

Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con CO₂.

Synthesis of mixed oxides of Co, Ni and Cu on MgO by the combustion method with urea and study in the dry reforming reaction of methane with CO₂

Lugo, Claudio* ; García, Edder; Rondón, Jairo; Melendez, Hildemaro; Pérez, Patricia y Del Castillo, Héctor
Laboratorio de Cinética y Catálisis. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. ULA
Mérida, 5101, Venezuela
*claudiolugo@ula.ve

Recibido: 03-09-2009

Revisado: 23-03-2010

Resumen

Se sintetizaron varias series de catalizadores (óxidos mixtos) a partir de metales de transición de Co, Ni y Cu soportados sobre MgO; La preparación se realizó utilizando el método de combustión con urea; Los resultados obtenidos revelan diámetros de partículas que varían entre 5 y 31 nm. Se emplearon diferentes técnicas para caracterizar dichos sólidos, la dispersión de energía de rayos X (EDX), la fisisorción de N₂ por el método BET, la difracción de rayos X (DRX), la reducción a temperatura programada (TPR-H₂) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). En la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ la serie de catalizadores con el mayor porcentaje de conversión fue la de Co-Ni/MgO. La adición de Cu inhibe la actividad del metano.

Palabras clave: Nanopartículas, óxidos mixtos, MgO, reformado seco, gas de síntesis.

Abstract

Several series of catalysts (mixed oxides) were synthesized from transition metals Co, Ni and Cu supported on MgO. The preparation was carried out using an urea combustion method; the results obtained show a particle size range between 5 and 31 nm. The solids were characterized using energy dispersive X-ray (EDX), N₂ physisorption (BET method), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR-H₂) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. In the CO₂ reforming of CH₄ reaction the highest conversion was obtained for the catalysts formed by the binary system Co-Ni/MgO. The addition of Cu inhibits the catalytic reactions of CH₄.

Key words: Nanoparticles, oxides mixed, MgO, dry reforming, synthesis gas.

1 Introducción

Las nanopartículas son un tipo de estructuras que han existido desde hace mucho tiempo, no sólo de forma natural, sino también fabricadas, una de las primeras evidencias surge en el siglo IV donde A. Roman fabricó vasos de vidrio conteniendo pigmentos a nanoescala (Poole, y col., 2003).

El método más utilizado para la síntesis de estas nanopartículas es la reducción de metales en solución, en pre-

sencia de agentes estabilizantes (Marie-Christine y col., 2004). Subsiguientemente, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a aglomerados cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos.

Algunos autores prepararon nanocristales de MgO y NiO/MgO basados en la técnica del precursor de citrato modificado (Chen y col., 2004); los resultados mostraron polvos con altas áreas superficiales de aproximadamente

230 m²/g y un tamaño de partícula controlado desde 5 a 20 nm. Otros autores (Cannas C. y col., 2004) sintetizaron nanocompuestos de ferrita-silica a través del método de síntesis de autocombustión Sol-Gel; sus mediciones revelaron nanocompuestos en los cuales las pequeñas nanopartículas esféricas (tamaños entre 3,5 y 5,0 nm para γ -Fe₂O₃ y Co-Fe₂O₄ respectivamente) estaban homogéneamente dispersas sobre la matriz de silica mesoporosa. S. González-Cortés y col., estudiaron el método de combustión de la matriz de urea para la síntesis de alúmina soportada con óxidos mixtos basados en Molibdeno; es un nuevo y simple camino para preparar alúmina soportada con buen ordenamiento y buena dispersión de los óxidos mixtos. Este método es el más barato, simple y rápido de realizar para la preparación de nanopartículas.

Es importante lograr la disminución de emisiones de sustancias tóxicas, generalmente gases al ambiente, que provocan el efecto invernadero y la lluvia ácida (Kammer y col., 2001).

Los gases que poseen el aporte más significativo en el cambio climático global como consecuencia del efecto invernadero son el dióxido de carbono (CO₂) y el metano (CH₄), por lo que, es de gran interés la remoción y transformación de dichos gases.

