

## GUIDE FOR AUTHORS

The file must be a Word document, its length must be doc or docx. The file may not weigh more than 2 Megabytes.

Manuscripts could be written either in English or in Spanish.

Title, Abstract and Tables and Figure captions should be written both in English and Spanish.

The length for each manuscript should be between 5 and 10 pages (Times New Roman 11, spacing 1.5).

Figures and tables should be embedded at an appropriate place in the text. The inclusion of a large number of figures is encouraged.

All publications cited in the text should be presented in a numerical list at the end of the paper. Use the following examples for guidance:

### Journal Article

[1] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fluidized bed reactor. Int J Hydrogen Energy 2010; 35(18):9801-9809.

### Chapter in edited book

[2] Moliner R, Lázaro MJ, Suelves I, Palacios JM, Pinilla JL, Echegoyen Y. Low-CO<sub>2</sub> production of hydrogen by decarbonization of natural gas: State of the art and main challenges. In: Nathan David and Theo Michel Eds. Natural Gas Research Progress. Nova Science Publishers, Inc. 2008 p. 289-338.

### Papers in published proceedings

[3] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni and Ni-Cu based catalysts. ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints 2005; 50(2): p. 468-469

### Thesis

[4] Pinilla JL. Descomposición catalítica de gas natural para la producción de hidrógeno y carbono. Universidad de Zaragoza, Tesis Doctoral 2008.

### Patent

[5] Suelves I, Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Patente española P200900879, 2009.

Following there is a template of a paper following these instructions

**New developments in catalytic decomposition of methane to produce CO<sub>2</sub>-free  
hydrogen and advanced carbon materials**

**Nuevos avances en la Descomposición Catalítica de Metano para la producción de  
hidrógeno libre de CO<sub>2</sub> y materiales de carbono avanzados**

**J. L. Pinilla\*<sup>1,2</sup>, M.J. Lázaro<sup>1</sup>, I.Suelves<sup>1</sup>, R. Moliner<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4. 50018 Zaragoza, España*

<sup>2</sup> *Dept of Chem. Engineering, South Kensington Campus, Imperial College. London SW72AZ*

*\*Corresponding author: jlpinilla@icb.csic.es*

**Abstract**

Catalytic decomposition of methane produces in a single step a mixture of hydrogen and methane, which can be directly used as fuel in internal combustion engines [2] or used to produce hydrogen to be fed to a fuel cell [3]. In addition, carbon is captured as a solid product with a high commercial value. The Fuel Conversion Research Group of ICB-CSIC has been working for several years on CDM covering different aspects of the process like the development of high efficiency and long active life catalysts, the optimisation of the operation parameters, the development of a suitable technology allowing its scaling-up and the search for an application of the carbon material. In this work some of the latest results on these topics are presented.

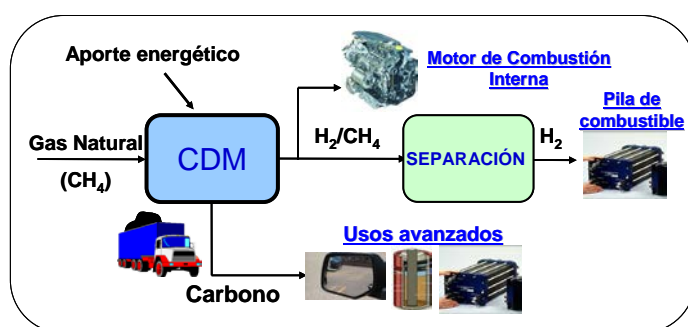
**Resumen**

La descomposición catalítica de metano produce en una única etapa una mezcla de hidrógeno y metano, que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna o bien separar el hidrogeno para su alimentación en una pila de combustible. Además, el carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial. El Grupo de Conversión de Combustibles del ICB-CSIC ha estado trabajando durante varios años en el estudio de esta reacción cubriendo diferentes aspectos del proceso como el desarrollo de catalizadores de alta eficiencia y larga vida útil, la optimización de los parámetros de funcionamiento y el desarrollo de una tecnología adecuada para el escalado del proceso junto con la búsqueda de una aplicación para el material carbonoso obtenido. En este trabajo se muestran algunos de los resultados más recientes obtenidos.

