérdida de peso presenta un solo evento de oxidación con un máximo a los 680 °C el cual sugiere que solo existe una sola fase en la muestra. Esta temperatura de oxidación de los CNTs (680°C) es similar a la reportada por Ajayan de 700°C para CNTs preparados por descarga de arco [41], y mucho mayor que la reportada por Kukovitskii de 420°C para CNT preparados por descomposición de propileno [42]. La pureza de los MWCNTs fue estimada alrededor de 98% ya que durante los procesos de purificación no hubo pérdida de peso, y en la oxidación con aire en el TGA perdió menos del 2% hasta los 500°C.

Análisis elemental y área superficial BET

El análisis elemental, después de purificación por tratamiento ácido de carbono e hidrógeno mostró que los CNT estaban compuestos de 99,1% de carbono y 0,9% de hidrógeno. Esta relación corresponde a aproximadamente 90 átomos de carbono por un átomo de hidrógeno. Una consecuencia de este tipo de composición es su insolubilidad en cloroformo, como se observó experimentalmente.

El área BET determinada por adsorción de N₂ para los CNTs purificados por tratamiento ácido fue de 81 m²/g. Es importante resaltar que algunos autores proponen que la purificación ácida puede abrir parcialmente los CNTs incrementando el área BET [43].

La distribución de tamaño de poro por adsorción de N₂ se realizó utilizando el software “DFT plus” de Micromeritics. Este análisis mostró que la mayoría de los diámetros de poro para los CNTs pertenecen al rango de los micro y mesoporos (30 – 120 nm de diámetro de poro) con los picos más intensos en 38 nm y 50 nm. Este tipo de nanotubos de carbono posee aplicaciones potenciales tales como soporte catalítico y en almacenamiento de gases [44].

Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM, TEM)

Análisis SEM realizados al catalizador después de 4 h de reacción revelan la formación de fila-

mentos de carbono en toda la superficie del catalizador. El material carbonoso es de varias micras de longitud. Las micrografías se presentan en la figura 8. Las micrografías TEM presentadas en la figura 9 evidencian la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) durante la reacción de descomposición del metano. Este tipo de estructura es el más reportado en la literatura cuando se utilizan métodos catalíticos [45]. Obsérvese la gran longitud que presentan los CNTs obtenidos por este método. Apparently el crecimiento de los CNTs se da por mecanismos combinados ya sea por crecimiento en la punta o en la base del nanotubo.

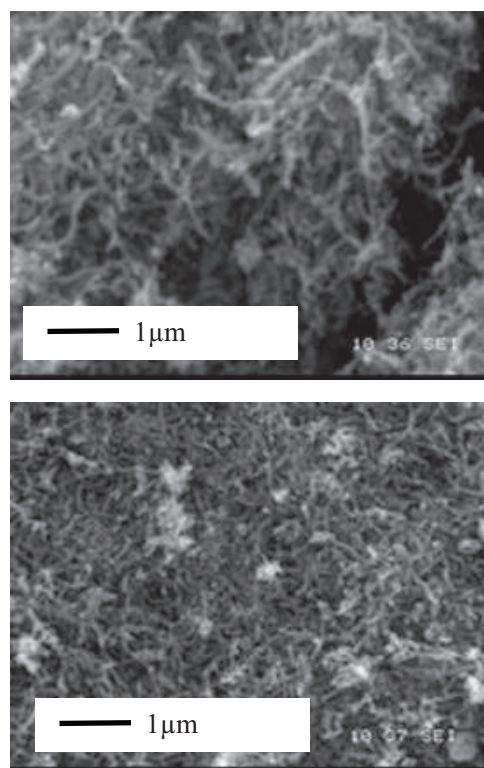


Figura 8 Micrografías SEM de los CNTs obtenidos en la descomposición del metano

Los diámetros internos están entre los 5 nm a 16 nm y los externos hasta los 40 nm. En algunas micrografías se pudieron contar hasta alrededor de 43 tubos de carbono concéntricos. Los diámetros internos son muy cercanos a los tamaños de partícula de níquel metálico obtenidos después de reducción de la perovskita con H₂.