El reformado catalítico de gas natural es el método más extendido globalmente, y existen variantes como el reformado con vapor, que emplea vapor de agua como agente oxidante en lugar de CO₂. Dada la estequiometría de cada una de las reacciones el reformado seco produce un gas de síntesis más rico en CO, que es más apropiado para su implementación en síntesis de compuestos químicos. Sin embargo, en el reformado seco la desactivación del catalizador por medio de la deposición de carbono, es más pronunciada dada la menor relación H/C de la alimentación (Edwards y col., 1995).

2 Parte experimental

2.1 Método combustión con urea, MCU

La síntesis descrita por S. González-Cortés y col. se realiza mediante una impregnación de las sales de los nitratos de los diferentes metales de transición, con urea en agua y se controla la solución a pH ~ 7 con NH₄OH. Se agita y calcina a 500 °C en una mufla.

2.2 Técnicas de caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar los sólidos sintetizados. El EDX y el SEM se realizaron en un microscopio Hitachi S2500 acoplado con espectrómetro Kevex modelo Delta-3. La DRX usa un difractómetro de polvo marca Philips modelo PW-1250. Los datos se toman con radiación CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). La adsorción de N₂, en un aparato Micromeritics modelo ASAP 2010. Las muestras se desgasifican a 300 °C en vacío de 10⁻³ torr. El TPR-H₂, se

realizó utilizando un equipo micromeritics TPD/TPR 2900 (con una velocidad de calentamiento de 10° C/min, y un flujo de H₂ de 30 ml/min).

2.3 Procedimiento experimental (Rx. catalítica)

Se colocaron 30 mg de catalizador (diluido inicialmente en γ -Al₂O₃) dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y se procedió a realizar el pre-tratamiento del sólido pasando hidrogeno a razón de 30 ml/min a 700 °C durante 15 minutos (la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min).

Posteriormente se dejó pasar la mezcla de reacción con un flujo total de 120 ml/min a través del lecho catalítico (60 CH₄ / 60 CO₂). La mezcla de reacción está compuesta por CH₄ y CO₂ balanceados en el flujo total. El catalizador fue sometido a una rampa de calentamiento hasta llegar a una temperatura fija de reacción (675 °C), donde permaneció unas cuatro (4) horas.

3 Resultados y discusión

3.1 Análisis EDX

Se prepararon tres (3) series sobre MgO, cada serie de cinco (5) catalizadores variando la proporción de los metales presentes (tablas 1.a y 1.b).

Tabla 1.a. Sólidos sintetizados: Método MCU (series 1 y 2)

Sólido	Serie 1. CoO-CuO/MgO U			Serie 2. CoO-NiO/MgO U		
	Co (%)	Cu (%)	Mg (%)	Co (%)	Ni (%)	Mg (%)
1	0	52	48	0	55	45
2	19	36	45	16	36	48
3	28	27	45	28	27	45
4	37	17	46	37	17	46
5	52	0	48	52	0	48

Tabla 1.b. Sólidos sintetizados: Método MCU (serie 3)

Sólido	Serie 3. NiO-CuO/MgO U		
	Ni (%)	Cu (%)	Mg (%)
1	0	52	48
2	17	37	46
3	28	26	46
4	39	16	45
5	55	0	45

Los contenidos de metal de cada uno de los catalizadores se determinaron por esta técnica, EDX. Todas las relaciones experimentales calculadas, tienen valores bastante cercanos a los valores de las relaciones teóricas, tomando en cuenta el error asociado a la manipulación y la instrumentación.

3.2 Área superficial; método BET

Las isotermas de las tres (3) series presentan la forma tipo II, correspondiente a sólidos no porosos o que contie-

nen poros muy grandes (macroporos). A presiones parciales superiores a 0,2 se distingue una histéresis, debido a la presencia de mesoporosidad.

La forma de la histéresis es del tipo H3 correspondien-

tes a sólidos consistiendo de agregados o aglomerados de partículas formando ranuras tipo poros, uniformes o no en su tamaño y/o forma (Hernández, 2001).