**1. Introducción**

La Descomposición Catalítica de Metano (DCM) ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) es una alternativa muy interesante al reformado de metano con vapor de agua ( $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ) para la

producción de  $H_2$  libre de  $CO_2$  [1]. La DCM produce en una única etapa una mezcla de hidrógeno y metano, que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna [2] o bien separar el  $H_2$  para su alimentación en una pila de combustible [3]. Además, el carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial. La DCM requiere todavía de un importante desarrollo científico y tecnológico, relacionado con un mayor conocimiento de los mecanismos de la reacción involucrada. Esto permitirá optimizar tanto el diseño del catalizador como los parámetros de operación, de modo que sea posible obtener productos con las mejores propiedades posibles, tanto para la mezcla gaseosa como para el carbono generado.



**Figura 1.** Esquema de la DCM

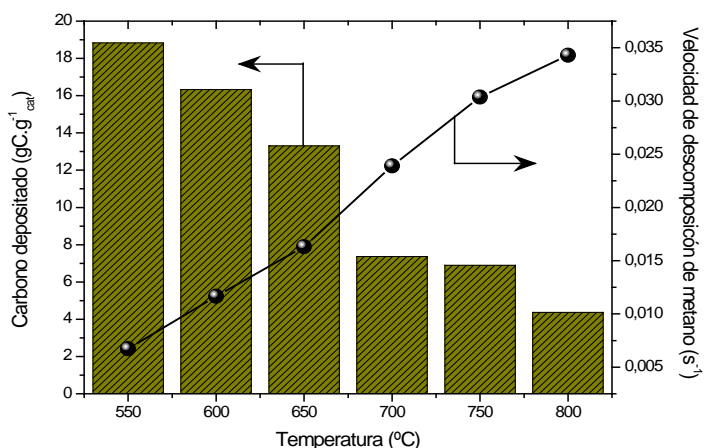
**Figure 1.** CDM schematic diagram

Las líneas de trabajo que se desarrollaron en la Tesis Doctoral premiada con el premio “Jóvenes Investigadores Doctores” GEC 2010 fueron tratadas anteriormente en el nº 11 (Marzo 2009) del boletín del GEC. Por ello, en este artículo nos centramos en las líneas de investigación desarrolladas en el seno del Grupo de Investigación de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (CSIC) como continuación de dicha Tesis Doctoral. Una de las líneas de investigación que se abordan en este trabajo es el desarrollo de catalizadores de alta temperatura basados en hierro, que permiten obtener mayores concentraciones de hidrógeno en los gases de salida en comparación con los catalizadores basados en Ni, además de obtener el material carbonoso en forma de nanotubos. En lo que se refiere al escalado del proceso, se ha diseñado una nueva instalación experimental basada en un reactor de lecho rotatorio, además del diseño de un instalación basada en un reactor de lecho fluidizado que permite alimentar catalizador y retirar el material carbonoso generado de forma continua. Por otro lado, se ha estudiado la utilización del material carbonoso nanoestructurado obtenido en la preparación de nanocomposites para aplicaciones en los sectores de energía y transporte.

## **2. Desarrollo de catalizadores de alta temperatura basados en hierro**

La reacción de descomposición de metano ocurre a temperaturas superiores a 1300°C, aunque con una cinética muy lenta; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores. Los catalizadores tradicionalmente usados para esta reacción se basan en metales de transición del grupo VIII, tales como Ni, Fe y Co [4]. Entre ellos, los catalizadores basados en Ni son los que más ampliamente se han estudiado, debido a su alta actividad, su estabilidad y su precio. Además, estos catalizadores permiten alcanzar unos rendimientos a carbono compuesto principalmente por nanofibras (NFC) muy elevados, de hasta 500 g·g<sup>-1</sup><sub>cat</sub> [5].

Sin embargo, las condiciones de operación, principalmente la temperatura, determinan las prestaciones de estos catalizadores [6,7]. En la Figura 2 se muestra la dependencia de la cantidad de carbono depositado, expresado como gramos de carbono depositado por gramo de catalizador (izq.) y la velocidad de descomposición de metano (drcha.), en función de la temperatura de operación para un catalizador NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (composición molar 78:6:16), preparado por el método de fusión. Estos datos se han extraído de experimentos realizados en termobalanza –operando en modo reactor diferencial- con una alimentación de metano puro.



