

Reformado de metano con CO₂ sobre óxidos mixtos Ni-Mg-Al-Ce derivados de hidrotalcitas: Efecto de la relación Mg/Ni

CO₂ reforming of methane over Ni-Mg-Al-Ce mixed oxides derived from hydrotalcites: Mg/Ni ratio effect

Carlos Enrique Daza¹, Fanor Mondragón², Sonia Moreno¹, Rafael Molina^{1}*

¹Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA). Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Av. K. 30 N.º 45-03. Bogotá, Colombia

² Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente. Universidad de Antioquia. Cra. 53 N.º 61-30. Medellín, Colombia

(Recibido el 03 de Febrero de 2010. Aceptado el 15 de octubre de 2010)

Resumen

Se prepararon catalizadores Ni-Ce/Mg-Al por el método de reconstrucción de hidrotalcitas en presencia del complejo [Ce(EDTA)]. Se estudió el efecto de la relación molar Mg/Ni cuando el óxido mixto fue reconstruido con cargas del 3% en peso de Ce. Los materiales fueron caracterizados por análisis químico elemental, Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termo-Gravimétrico (TGA), Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂), Oxidación a Temperatura Programada (TPO) y Desorción a Temperatura Programada de CO₂(TPD-CO₂).

Los catalizadores reducidos fueron empleados en el reformado de metano con CO₂ bajo dos regímenes de operación: *i*) reacción entre 500 y 800°C empleando relaciones en volumen de CH₄/CO₂/Ar=5/5/40 y, *ii*) reacción isotérmica a 700°C empleando relaciones en volumen de CH₄/CO₂=18/22 sin gas diluyente. Los sólidos presentaron características básicas fuertes y altas interacciones Ni-superficie que determinaron sus propiedades catalíticas. Los catalizadores con relaciones molares Mg/Ni iguales a 2 y 4 presentaron altas conversiones de CH₄ y CO₂ obteniéndose relaciones molares H₂/CO entre 0,7 y 1,1 sin formación de coque bajo condiciones drásticas de reacción isotérmica. Las actividades y selectividades de los catalizadores fueron mayores cuando los grados de reducción del sólido se incrementaron.

* Autor de correspondencia: teléfono: +57 + 1 + 316 50 00 ext. 14475, fax: + 57 + 1 + 316 52 20, correo electrónico: ramolinag@unal.edu.co (R. Molina)

----- *Palabras clave:* Hidrotalcita, cerio, reformado, metano, gas de síntesis

Abstract

Ni-Ce/Mg-Al catalysts were obtained by means of the hydrotalcite reconstruction method in the presence of [Ce(EDTA)]⁻ complex. The effect of the Mg/Ni ratio was studied when the mixed oxide was reconstructed with 3 wt. % Ce loadings. The materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Thermal-Gravimetric Analysis (TGA), Temperature-Programmed Reduction (TPR-H₂), Temperature-Programmed Oxidation (TPO) and CO₂ Temperature-Programmed Desorption (TPD-CO₂). The reduced catalysts were tested in CO₂ reforming of methane under two operation regimens: *i*) reaction between 500 to 800°C using volumetric ratios of CH₄/CO₂/Ar=5/5/40 and, *ii*) isothermal reaction at 700°C using volumetric ratios of CH₄/CO₂=18/22 without diluent gas. The solids showed strong basic characteristics and high Ni-surface interactions which determined their catalytic performance. Catalysts with Mg/Ni molar ratios of 2 and 4 showed high CH₄ and CO₂ conversions with H₂/CO molar ratios between 0.7 and 1.1 without coke formation under severe isothermal reaction conditions. The yields and activities were higher when reduction increased.

----- *Keywords:* Hydrotalcite, cerium, reforming, methane, syngas

Introducción

Actualmente existe un notable interés en estudiar diferentes procesos para valorizar el gas natural mediante su conversión a diversos combustibles líquidos sintéticos a través de la producción de gas de síntesis (CO+H₂) [1]. El reformado de metano con CO₂ ha despertado un creciente interés científico en esta área debido a que la reacción consume dos gases relacionados directamente con el efecto invernadero y produce gas de síntesis con una baja relación H₂/CO adecuada para el proceso Fischer-Tropsch [1]. Para la reacción se prefieren los catalizadores de Ni debido al potencial para su aplicación en la industria. Sin embargo, el principal inconveniente de los catalizadores de Ni es su baja estabilidad originada por su gran tendencia a la coquización [2-15]. La alta dispersión y distribución del Ni, y el uso de precursores básicos y/o redox han mostrado efectos benéficos en la disminución de la formación de coque [2-15]. Dentro de los promotores redox, el Ce se destaca por su

conocido papel como acumulador de oxígeno lo cual tiene efectos benéficos en la eliminación de coque [2-5].