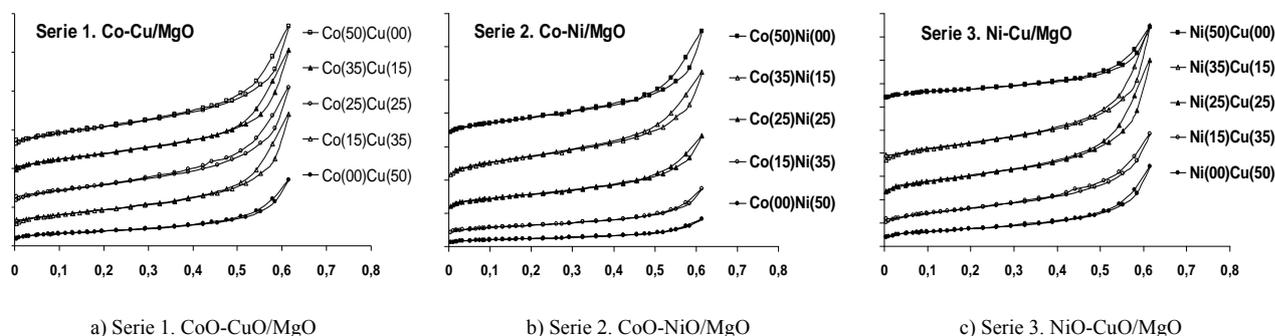


Fig. 1. Isotermas de adsorción de los óxidos mixtos

En la tabla 2 se observa que las series 1 (Co-Cu) y 2 (Co-Ni) presentan los valores más grandes de las áreas superficiales BET.

Tabla 2. Áreas BET: Métodos MCU

Sólido	S-1. MCU CoCu/MgO	S-2. MCU CoNi/MgO	S-3. MCU Ni-Cu/MgO
1	13,24	8,05	13,24
2	24,15	13,40	19,26
3	26,96	25,26	24,42
4	31,79	44,25	26,14
5	30,38	30,38	8,05

3.3 Difracción de rayos X, DRX

La Fig.2.a muestra los patrones de difracción para los sólidos de la serie 1 CoO-CuO/MgO, los cuales muestran la presencia de dos (2) fases cristalinas, la primera fase perteneciente al óxido de cobre y cobalto, CuCo_2O_4 , de estructura cúbica tipo espinela (●), que aparece en lugar de una estructura tipo perovskita debido a que al prepararse el óxido de cobalto (II) CoO, y calcinar a temperaturas superiores a los 400 °C en atmósfera de oxígeno se obtiene el óxido Co_3O_4 . Este óxido constituye una espinela normal que contiene iones Co^{2+} en intersticios tetraédricos y los iones Co^{3+} , diamagnéticos, en intersticios octaédricos (Bradford y col., 1999). La segunda fase observada corresponde al soporte MgO (□).

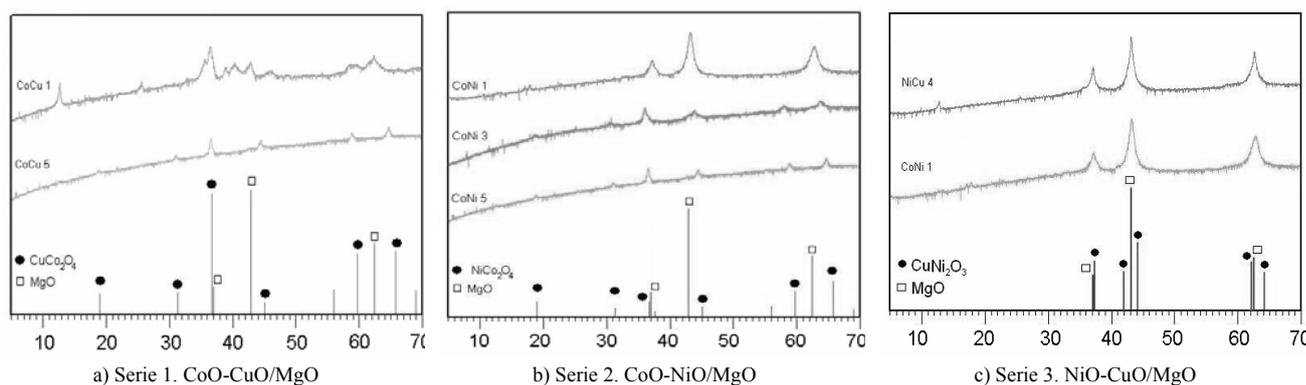


Fig. 2. DRX de los óxidos sintetizados

La Fig. 2.b muestra los difractogramas para los sólidos de la serie 2 CoO-NiO/MgO, quienes presentan dos (2) fases, una perteneciente al óxido de níquel y cobalto, NiCo_2O_4 , de estructura cúbica tipo espinela (●), la presencia de