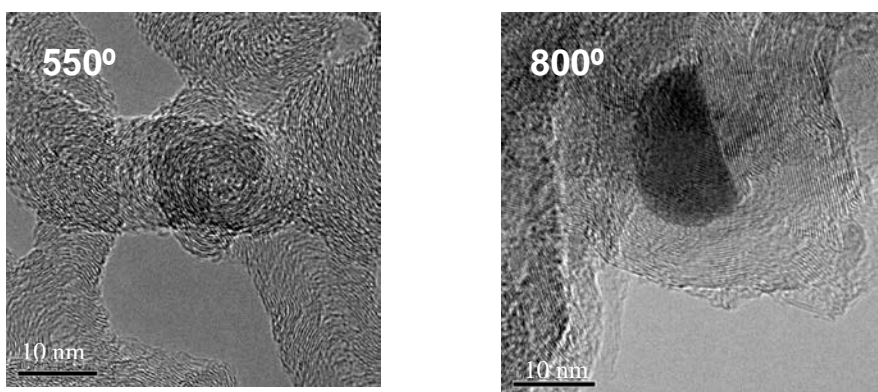
**Figura 2.** Cantidad de carbono depositado (izq.) y velocidad de reacción de descomposición de metano (drcha.) en función de la temperatura de operación.

**Figure 2.** Deposited carbon (left.) and methane decomposition rate (right) as a function of temperature.

Se observa cómo la velocidad de reacción aumenta de forma prácticamente lineal con el incremento de la temperatura, mientras que la cantidad de carbono depositado hasta la desactivación presenta la tendencia contraria, es decir, la cantidad de carbono depositada es mayor al trabajar a menores temperaturas. El estudio del carbono depositado a bajas y altas temperaturas demostró que tanto la microestructura como el grado de orden estructural dependen principalmente de la temperatura de operación: la formación de carbono filamentos, con bajo orden estructural y gran número de defectos estructurales, se ve favorecida a

temperaturas moderadas. Por el contrario, la operación a altas temperaturas conlleva a la formación de recubrimientos uniformes no deseados con un carácter altamente grafitico que encapsulan las partículas de Ni, provocando la desactivación del catalizador y explicando así los bajos rendimientos a carbono obtenidos a altas temperaturas. Concretamente, se ha observado que estos catalizadores se desactivan rápidamente cuando se trabaja a temperaturas superiores a 650°C. En la Figura 3 se muestran dos micrografías obtenidas mediante TEM del carbono depositado a baja temperatura (550°C) y a alta temperatura (800°C) donde se puede observar claramente las diferentes estructuras carbonosas formadas en función de la temperatura de operación. Este hecho está íntimamente relacionado con el mecanismo de descomposición de metano y posterior formación de carbono, explicado en mayor detalle en nº 11 de este Boletín.

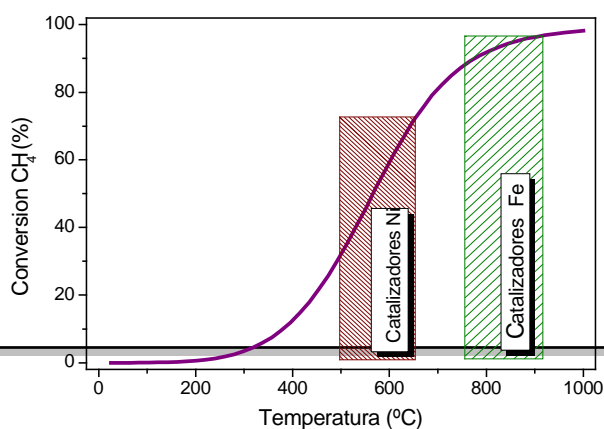
Es necesario encontrar una solución de compromiso para los catalizadores basados en Ni y que sea posible obtener altos rendimientos a carbono en forma de nanofibras con cinéticas lo más altas posibles, siendo las temperaturas óptimas de operación en el rango de 600-650°C aunque el uso de estas temperaturas tiene desventajas desde el punto de vista termodinámico.



**Figura 3.** Micrografías TEM del carbono depositado sobre el catalizador NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a distintas temperaturas.

**Figure 3.** TEM micrographs of the carbon deposited over a NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at different temperatures.

En la Figura 4 se muestra la curva de conversión para el equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano en función de la temperatura, en la que se puede observar cómo las temperaturas a las que los catalizadores de níquel muestran su comportamiento óptimo, las conversiones máximas que se pueden alcanzar vienen limitadas por el equilibrio termodinámico.