La obtención de hidrotalcitas por el método de reconstrucción de óxidos mixtos ha sido reportada como un método eficaz para la consecución de catalizadores de Ni con altas actividad y estabilidad [4-9]. Adicionalmente, la posibilidad de aplicar este procedimiento en la obtención de catalizadores de Ni promovidos con Ce a partir de la reconstrucción y coprecipitación de óxidos mixtos Ni-Mg-Al con soluciones del complejo Ce³⁺-EDTA⁴⁻ [4-5]. Anteriormente, se estudió el efecto del contenido nominal de Ce empleando relaciones molares M²⁺/M³⁺=3 y Mg/Ni=2. Los resultados evidenciaron que con contenidos del 3% en peso se obtuvieron las conversiones catalíticas más altas las cuales fueron superiores a contenidos del 1, 5 y 10% en peso presentando menores niveles de formación de coque [4].

El presente trabajo hace parte de una amplia investigación en la obtención de catalizadores de

Ni promovidos con Ce a partir de hidrotalcitas con alto desempeño en el reformado de metano con CO₂ para la obtención de gas de síntesis. Con el objetivo de evaluar la posibilidad de disminuir la cantidad de Ni en los catalizadores, en el presente artículo se estudia el efecto del contenido molar Mg/Ni para obtener catalizadores con menores cargas de metal lo cual es una contribución que representa beneficios económicos. Se seleccionó una carga nominal del 3% en peso de Ce para realizar ensayos catalíticos con condiciones severas de reacción bajo dos regímenes de operación. Los catalizadores se caracterizaron por análisis químico elemental, difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada (TPR-H₂) y desorción a temperatura programada con CO₂ (TPD-CO₂).

Experimentación

Síntesis de los catalizadores

Los detalles de la síntesis de los catalizadores han sido descritos previamente [4]. Las hidrotalcitas y los óxidos mixtos Ni, Mg y Al de partida fueron sintetizados por el método de coprecipitación con relaciones molares Mg/Ni=2, 4, 6 y 10 y (Ni+Mg)/Al=3 en todos los casos. Los óxidos mixtos de partida fueron reconstruidos en una solución del complejo de [Ce(EDTA)]⁻ empleando 3% en peso con relación al sólido. Los sólidos fueron calcinados en aire a 500°C (10°Cmin⁻¹) durante 16 h para obtener la serie *MgNiX* donde X corresponde a la relación Mg/Ni.

Caracterización de los catalizadores

Los perfiles de DRX se obtuvieron en un aparato shimadzu lab-x xrd-6000 equipado con un ánodo de Cu, utilizando una velocidad de 0,02°Θ s⁻¹.

El análisis químico elemental de los sólidos se realizó por espectroscopía ICP empleando un equipo TJA IRIS 1000 Radial ICP-AES. Los análisis se obtuvieron con una confianza del 95% y los errores para cada elemento fueron

Ni (±0,70%), Ce (±0,08%), Mg (±1,14%) y Al (±0,16%).

Los perfiles de TGA se realizaron en un equipo TA-instrument 2950 con una precisión de ±0,001mg. Los ensayos se llevaron a cabo en aire a 100 mLmin⁻¹ y con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Los perfiles de TPR-H₂ se tomaron en un equipo chembet 3000 quantachrome equipado con un detector de conductividad térmica. Las muestras (<250 μm) fueron reducidas con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ empleando 10% (v/v) H₂/Ar a 30 m Lmin⁻¹. Con el objetivo de determinar el grado de reducción del catalizador se realizaron ensayos de TPR-H₂ luego de someter a los materiales con H₂ puro a 30 m Lmin⁻¹ a 700°C durante 1h [2-5].

La basicidad de los catalizadores se estudió mediante TPD-CO₂ en un chembet 3000 quantachrome. Los materiales (100 mg) fueron desgasificados a 500°C durante 1 hora con He (50 m Lmin⁻¹) y luego enfriados a temperatura ambiente. La cantidad de CO₂ adsorbida fue determinada mediante la inyección de pulsos (100 μL) hasta obtener saturación [4].

El análisis del coque formado durante la reacción fue llevado a cabo por TPO empleando 0,05 g del catalizador luego del ensayo catalítico. El análisis fue realizado con 10% v/v O₂/H₂ (flujo total de 50 m Lmin⁻¹). La temperatura se incrementó a 10 °Cmin⁻¹ hasta 900 °C. Los gases de oxidación fueron monitoreados por espectrometría de masas. La calibración del sistema tomó como base la señal de m/e=44 (correspondiente al CO₂) [2-3].