la espinela en lugar de la perovskita, se describe detalladamente en la serie anterior (serie 1). La segunda fase observada es referente al soporte MgO (□).

La Fig. 2.c muestra los sólidos de la serie 3 NiO-

CuO/MgO, los cuales muestran dos (2) fases cristalinas, una debido al óxido de níquel y cobre, CuNi_2O_3 , de estructura ortorrómbica tipo perovskita (\bullet), y una segunda fase relacionada al soporte de magnesita (\square).

En la tabla 3 se observa un menor diámetro de partícula para los catalizadores de la serie 2 CoNi/MgO; posiblemente las elevadas temperaturas desarrolladas durante la combustión de la urea generan una rápida condensación de esta fase evitando la aglomeración de las partículas en el soporte MgO.

Tabla 3. Tamaño de partícula (nm) para las 3 series de sólidos

Sólido	S-1. Co-Cu/MgO	S-2. Co-Ni/MgO	S-3. Ni-Cu/MgO
1	17,38	4,99	17,38
2	8,38	6,14	30,63
3	15,49	2,94	26,53
4	13,25	5,99	12,20
5	24,29	24,29	4,99

3.4 Reducción temperatura programada, TPR-H₂

3.4.1 Serie 1, CoO-CuO/MgO

En la Fig. 3, se observa que a medida que disminuye la cantidad de Cu va apareciendo el pico de cobalto que estaba solapado inicialmente por este pico del cobre, junto con un hombro que se asigna a un Co con diferente estado de oxidación.

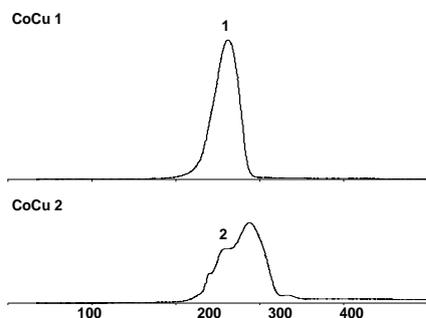


Fig. 3. TPR-H₂ de la serie 1, calcinados 500 °C

Esta técnica de temperatura programada de reducción (TPR-H₂) no permite diferenciar entre las especies de óxido de cobalto (tabla 4) que pudiesen estar presentes en el sólido luego de la calcinación a 500 °C; ambas especies, CoO y Co₃O₄, muestran picos de reducción en la misma región (~350 °C) y con intensidades similares.

Tabla 4. Picos de reducción de la serie 1

Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$	200 – 300	Mark M. y col., 1996
2	$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	250 – 350	Solymsi F. y col., 1991

El soporte, MgO presenta una reducción a temperaturas por encima de los 1000 °C y no es visible en este estudio.

3.4.2 Serie 2, CoO-NiO/MgO

En la Fig. 4 se muestra que a medida que aumenta la cantidad de níquel en el catalizador disminuye la temperatura de reducción del cobalto, donde la interacción con el Ni parece facilitar su reducción (Mark y col., 1996).

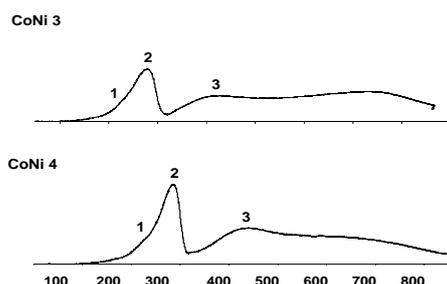


Fig. 4. TPR-H₂ de la serie 2, calcinados a 500 °C

Una banda ancha cercana a los 500 °C está relacionada con la reducción de compuestos de Ni²⁺ estables (ver tabla 5), formados durante la calcinación (NiO-MgO) y la reducción de pequeñas partículas de Ni presentes en las muestras (Horiuchi y col., 1996).