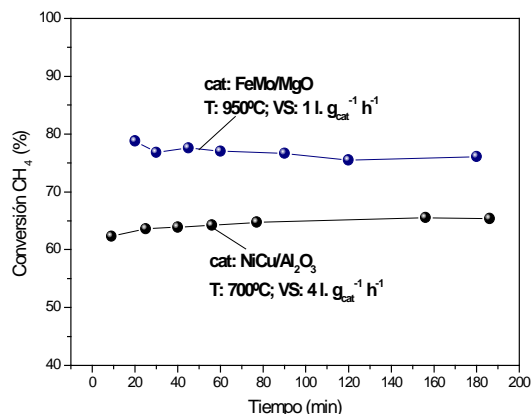


**Figura 4.** Curva de equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano.

**Figure 4.** Thermodynamic equilibrium curve of the methane decomposition reaction.

Se pone pues en evidencia la necesidad de desarrollar catalizadores capaces de operar a mayores temperaturas, produciendo simultáneamente hidrogeno y material carbonoso nanoestructurado.

Estudios recientes han mostrado que los catalizadores de hierro son capaces de mantener su actividad a temperaturas superiores a 700°C promoviendo la formación de nanofilamentos de carbono [9], lo que permitiría obtener mayores conversiones en comparación con los catalizadores de Ni debido al desplazamiento positivo en el equilibrio termodinámico. Teniendo en cuenta estas consideraciones termodinámicas, se han sintetizado distintos catalizadores basados en hierro, usando distintos soportes (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) optimizandose la relación fase activa/promotor textural. Se determinó un óptimo para una relación Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50:50, mientras que para los catalizadores Fe/MgO la relación óptima se obtuvo en el rango 50:50 a 70:30. Los catalizadores preparados con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor textural presentan una mayor capacidad para acumular carbono en comparación con los catalizadores preparados con MgO (7,5 frente a 3,3 g.g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>) además de una mayor velocidad de reacción de descomposición de metano. Además, se estudió el efecto de la adición dopantes. La adición de Mo mejoró ostensiblemente la capacidad de acumulación de carbono y la velocidad de reacción en el caso de los catalizadores que utilizan MgO como promotor textural, determinando la carga óptima de Mo en un 7,5% en peso, con acumulaciones de carbono de 11g.g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>. El método de preparación y la composición de estos catalizadores ha sido objeto de una solicitud de patente [10]. En la Figura 5 se muestra un ejemplo de la mejora en la conversión de metano utilizando catalizadores de hierro optimizados FeMo/MgO, en comparación con el catalizador NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

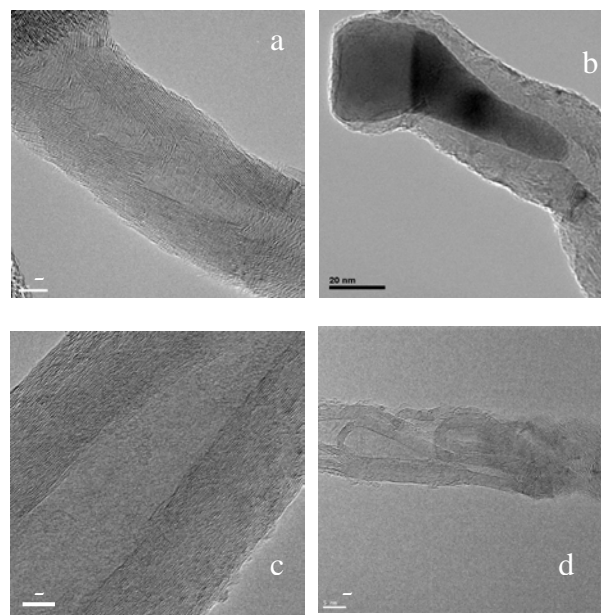


**Figura 5.** Comparación de la conversión de metano obtenida con un catalizador basado en Fe y un catalizador de Ni.

**Figure 5.** Comparison of methane conversion for a Fe-based catalyst and a Ni-based one.

En dicha figura se puede observar claramente las mayores conversiones alcanzadas con los catalizadores de Fe debido a la mayor temperatura de operación a la que es posible trabajar. No obstante, los catalizadores de Ni muestran una mayor actividad frente a la DCM, lo que se pone de manifiesto por la menor velocidad espacial necesaria para alcanzar conversiones cercanas al límite termodinámico cuando se usan catalizadores basados en hierro.