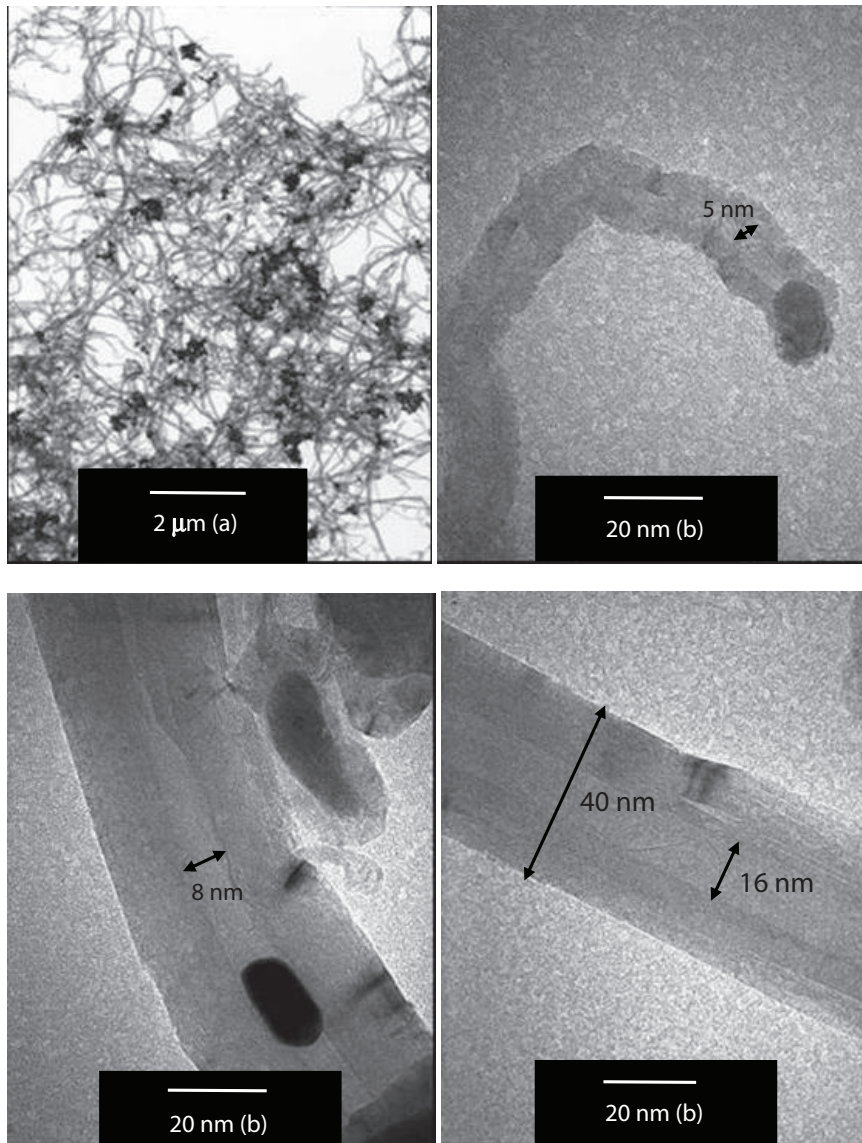


Figura 9 Micrografías TEM para los nanotubos de carbono (a) antes y (b) después del tratamiento ácido

Algunas partículas de Ni⁰ son encapsuladas por los tubos como se ha reportado en la literatura.

Espectroscopía Raman

El espectro Raman para los MWCNTs purificados se presenta en la figura 10.

El espectro muestra cuatro bandas claramente diferenciables. La primera a 1.290 cm^{-1} denominada como banda D, indica desórdenes en la hibri-

dación sp^2 de los átomos de carbono y tiene su sobretono en 2.560 cm^{-1} . La banda a 1.602 cm^{-1} (banda G) se debe a estiramientos tangenciales de los átomos de carbono en una red hexagonal bidimensional como una lámina de grafito. Estas dos posiciones son cercanas a 1.346 cm^{-1} y 1.578 cm^{-1} las cuales han sido reportadas en la literatura como características para nanotubos de paredes múltiples concéntricas de red hexagonal [46].