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos en función de la temperatura se realizaron en un reactor de cuarzo utilizando 0,1g de catalizador. Los catalizadores fueron reducidos in situ a 700°C (rampa de 10 °C min⁻¹) con H₂ puro (30 m Lmin⁻¹) durante 1 hora. Los experimentos fueron realizados entre 500 y 800°C utilizando un flujo de lecho fijo to-

tal de 50 mL min⁻¹ y relaciones en volumen de CH₄/CO₂/Ar=5/5/40 (WHSV=30Lg⁻¹h⁻¹) operando a presión atmosférica. Los gases de salida fueron analizados con dos cromatógrafos en línea. En el primer cromatógrafo se separaron H₂, CH₄ y CO utilizando un tamiz molecular 5Å y en el segundo CH₄ y CO₂ utilizando una columna Hayesep R [2-3].

Los ensayos a régimen isotérmico se realizaron utilizando 50 mg del sólido. El reactor se alimentó con una mezcla que contenía CH₄/CO₂=18/22 (WHSV=48Lg⁻¹h⁻¹) sin gas diluyente. En este caso, los gases de salida fueron analizados con un espectrómetro de masas Thermoionix conectado en línea equipado con un inyector automático [4].

Resultados y discusión

Los análisis elementales señalan que las relaciones molares de todos los sólidos presentan valores muy similares a los nominales (tabla 1); las ligeras diferencias pueden relacionarse directamente con el error experimental de la técnica. Dichos resultados sugieren que no existe lixiviación de metales bajo las condiciones empleadas en la síntesis. Por su parte, la incorporación del Ce se confirmó con el análisis químico, estableciendo valores entre 1,48 y 1,80% que indican porcentajes de incorporación entre el 49 y el 60% independientes de la relación molar Mg/Ni. Se ha reportado, que la eficiencia de incorporación del Ce mediante este método es baja debido a una inclusión límite en el espacio exterior de las láminas de la hidrotalcita [4].

Tabla 1 Caracterización de los catalizadores

Sólido	Mg/Ni	Ce (%)	<i>c</i> (nm) ¹	Pérdida de peso (%)	Red. (%) ²	<i>D Ni</i> ⁰ (nm) ³	CO ₂ ads. (μmolg ⁻¹) (±10)	coque (g (g _{cat}) ⁻¹ h ⁻¹)X10 ³
MgNi2	1,95	1,48	2,25	34,34	98	9	129	0,0420
MgNi4	4,25	1,75	2,27	42,42	70	10	170	0,0435
MgNi6	6,47	1,80	2,29	42,85	32	10	205	0,0380
MgNi10	10,10	1,60	2,32	44,27	12	8	270	0,0150

¹Parámetro cristalográfico *c* de la hidrotalcita reconstruida

²Grado de reducción del catalizador determinada luego de la pre-reducción a 700 °C (1 h/H₂ puro)

³Tamaño de cristalito metálico determinado por DRX mediante el método de Scherrer

Los perfiles de DRX indican que las hidrotalcitas reconstruidas tienen la estructura carbonatada 3R típica de hidrotalcitas obtenidas por métodos acuosos, sugiriendo la formación de soluciones sólidas independiente del contenido de Ni en el sólido, lo cual se explica por la alta miscibilidad de dicho metal en la fase brucita (figura 1A) [4-9]. Luego de la calcinación se confirmó la formación de óxidos mixtos tipo periclase sin segregación de metales en fase espinela (figura 1B).

La reconstrucción del óxido mixto fue dependiente de la relación Mg/Ni facilitándose con el incremento del contenido de Mg. En el caso del

sólido *MgNi2* se observó la reconstrucción parcial del óxido mixto evidenciada por la presencia de reflexiones remanentes de la fase periclase [4]. Por su parte, los parámetros cristalográficos *c* (tabla 1) de las hidrotalcitas reconstruidas confirmaron que el Ce no fue incorporado en el espacio intelaminar de la hidrotalcita formada puesto que son iguales a los reportados para la fase carbonatada de este material [4-9]. Esto sugiere que la incorporación de dicho metal fue llevada a cabo en el espacio exterior de las láminas, lo cual está de acuerdo con resultados reportados previamente [4].