Tabla 5. Picos de reducción de la serie 2

Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$	200 – 300	Solymsi F. y col., 1991
2	$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	250 – 350	Solymsi F. y col., 1991
3	NiO - MgO	400 - 600	Osaki T. y col., 1997

3.4.3 Serie 3, NiO-CuO/MgO

La Fig. 5 muestra los TPR-H₂ de la serie 3, en ellos se observa que mientras desaparece el pico de Cu va mostrándose el pico de níquel que al inicio se encontraba solapado por el de cobre.

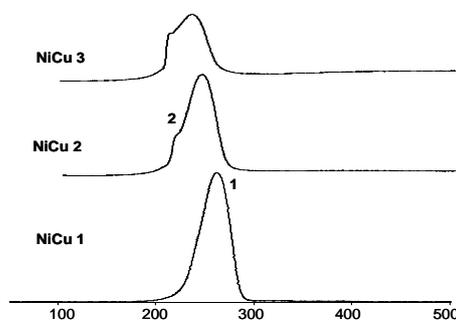


Fig. 5. TPR-H₂ de la serie 3, calcinados a 500 °C

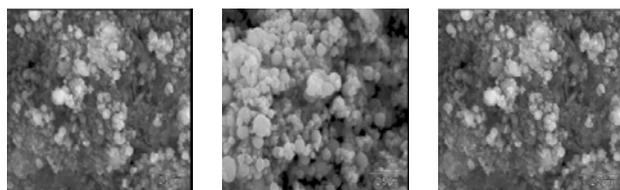
El soporte presenta una reducción a temperaturas por encima de los 1000 °C y no es visible en este estudio (tabla 6).

Tabla 6. Picos de reducción de la serie 3

Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	Cu ²⁺ → Cu ⁰	200 – 300	Mark M. y col., 1996
2	Ni ²⁺ → Ni ⁰	200 – 300	Solyosi F. y col., 1991

3.5 Microscopia electrónica de barrido, SEM

Las imágenes MEB de todas las series sintetizadas se muestran en la Fig. 6, se observa la presencia de agregados esponjosos y porosos, además de la presencia de pequeñas partículas que favorecen la formación de estos agregados; esto se debe a la rápida y muy enérgica formación de gases durante el proceso de combustión, facilitando la formación de poros en el sólido (Bradford y col., 1996).



Co(00)-Cu(50) U-1 Serie 1, Co-Cu/MgO
 Co(00)-Ni(50) U-1 Serie 2, Co-Ni/MgO
 Ni(00)-Cu(50) U-1 Serie 3, Ni-Cu/MgO

Fig. 6. Micrografías MEB, Urea

3.6 Pruebas catalíticas

Para estos análisis se utilizó el cromatógrafo de gases AGILENT 6890 “Valve System” dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empaquetada PORAPAK Q, apropiadamente calibrado para este análisis. La temperatura de reacción se fijó en 675 °C para todas las muestras.

Estos resultados demuestran que las mejores condiciones para estudiar la cinética de la reacción son masas mayores a 0,030 g y flujo mayor a 60 ml/g*h, resultados similares a los reportados en la bibliografía para la reacción de reformado seco de metano (Laosiripojana y col., 2005).

Para determinar cuales son las velocidades espaciales donde la reacción se puede estudiar bajo un régimen cinético se realizaron una serie de reacciones con el catalizador NiO/MgO, a una temperatura constante de 675 °C y se vario la velocidad espacial. Se determino la conversión en el estado estacionario comprendido entre 60-180 minutos de reacción; los resultados se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones reales del análisis

Masa del catalizador (g)	Flujo T. (ml/min)	Temp. (°C)	Rango VE (ml/g*h)*10 ³
≥ 0.030	≥ 60	675-750	120-240