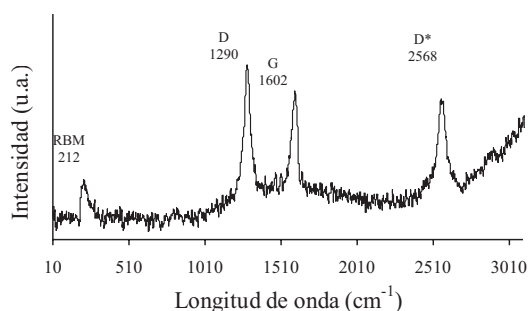


Figura 10 Espectro Raman para los MWCNTs después del tratamiento con 65%-HNO₃

El espectro Raman presenta una última frecuencia de vibración cerca de 212 cm⁻¹, atribuida al modo de respiración radial (RBM) que es característica de los nanotubos de una sola pared (SWCNTs) [47]. El modo de respiración radial (RBM) corresponde a movimientos de los átomos de carbono en dirección radial, como si el átomo estuviera respirando. Esta banda característica aparece entre los 120 y 350 cm⁻¹ para SWCNTs con diámetros entre 0,7nm d_t <math>< 2</math> nm. Este modo RBM puede también aparecer en MWCNTs de muy poco número de paredes, la cual podría estar justificada en nuestro caso por los CNTs de muy pequeño diámetro como se observó en la figura 9.

Finalmente, se sabe que la relación de intensidades I_D/I_G puede expresar el grado de grafitización o grado de desorden estructural de los nanotubos de carbono. Pingheng Tan y colaboradores [48], reportaron valores de $I_D/I_G = 0,051$ para capas de grafito altamente orientadas (altamente organizadas), $I_D/I_G = 0,430$ para nanotubos de carbono (CNTs) preparados por descarga de arco y $I_D/I_G = 3,56$ para CNTs preparados por métodos catalíticos. En nuestro caso $I_D/I_G = 1,15$, indicando que los nanotubos obtenidos por este método están muy bien grafitizados como confirman los experimentos de TGA.

Conclusiones

La perovskita LaNiO_{3-δ} permite obtener una alta dispersión del níquel metálico después del proceso de reducción de H₂ a 700°C, con un tamaño promedio de partícula de 15 nm. La perovskita

LaNiO_{3-δ} reducida como precursor del catalizador Ni⁰/La₂O₃ presentó gran actividad en la reacción de descomposición de metano. Las conversiones de CH₄ fueron 82% a 700 °C 65% a 600 °C respectivamente utilizando CH₄ puro. La producción de CNTs e hidrógeno fue de 2,2 g CNTs/(g cat h) y 18 L g⁻¹h⁻¹ a 700°C respectivamente.

Las micrografías TEM mostraron que los CNTs producidos son de pared múltiple, con diámetros internos entre 5 nm y 16 nm y diámetros externos de hasta 40 nm y varias micras de longitud. Se encontraron partículas de Ni⁰ encapsuladas en los CNTs. Los diámetros internos de los CNTs fueron similares a los de la partícula de Ni⁰ sobre la cual crecieron.

Los análisis TGA mostraron que la pureza de los CNTs era aproximadamente del 98 %, y su temperatura de oxidación esta alrededor de 680 °C. Esta temperatura de oxidación y los resultados del análisis Raman mostraron que los MWCNTs poseían un alto grado de grafitización y orden estructural comparados con los CNTs preparados por métodos catalíticos reportados en la literatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto de Sostenibilidad y a Colciencias por el proyecto No. 1115-06-17639, también agradecen al programa PICS “valorización del gas natural y síntesis de Fischer-Tropsch por el soporte económico. Germán Sierra agradece a la Universidad de Antioquia y a Colciencias la beca crédito para estudios de doctorado.

Referencias

1. N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu, “From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy,” *Int J. Hydr. Energy*. Vol. 30. 2005. pp. 225-237.
2. J. N. Armor, “Striving for catalytically green processes in the 21st century,” *Appl. Catal. A*. Vol. 189. 1999. pp. 153-162.
3. M. Steinberg, H. C. Cheng, “Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels,” *Int. J. Hydr. Energy*. Vol. 14. 1989. pp. 797-820.