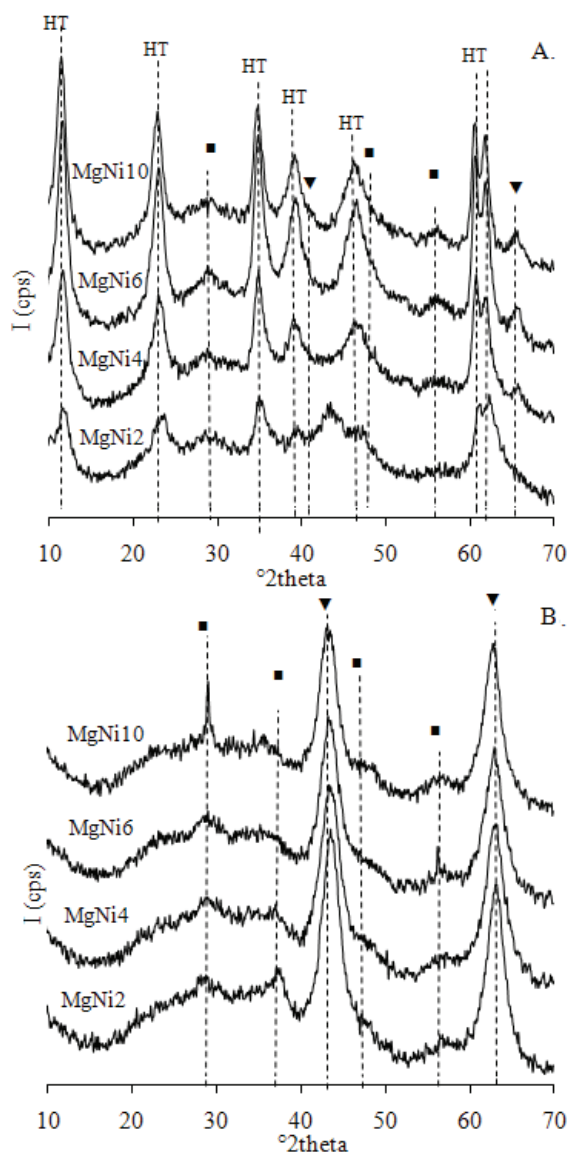


Figura 1 DRX. A. Hidrotalcitas y B. Óxidos mixtos. HT (Hidrotalcita), ▼ Periclase, ■ CeO_2 (fluorita)

Los análisis de TGA evidenciaron dos eventos en la descomposición térmica de las hidrotalcitas. El primero de ellos ocurrió por debajo de los 200°C registrándose una pérdida de peso entre el 12 y 17%, correspondiente a la pérdida de dióxido de carbono y agua fisisorbidos. El segundo evento térmico ocurrió entre 300 y 400°C y se atribuyó a la deshidroxilación de la estructura laminar y a la descomposición de los aniones interlaminares y del complejo $[\text{Ce}(\text{EDTA})]^-$ [7].

Los sólidos que presentan la mayor cantidad de Mg, registran mayores pérdidas de peso total (tabla 1) debido a su mayor capacidad de carbonatación e hidratación lo cual guarda relación con la facilidad de reconstrucción del óxido mixto observada por DRX e indicó que el Mg es el metal que direcciona el proceso.

En la figura 2 se presentan los perfiles TPR- H_2 de los óxidos mixtos. Los materiales presentaron un solo pico visible de reducción a altas temperaturas (850°C) que fue asignado a la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 presente en la solución sólida $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (periclase) lo cual confiere alta estabilidad química y térmica al material [4]. En las temperaturas de reducción no se observan prácticamente variaciones respecto a la relación molar Mg/Ni, lo cual indica que el tipo de especies que reducen a 850°C son aquellas que hacen parte de la solución sólida en alto grado de dilución en la fase brucítica. Cuando la relación molar Mg/Ni es menor, se observa una mayor asimetría del pico hacia menores temperaturas indicando una mayor cantidad de especies de menor interacción química con la superficie cuya formación se favorece con altos contenidos de Ni.