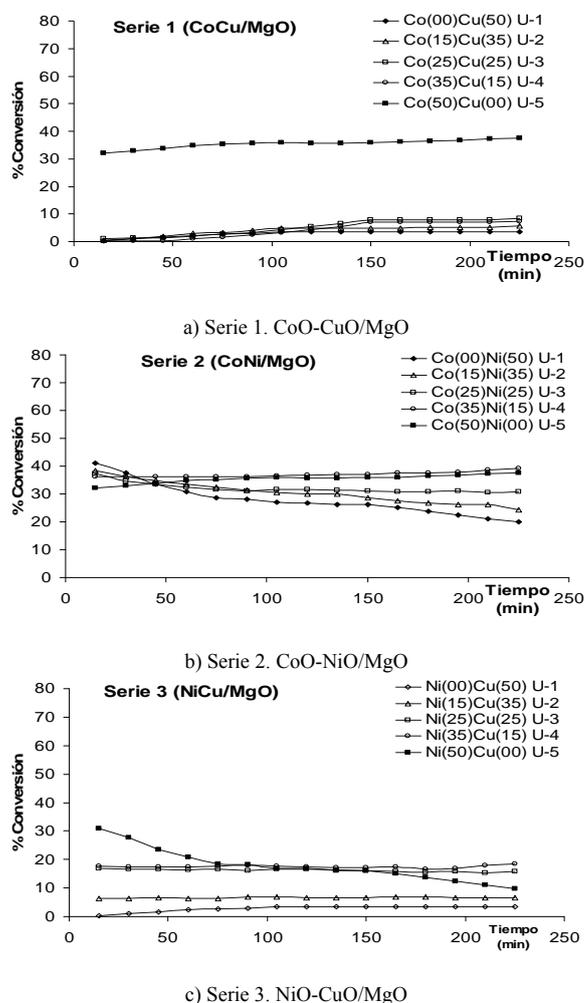


Fig. 7. Conversión CH₄ de las tres (3) series preparadas

3.6.1 Conversión de metano, CH₄

En la serie 1 sólo el catalizador en ausencia de cobre [Co(50)Cu(00)] presentó conversiones mayores al 30 % a gas de síntesis (Fig. 7). Se observa que la incorporación del cobre en los catalizadores inhibe la conversión de metano a gas de síntesis, debido a que dicho metal no es un activante del CH₄ por debajo de los 800 °C (Bychkov y col., 2001), ya que el cobre al tener todos sus orbitales *d* llenos y no poder enlazarse con un e⁻ del enlace C—H del hidrocarburo, evitaría el craqueo del metano y por consiguiente el primer paso del mecanismo de la reacción (Huheey y col. 1997).

Otros estudios describen que la activación del metano

ocurre por migración de los átomos de oxígeno absorbidos sobre las interfases del soporte, favoreciendo la disociación del metano hacia CO disminuyendo la formación de carbono (Ferreira y col., 1997; Ferreira y col., 2000).

Para la serie 2 se obtienen valores entre 20 – 40 % para la conversión de metano a gas de síntesis, donde varios de los catalizadores mantienen dicha conversión constante en el transcurso del tiempo. Se observa también que la incorporación del cobalto mejora dicha conversión, debido a la formación de carbono que no desactiva el catalizador, con deposición en forma de cabellos o filamentos, que no tapan los sitios activos metálicos, manteniéndose la conversión del hidrocarburo (Liu y col., 2002).

La serie 3 muestra valores que varían entre el 30 – 17 % para aquellos catalizadores ricos en níquel, mientras que la adición de cobre inhibe los sitios activos del sólido, provocando una disminución en la conversión de CH₄ a gas de síntesis (Huheey y col., 1997; Ferreira y col., 1997; Liu y col., 2002). El níquel en este caso es el activante del metano, aun cuando tiende a la formación de coque (Osaka y col., 1995).

3.6.2 Conversión de dióxido de carbono, CO₂

En la serie 1 (Fig. 8), se repite el mismo comportamiento que para la conversión de metano, sólo el catalizador en ausencia de cobre [Co(50)Cu(00)] presentó conversiones mayores al 30 % a gas de síntesis. El cobalto está relacionado con un aumento en la formación de carbono (coque) depositado en los sitios activos (Osaka, y col., 1995), generando adicionalmente reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde el CO₂ reacciona con el H₂ formado, para producir CO y vapor de agua (Peters, 1988).