4. T. Zhang, M. D. Amiridis, "Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts," *Appl. Catal. A*. Vol. 167. 1998. pp. 161-172.
5. R. M De Almeida, H. V. Fajardo, D. Z. Mezalira, G. B. Nuernberg, L. K. Noda, L. F. Probst and N. L.V. Carreño. "Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane," *J. Mol. Catal. A*. Vol. 259. 2006. pp. 328-335.
6. N. Z. Muradov, "How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission," *Int. J. Hydr. Energy*. Vol. 18. 1993. pp. 211-215.
7. T. V. Choudhary, C. Sivadarayana, C. C. Chusuey, A. Klinghoffer, D. W. Goodman, "Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane," *J. Catal.* Vol. 199. 2001. pp. 9-18.
8. K. P. De Jong, J. W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications," *Catal. Rev. Sci. Eng.* Vol. 42. 2000. pp. 481-510.
9. N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, "Carbon nanofibers: A unique catalyst support medium," *J. Phys. Chem.* Vol. 98. 1994. pp. 13108-13111.
10. C. Park, E. S. Engel, A. Crowe, T. R. Gilbert, N. M. Rodriguez, "Use of carbon nanofibers in the removal of organic solvents from water," *Langmuir*. Vol. 16. 2000. pp. 8050-8056.
11. A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, "Hydrogen storage in graphite nanofibers," *J. Phys. Chem. B*. Vol. 102. 1998. pp. 4253-4256.
12. K. Lozano, E. V. Barrera, "Nanofiber-reinforced thermoplastic composites. I. Thermoanalytical and mechanical analyses," *Appl. Polymer. Sci.* Vol. 79. 2001. pp. 125-133.
13. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy," *Nature*. Vol. 384. 1996. pp. 147-150.
14. R. Pichinni, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," *U.S. Patent No. 3, 330, 697*. 1967.
15. B. Li, S. Kado, Y. Mukainakano, T. Miyazawa, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori and K. Tomishige. "Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane," *J. Catal.* Vol. 245. 2007. pp. 144-155.
16. D. G. Mustard, C. H. Bartholomew, "Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts," *J. Catal.* Vol. 67. 1981. pp. 186-206.
17. Z. W. Pan, S. S. Xie, B.H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, "Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 299. 1999. pp. 97-102.
18. R. Aiello, J. E. Fiscus, H. C. Z. Loye, M. D. Amiridis, "Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: Catalyst deactivation and regeneration," *Appl. Catal. A*. Vol. 192. 2000. pp. 227-234.
19. W. Z. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. W. Wang, H. Yu, "Carbon nanotubes containing iron and molybdenum particles as a catalyst for methane decomposition," *Carbon*. Vol. 41. 2003. pp. 846-848.
20. T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin., V. B. Fenelonov, "Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition," *Catal. Today*. Vol. 102. 2005. pp. 115-120.
21. H. Ago, N. Uehara, N. Yoshihara, M. Tsuji, M. Yumura, N. Tomonaga and T. Setoguchi. "Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts," *Carbon*. Vol. 44. 2006. pp. 2912-2918.
22. A. Monzón, N. Latorre, T. Ubieta, C. Royo, E. Romeo, J. I. Villacampa, L. Dussault, J. C. Dupin, C. Guimon, M. Montieux, "Improvement of activity and stability of Ni-Mg-Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane," *Catal. Today*. Vol. 116. 2006. pp. 264-270.
23. G. Bonura, O. Di Blasi, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri, "A basic assessment of the reactivity of Ni catalysts in the decomposition of methane for the production of CO_x-free hydrogen for fuel cells application," *Catal. Today*. Vol. 116. 2006. pp. 298-303.
24. E. K. Lee, S. Y. Lee, G. Y. Han, B. K. Lee, T. J. Lee, J. H. Jun, K. J. Yoon, "Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production," *Carbon*. Vol. 42. 2004. pp. 2641-2648.
25. Z. Bai, H. Chen, W. Li, B. Li, "Hydrogen production by methane decomposition over coal char," *Int. J. Hydr. Energy*. Vol. 31. 2006. pp. 899-905.
26. R. A. Couttenye, M. H. De Vila, S. L. Suib, "Decomposition of methane with an autocatalytically reduced nickel catalyst," *J. Catal.* Vol. 233. 2005. pp. 317-326.
27. Q. Weizhong, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei, L. Zhifei, L. Guohua and L. Yongdan. "Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor," *Appl. Catal. A*. Vol. 260. 2004. pp. 223-228.
28. M. H. Kim, E. K. Lee, J. H. Jun, S. J. Kong, G. J. Han, B. K. Lee, T. J. Lee and K. J. Yoon. "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over