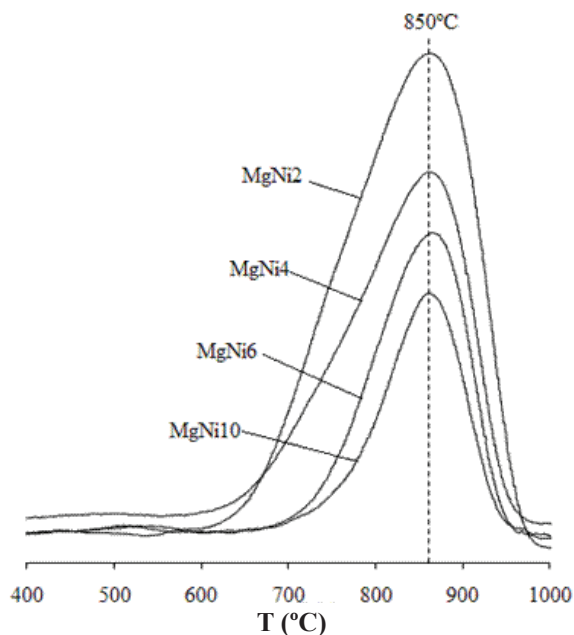


Figura 2 TPR- H_2 de los óxidos mixtos

En función de lo discutido y debido a que las temperaturas de reducción de los óxidos son altas, es factible que la reducción de los catalizadores sea parcial luego del pretratamiento para la reacción catalítica, el cual se realiza a 700°C. Los resultados presentados en la tabla 1 evidenciaron que la reducción de los catalizadores es parcial para todos los sólidos bajo las condiciones de reacción, lo cual indica que solo parte del níquel reducible total del material será activo en la reacción. Los grados de reducción de los catalizadores disminuyeron considerablemente cuando el contenido de Mg se incrementa debido al aumento en las interacciones Ni-superficie. Hu [10] sugirió que para que se lleve a cabo la reducción de un metal en una solución sólida deben existir especies de NiO rodeadas por NiO; si solamente existen especies de NiO rodeadas por MgO, la reducción termodinámicamente no puede ocurrir. Este último caso es altamente factible cuando la relación molar Mg/Ni es mayor y explica claramente los resultados en los grados de reducción obtenidos.

Los tamaños de partícula de Ni⁰ luego de la reducción (700°C/1h/H₂ puro) fueron determinados mediante DRX (método de Scherrer) obteniéndose valores entre 8 y 10 nm independientes de la relación molar Mg/Ni. Los resultados son comparables a sistemas similares basados en hidrotalcitas y muy inferiores a otros sistemas catalíticos reportados en la literatura lo cual indica que los materiales obtenidos son excelentes precursores de la fase activa con alta dispersión [11-15]. Hu y Ruckenstein [1] han demostrado que las soluciones sólidas se convierten en dosificadores de nano-partículas de Ni⁰ puesto que a medida que ocurre la reducción, las especies metálicas migran gradualmente hacia la superficie formando cristalitas de pequeños tamaños.

Los análisis TPD-CO₂ indican que los óxidos mixtos poseen características básicas fuertes y que la basicidad total se incrementa con el aumento en la cantidad de Mg (tabla 1). Se ha reportado que el Ce en estos materiales actúa como un promotor de la basicidad del Mg debido a su acción redox a través de las vacancias de oxígeno [2-5]. La alta basicidad de los materiales representa un aspecto

muy importante en estos sólidos puesto que los materiales básicos pueden disminuir la tendencia en la formación de coque durante el reformado de metano con CO₂; un sitio básico facilita la adsorción de la molécula de CO₂ y la gasificación de las especies de carbono formadas, lo cual se traduce en una disminución neta de la formación de coque durante la reacción.

En la figura 3 se ilustra la actividad y selectividad catalítica de los sólidos en función de la temperatura con una carga volumétrica de CH₄/CO₂/Ar=5/5/40 (WHSV=30Lg⁻¹h⁻¹). Los catalizadores presentan tendencias similares que llevan a una conversión total de CH₄ a 800 °C y una conversión del 95% de CO₂. Debido a que la reducción del catalizador es parcial durante el pre-tratamiento, es probable que parte del CH₄ se consuma en incrementar la reducción de especies de Ni²⁺ provocando la formación de coque, lo cual fue demostrado por TPO (tabla 1) y permite explicar las diferencias en las conversiones obtenidas. Lo anterior se correlaciona con las selectividades hacia CO las cuales alcanzaron solo el 90 % a 800 °C.

Las actividades y selectividades (figuras 3A, 3B y 3C) indican un incremento en función del incremento de la relación molar Mg/Ni, lo cual está en correlación con el incremento en el grado de reducción del catalizador. Sin embargo, los resultados demostraron que no son necesarias grandes cantidades de Ni para alcanzar altas conversiones a altas temperaturas bajo las condiciones de reacción empleadas.