Es interesante destacar cómo la microestructura de los filamentos carbonosos formados mediante descomposición de metano varía también en función del catalizador usado (Figura 6).



**Figura 6.** Distintas estructuras carbonosas formadas con los catalizadores de Ni (a, b) y Fe (c,d)

**Figure 6.** Different carbon morphologies obtained using Ni (a, b) and Fe (c,d) catalysts

Utilizando catalizadores de níquel se obtiene lo que se denomina nanofibras tipo *fishbone*, caracterizadas porque los planos grafíticos tienen un cierto grado de inclinación con respecto al eje de la fibra. Sin embargo, con catalizadores basados en hierro se obtienen estructuras conocidas como nanotubos de carbono, caracterizadas por la disposición paralela de los planos grafíticos con respecto al eje, además de otras estructuras carbonosas denominadas nanofibras tipo cadena (*chain-like*).

### 3. Nuevas configuraciones de reactores para el proceso de DCM

En la última década han aumentado los esfuerzos de investigación relativos al estudio de los reactores de lecho fluidizado para la DCM. El uso de esta tecnología fácilmente escalable ha demostrado ser idónea para esta aplicación debido a que solventan los problemas típicos asociados a la operación en reactores de lecho fijo, en los que la gran cantidad de carbono acumulado provoca la aglomeración del lecho de partículas. A este respecto, nuestro grupo de investigación ha diseñado y construido una instalación consistente en un reactor de lecho

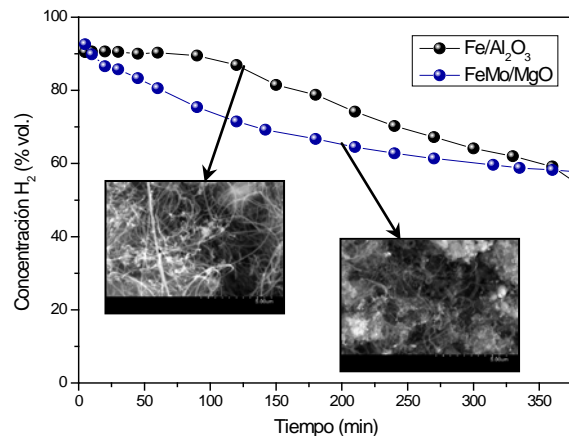
fluidizado (RLF) que es capaz de alcanzar producciones del orden de  $\text{m}^3/\text{día}$  de  $\text{H}_2$  y cientos de gramo/día de material carbonos estructurado [11,12], con propiedades análogas a las obtenidas en una instalación en lecho fijo [13]. El siguiente paso en el desarrollo de esta tecnología ha consistido en el diseño y construcción de una instalación que permita operar en modo continuo, de tal manera que sea posible la descarga del material carbonoso a medida que transcurre la reacción, a la vez que se añade catalizador fresco. Esto permitirá simular las condiciones en las que esta tecnología podría llevarse a cabo a nivel industrial. Además, dicha planta permitirá desarrollar los modelos necesarios para definir las dimensiones del reactor a mayor escala, así como estudiar los problemas inherentes asociados a esta configuración de reactor, estableciendo las condiciones óptimas de operación. Sin embargo, el reactor de lecho fluidizado también presenta una serie de inconvenientes, relacionados principalmente con la producción del material carbonoso nanoestructurado: así, durante la operación se produce una gran variación en la densidad del lecho de partículas, se puede producir la separación del soporte catalítico y la ruptura del material carbonoso. La selección de las condiciones de fluidización sea un aspecto fundamental para controlar tanto la calidad del producto como asegurar la estabilidad del lecho.

Por todo ello, se ha propuesto una configuración novedosa para la DCM basada en un reactor de lecho rotatorio (RLR) [14]. Los tambores rotarios tienen una amplia utilización en la industria química como hornos, mezcladores, secadores y reactores. El RLR combina todas las ventajas del lecho fluidizado y de los hornos rotatorios proporcionando una atmósfera controlada y al mismo tiempo, la agitación de las partículas sólidas. La rotación del reactor asegura un buen grado de mezclado así como la no aglomeración del lecho de partículas. En la Figura 5 se muestra una imagen de la instalación del reactor de lecho rotatorio, que consiste en un reactor cilíndrico horizontal que gira alrededor de su eje central, calentado por un horno eléctrico. El diámetro y la longitud del reactor es de 0,065 y 0,80 m, respectivamente. Los detalles de esta instalación pueden encontrarse en [14].