La serie 2 [CoO-NiO/MgO] se observan valores más elevados para el CO₂ en comparación con la conversión de CH₄, esto se debe al consumo adicional de parte del CO₂ en reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (Lang 1888).

En la serie 3 [NiO-CuO/MgO] sólo aquel catalizador con abundante níquel presentó actividad, mientras que a medida que se incorpora el cobre, disminuye la conversión de CO₂.

3.6.3 Relación H₂/CO

La relación molar H₂/CO para los catalizadores preparados por el método MCU muestra valores por debajo de 1, esto se debe principalmente a la reacción inversa de desplazamiento de agua, que provoca un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H₂/CO final del gas de síntesis, correspondiente a la estequiometría de la reacción de reformado seco (Lang, 1888).

En la tabla 8 se observa que los catalizadores con níquel incorporado en su estructura, presentan valores semejantes con los valores reportados en la literatura (García, 2009), incluso cuando el catalizador es bimetalico Co-Ni se observan las velocidades más altas. El resto de los catalizadores varían su velocidad de reacción con la incorporación de un metal, Co.

Tabla 8. Velocidades de reacción, *r*, para las series estudiadas

Sólido	VELOCIDAD DE REACCIÓN, <i>r</i>		
	Serie 1. Co/Cu	Serie 2. Co/Ni	Serie 3. Ni/Cu
1	2,42e-05	2,01e-04	2,42e-05
2	3,32e-05	2,24e-04	4,95e-05
3	2,93e-05	2,33e-04	1,21e-04
4	3,98e-05	2,74e-04	1,29e-04
5	2,66e-04	2,66e-04	1,26e-04

4 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de óxidos mixtos sobre un soporte de magnesita, las cuales presentan relaciones estequiométricas cercanas a las calculadas. En dichos sólidos, el Co provoca un cambio en la estructura, dirigiéndolo hacia una tipo espinela en lugar de la perovskita deseada, debido a

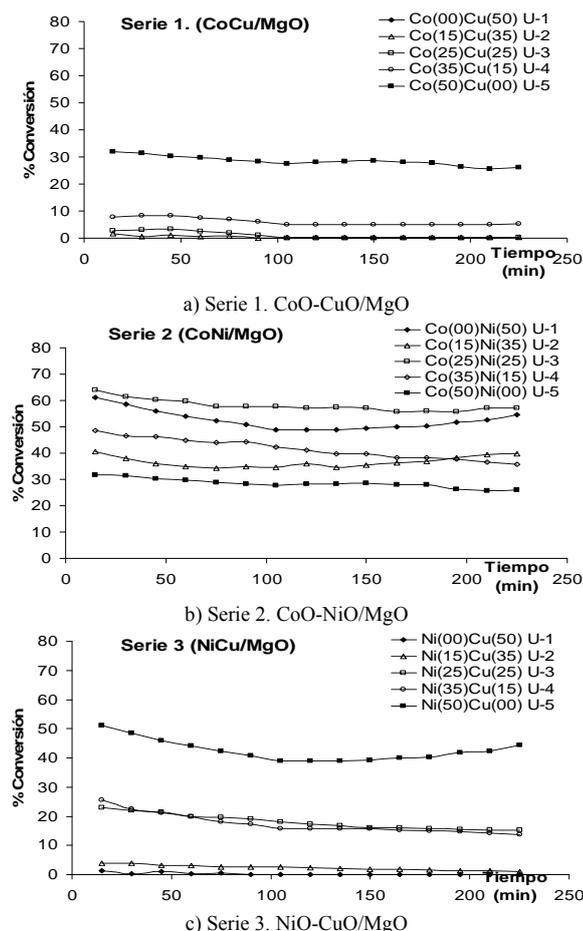


Fig. 8. Conversión CO₂ de las tres (3) series preparadas

la temperatura de calcinación. Un estimado del tamaño de la partícula, que se encuentra en el orden de los nanómetros, varía entre 3 – 31 nm. La reacción de reformado de CH₄ con CO₂ tuvo el mayor porcentaje de conversión, sin desactivación, usando un catalizador de Co-Ni sobre MgO. La adición de Cu en los catalizadores, inhibe la actividad del CH₄ en el reformado seco a gas de síntesis.