Las relaciones molares H₂/CO presentan valores entre 1 y 1,1 a temperaturas entre 650 y 800 °C los cuales son muy cercanos al valor estequiométrico. No obstante por debajo de 650 °C, los catalizadores *NiMg2* y *NiMg4* presentaron relaciones altas que sugieren la formación de un exceso de H₂ mientras que en los catalizadores *MgNi6* y *MgNi10* se obtuvo un exceso de CO. El alto contenido de Ni puede favorecer la reacción de descomposición de CH₄ en donde se forman especies de coque e H₂, mientras que, con bajos contenidos de Ni en donde la basicidad es predominante se puede favorecer la adsorción y conversión del CO₂ para formar CO [2-3].

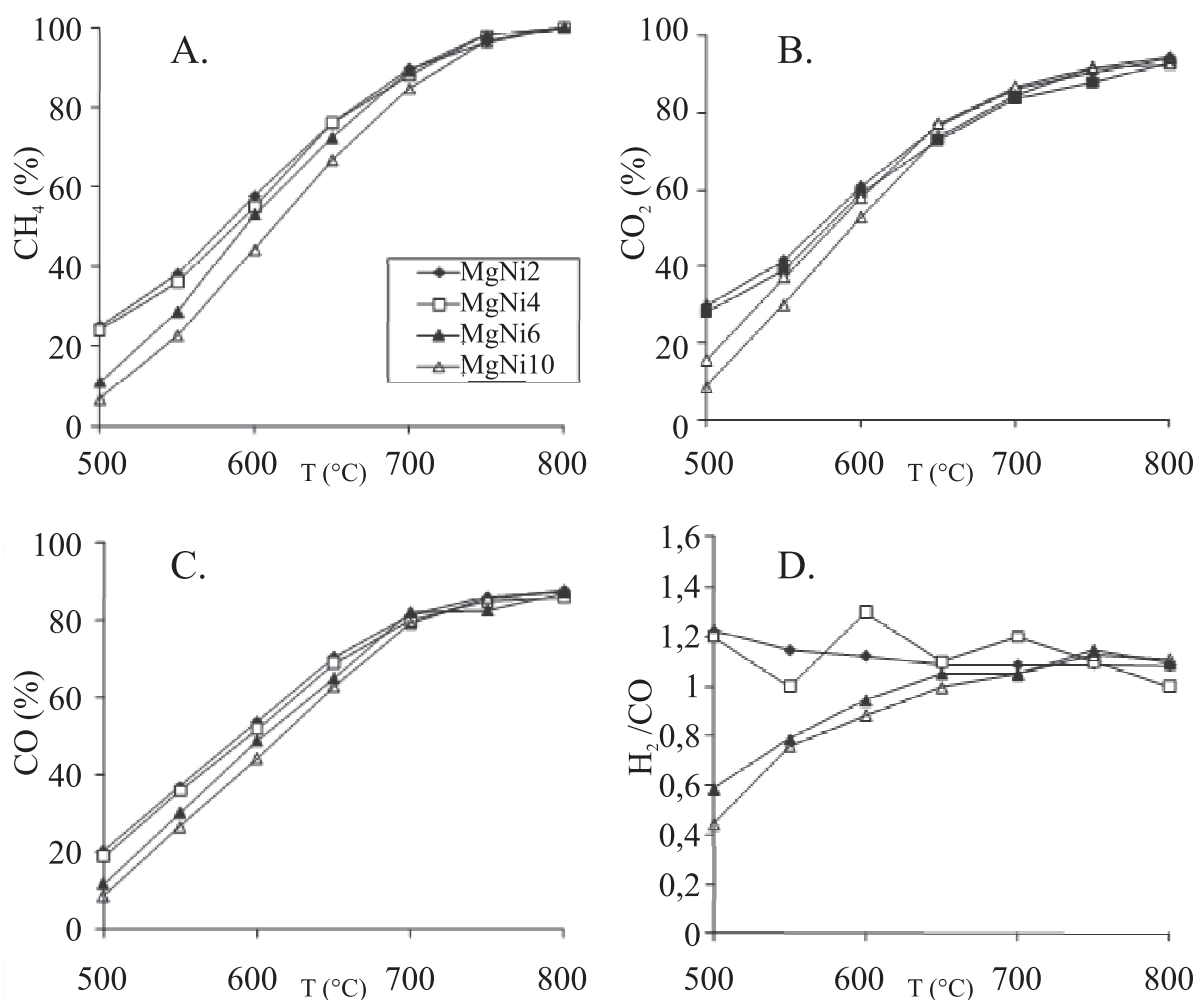


Figura 3 Ensayos catalíticos en función de la temperaturas con una mezcla volumétrica de CO₂/CH₄/Ar=5/5/40 (WHSV=30Lg⁻¹h⁻¹). A. Conversión de CH₄, B. Conversión de CO₂, C. Rendimiento hacia CO y D. Relación H₂/CO

Las cantidades de coque formadas durante la reacción y cuantificadas por TPO (tabla 1) se correlacionan con los resultados discutidos ya que se observan mayores formaciones de coque en el caso de los sólidos con mayor contenido de Ni. Adicionalmente, se observó que la formación de coque es menor cuando la basicidad de los sólidos se incrementa. No obstante, los niveles de formación de coque obtenidos, incluso para el sólido *NiMg*2, son considerablemente bajos en comparación con otro tipo de sistemas catalíticos [2-3, 11-15].