- activated carbons: kinetic study," *Int. J. Hydr. Energy*. Vol. 29. 2004. pp. 187–193.
29. J. I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón, "Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies," *Appl. Catal. A*. Vol. 252. 2003. pp. 363-383.
 30. Q. Weizhong, L. Tang, F. Wei, Z. Wang, Y. Li. "Enhanced production of carbon nanotubes: combination of catalyst reduction and methane decomposition," *Appl. Catal. A*. Vol. 258. 2004. pp. 121-124.
 31. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, D. W. Goodman, "Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane," *J. Catal.* Vol.199. 2001. pp. 9-18.
 32. J. Li, G. Lu, K. Li, W. Wang, "Active Nb₂O₅-supported nickel and nickel-copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon," *J. Mol. Catal. A*. Vol. 221. 2004. pp. 105-112.
 33. R. Guil-López, V. La Parola, M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Hydrogen production via CH₄ pyrolysis: Regeneration of ex hydrotalcite oxide catalysts," *Catal. Today*. Vol. 116. 2006. pp. 289-297.
 34. Z. Bai, H. Chen, W. Li, B. Li, "Hydrogen production by methane decomposition over coal char," *Int. J. Hydr. Energy*. Vol 31. 2006. pp. 899 – 905.
 35. Z. Bai, H. Chen, B. Li, W. Li, "Catalytic decomposition of methane over activated carbon," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. Vol. 73. 2005. pp. 335–341.
 36. M. H. Kim, E. K. Lee, J. H. Jun, S. J. Kong, G. Y. Hana, B. K. Lee, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study," *Int. J. Hydr. Energy*. Vol. 29. 2004. pp. 187 – 193.
 37. W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, Y. Li, "Enhanced production of carbon nanotubes: combination of catalyst reduction and methane decomposition," *Appl. Catal. A*. Vol. 258. 2004. pp. 121 – 124.
 38. T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, V. A. Ushakov, "Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition," *Appl. Catal. A*. Vol. 247. 2003. pp. 51–63.
 39. A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama, "Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts," *Catal. Today*. Vol. 113. 2006. pp. 194-200.
 40. A Misra, P. K. Tyagi, M. K. Singh, D. S. Misra, "FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes," *Diam. & Relat. Mater.* Vol. 15. 2006. pp. 385-388.
 41. P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, S. Iijama, "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling," *Nature*. Vol. 362. 1993. pp. 522-525.
 42. E. F. Kukovitskii, L. A. Chernozatonskii, "Carbon nanotubes of polyethylene," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 266. 1997. pp. 323-328.
 43. S. Porro, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, A. Tagliaferro, "Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD," *Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. Vol: 37. 2007. pp. 58-61.
 44. E. Yoo, T. Habe, Nakamura, "Possibilities of atomic hydrogen storage by carbon nanotubes or graphite materials," *Sci. Techn. Adv. Mater.* Vol. 6. 2005. pp. 615–619.
 45. Q. Liang, L. Z. Gao, Q. Li, S. H. Tang, B. C. Liu, Z. L. Yu, "Carbon nanotube growth on Ni-particles prepared in situ by reduction of La₂NiO₄," *Carbon*. Vol. 39. 2001. pp. 897–903.
 46. H. B. Zhang, G. D. Lin, Z. H. Zhou, X. Dong, T. Chen, "Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system," *Carbon*. Vol. 40. 2002. pp. 2429-2436.
 47. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Phys. Reports*. Vol. 409. 2005. pp. 47–99.
 48. P. Tan, S. Zhang, K. T. Yue, F. Huang, "Comparative Raman Study of Carbon Nanotubes Prepared by D.C. Arc Discharge and Catalytic Methods," *J. of Raman Spectrosc.* Vol. 28. 1997. pp. 369-372.