Referencias

- Bradford MC y Vannice MA, 1996, "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 142, pp. 97-122.
- Bradford MC y Vannice MA, 1999, "The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄", *Catalysis Today*, Vol. 50, issue 1, pp. 87-96.
- Bychkov V, Yu, Korchak VN, Krylov OV, Morozova OS and Khomenko TI, 2001, "Formation of the Ni-CrOx/MgO and Ni/MgO Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane", *Kinetics and Catalysis*, Vol. 42, No. 4, pp. 561 – 573.
- Cannas C, Musinu A, Peddis D, y Piccaluga G, 2004, "New Synthesis of ferrite silica nanocompositi by a sol-gel auto-combustion" *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 6, pp. 223-232.
- Chen L, Sun X., Liu Y., Li Y., 2004, "Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites"; *Applied Catalysis A: General*, Vol. 265, pp. 123-128.
- Edwards JH, y Maitra A M, 1995, "The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications", *Fuel Processing Technology*, Vol. 42, pp. 269-289.
- Ferreira AP, Rodriguez RI and Guerrero RA, 1997, "Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts", *Applied Catalysis A. General*, Vol. 148, issue 2, pp. 343-356.
- Ferreira AP, Fernández GM, Guerrero RA, Rodríguez RI, 2000, "Evaluation of the Role of the Metal-Support Interfacial Centers in the Dry Reforming of Methane on Alumina-Supported Rhodium Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 190, issue 2, pp. 296-308.
- García E, 2009, "Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO", Tesis Magistral, ULA; Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida, pp. 57-60.
- González-Cortés S, Xiao TC, Lin TW, Green Malcolm LH, 2006, "Influence of double promotion on HDS catalysts prepared by urea-matrix combustion synthesis" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 302, pp. 264-273.
- Hernández JC, 2001, "Efecto de la Selectividad de Forma en la Transformación de los Cresoles"; Tesis Magistral; ULA; Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida, Venezuela, pp. 40-46.
- Horiuchi T, Sakuma K, Fukui T, Kubo Y, Osaki T, Mori T, 1996, "Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 144, pp. 111-120.
- Huheey J, Keiter E, 1997, *Química Inorgánica*, cuarta edición, Harla México, pp. 423-440.
- Kammer K, Skou EM, Christensen H, and Turek T, 2001, "Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity", *Journal of Catalysis*; Vol. 199, pp. 132-140.
- Lang J, 1888, *Zeitschr. Physical and Chemical*, Vol. 2, pp. 161-171.
- Laosiripojana N, Assabumrungrat S; 2005, "Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria", *Applied Catalysis B: Environmental*; Vol. 60, pp. 107-116.
- Liu Y, Xu Z, Cheng T, Zhou G, 2002, "Studies on Carbon Deposition on Hexaaluminate LaNiAl₁₁O₁₉ Catalysts during CO₂ Reforming of Methane", *Kinetics and Catalysis*; Vol. 43, N° 4, pp. 522-527.
- Marie-Christine D, Didier A, 2004, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology" *Chemical Reviews*, Vol. 104, pp. 293-346.
- Mark MF, and Maier WF, 1996, "CO₂ Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 164, issue 1, pp. 122-130.
- Osaki T, Horiuchi T, Suzuki K and Mori T, 1997, "Catalyst performance of MoS₂ and WS₂ for the CO₂-reforming of CH₄ Suppression of carbon deposition" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 155, issue 2, pp. 229-238.
- Osaki T, Masuda H, Horiuchi T, Mori T, 1995, "Highly hydrogen-deficient hydrocarbon species for the CO₂-reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalyst", *Catalysis Letter*, Vol. 34, pp. 59-63.
- Peters JA, 1988, ARL Technical Report 88-008, the Pennsylvania State University.
- Poole C, Owens F; 2003, "Introduction to Nanotechnology"; A Wiley-Interscience Publications, pp. 1-7.
- Solymosi F, Kutsan GY and Erdohelyi A, 1991, "Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals"; *Catalysis Letter*, Vol. 11, pp. 149-156.