La figura 4 registra los resultados de los ensayos catalíticos empleando una carga volumétrica

de CH₄/CO₂=18/22, lo que implica una mezcla de reacción enriquecida en CO₂. Los ensayos se realizaron teniendo en cuenta la reacción inversa de Boudouard con la cual se considera que la formación de residuos carbonosos puede evitarse enriqueciendo la mezcla de reacción con CO₂. Adicionalmente, los experimentos fueron realizados en ausencia de gas diluyente lo cual representa un beneficio al considerar la reacción a nivel industrial y establece condiciones drásticas de operación [1].

Las actividades catalíticas para los sólidos con relaciones molares Mg/Ni 2 y 4 son altas (entre el 75 y 92 % en promedio) evidenciando la excelente

eficiencia de este sistema aún en condiciones severas de reacción (figura 4A). Las conversiones de CH₄ fueron más altas que las de CO₂ para estos ensayos lo que puede ser explicado por la formación de hidrocarburos ligeros (observados cualitativamente) y por el exceso de CO₂. Las diferencias entre los dos materiales con bajos contenidos de Mg no son considerables, siendo ligeramente superior la conversión de CH₄ para el sólido *MgNi2* y la de CO₂ para el sólido *MgNi4*.

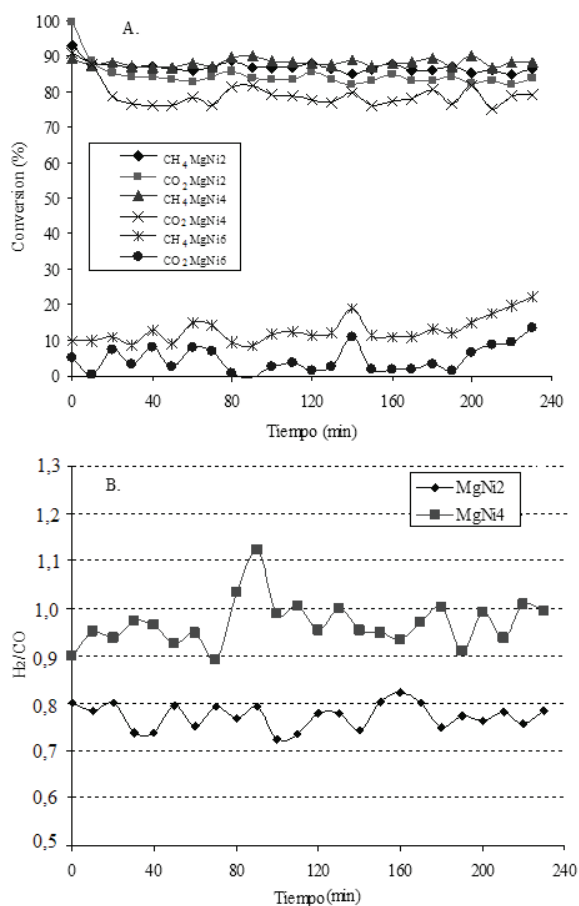


Figura 4 Ensayos catalíticos a 700°C con una mezcla volumétrica de CO₂/CH₄=22/18 (WHSV=48Lg⁻¹h⁻¹). A. Conversiones y B. Selectividad

Bajo estas condiciones de reacción y a diferencia de los ensayos catalíticos en función de la temperatura, el sólido *MgNi6* presentó conversiones bajas cercanas e inferiores al 10 % mientras que el sólido *MgNi10* no presentó

actividad. Lo anterior señala que pese a la alta basicidad y a los bajos tamaños de partícula de Ni⁰ obtenidos en los sólidos con altos contenidos de Mg, la cantidad de sitios activos formada en el material no es suficiente para lograr altas conversiones cuando se opera bajo condiciones severas de reacción. Esto indica que las soluciones sólidas altamente diluidas proporcionan muy pocos sitios activos los cuales presentan muy baja eficiencia a velocidades espaciales altas.

Los resultados de las relaciones molares H₂/CO (figura 4B) no fueron considerablemente modificados debido al exceso de CO₂ en la mezcla de reactivos y señalan valores entre 0,8 y 1,2 los cuales son adecuados para aplicaciones posteriores como el proceso Fischer-Tropsch [1].

Por otro lado, los análisis de TGA que se realizaron a los catalizadores después de la reacción determinaron que no hubo formación de coque durante dichos experimentos lo cual puede ser explicado en función de la basicidad de los óxidos y la formación de nanopartículas de Ni⁰ de gran estabilidad (tabla 1). En su conjunto, los resultados demuestran claramente la gran potencialidad de los catalizadores con relaciones molares Mg/Ni en el rango entre 2 y 4 en relación con posibles trabajos de escalado.

Conclusiones

Se obtuvieron catalizadores Ni-Ce/Mg-Al por el método de reconstrucción con el complejo [Ce(EDTA)]⁻ empleando relaciones molares Mg/Ni variables. El aumento en el contenido de Mg favorece el proceso de reconstrucción del óxido mixto, incrementa la basicidad de los materiales y disminuye los grados de reducibilidad de los materiales. Los óxidos mixtos con relaciones molares Mg/Ni=2 y 4 son excelentes precursores de catalizadores para el reformado de metano con CO₂ operando bajo condiciones severas de reacción con formación de coque nula o muy baja y con relaciones H₂/CO cercanas a 1. La actividad, selectividad y formación de coque de los catalizadores se relaciona con la reducibilidad

de los sólidos bajo las condiciones de reacción y con las características básicas del material.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos código Hermes 7330 y 9887 financiados por la DIB-Universidad Nacional de Colombia. C. E. Daza agradece a COLCIENCIAS por su beca doctoral.

Referencias

1. Y. H. Hu, E. Ruckenstein. "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming". *Adv. Catal.* Vol. 48 2004. pp. 297-345.
2. C. E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno, R. Molina. "Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay". *Appl. Catal. A.* Vol. 364. 2009. pp. 65-74.
3. C. E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno, R. Molina. "Stability of Ni-Ce catalysts supported over Al-PVA mineral clay in dry reforming of methane". *Energy Fuels.* Vol. 23. 2009. pp. 3497-3509.
4. C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragon, S. Moreno, R. Molina. "High stability of Ce-promoted Ni-Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites for dry reforming of methane". *Fuel.* Vol. 89. 2010. pp. 592-603.
5. C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondragon, S. Moreno, R. Molina. "CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides". *Catal. Today.* Vol. 133-135. 2008. pp 357-365.
6. A. Tsyganok, P. J. E. Harlick, A. Sayari. "Non-oxidative conversion of ethane to ethylene over transition metals supported on Mg-Al mixed oxide: Preliminary screening of catalytic activity and coking ability". *Catal. Comm.* Vol. 8. 2007. pp 850-854.
7. A. Tsyganok, A. Sayari. "Incorporation of transition metals into Mg-Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator". *J. Solid State Chem.* Vol. 179. 2006. pp. 1830-1841.
8. A. I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Hayakawa. "Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts". *Catal. Comm.* Vol. 4. 2003. pp. 493-498.
9. A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa. "Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides". *J. Catal.* Vol. 213. 2003. pp. 191-203.
10. Y. H. Hu. "Solid-solution catalysts for CO₂ reforming of methane". *Catal. Today.* Vol. 148. 2009. pp. 206-211.
11. B. Levin, H. Zhu, M. Beland, N. Cicek, B. Holbein. "Potential for hydrogen and methane production from biomass residues in Canada". *Bioresource Tech.* Vol. 98. 2007. pp. 654-660.
12. E. Ruckenstein, H. Wang. "Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/ γ -Al₂O₃ Catalysts". *J. Catal.* Vol. 205. 2002. pp. 289-293.
13. G. Sierra, F. Mondragón, J. Barrault, J. Tatibouët, C. Batiot Dupeyrat. "CO₂ reforming of CH₄ over La-Ni based perovskite precursors". *Appl. Catal. A.* Vol. 311. 2006. pp. 164-171.
14. G. Sierra, C. Batiot Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragón. "Dry reforming of methane over LaNi_{1-y}B_yO_{3±δ} (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor". *Appl. Catal. A.* Vol. 334. 2008. pp. 251-258.
15. X. Cai, X. Dong, W. Lin. "Effect of CeO₂ on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for autothermal reforming of methane". *J. Natural Gas Chem.* Vol. 17. 2008. pp. 98-102.