Dicha instalación se validó mediante una serie de experimentos con un catalizador  $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ampliamente estudiado con anterioridad en la instalación de lecho fluidizado [11-13]. Los resultados obtenidos demostraron que la operación en el RLR en las mismas condiciones de operación permite alcanzar concentraciones de  $\text{H}_2$  más elevadas en comparación con un experimento realizado en el RLF en idénticas condiciones, proporcionando un comportamiento catalítico más estable [14]. Además, se observó una distribución más homogénea en cuanto a tamaño y diámetros de la nanofibras de carbono obtenidas. En la Figura 7 se muestra el comportamiento de los catalizadores de hierro optimizados, descritos en el apartado anterior, en experimentos de larga duración llevados a cabo en la instalación RLR a  $800^\circ\text{C}$ . Se observa una concentración de  $\text{H}_2$  en los gases de salida muy elevada, próxima al 90% vol., que corresponde



con una conversión de metano de 81%, seguida de una ligera desactivación. Así, tras 350 minutos de reacción, la concentración de H<sub>2</sub> obtenida con ambos catalizadores toma valores próximos al 60% vol. Además, el análisis SEM del carbono depositado confirmó la presencia mayoritaria de estructuras filamentosas.



**Figura 7.** Concentración de H<sub>2</sub> en los gases de salida del RLR co los catalizadores basados en Fe (Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50:50; FeMo/MgO 50:45:5) e imágenes SEM obtenidas tras los experimentos. Velocidad espacial: 1,5 l.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. T: 800°C

**Figure 7.** Concentration of H<sub>2</sub> in the gases exiting the rotary reactor using Fe-based catalysts (Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50:50; FeMo/MgO 50:45:5) and SEM micrographs obtained after the runs. Space velocity: 1, 5 l.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. T: 800°C

#### 4. Aplicaciones del material nanoestructurado obtenido mediante DCM: materiales compuestos poliméricos

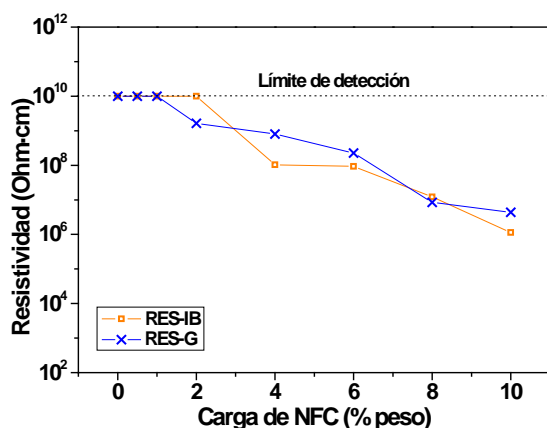
Las nanofibras de carbono obtenidas mediante DCM tienen una estructura cristalina turboestrática, lo que les confiere unas propiedades muy interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica de los materiales es un factor determinante. El precio de venta del carbono generado y por tanto su posible introducción en el mercado, marcarán la viabilidad económica de la de producción de H<sub>2</sub>, por lo que el estudio de posibles aplicaciones para las NFCs producidas es fundamental.

Por ello, las nanofibras de carbono obtenidas en el proceso de DCM se han utilizado para la preparación de materiales compuestos poliméricos con elevada conductividad eléctrica, que puedan ser utilizados como materiales estructurales y funcionales en diferentes industrias (aeronáutica, automoción, electrónica), absorbiendo importantes cantidades de carbono.

En la preparación de los materiales compuestos se han utilizado dos resinas epoxis comerciales de diferente viscosidad. Triepox LM de Gairesa (en adelante RES-G) con una viscosidad de 200 mPa•s, y Epoxiber 20 de Ibérica de Industrias Químicas (en adelante RES-IB) con 900-1350 mPa•s de viscosidad. Los materiales compuestos se procesaron añadiendo cargas de 0,5 a 10%

en peso de NFC sintetizadas usando el catalizador NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La dispersión de las NFC en la matriz epoxi se llevó a cabo manualmente durante 1 minuto y otros 30 posteriores en baño de ultrasonidos. Tras añadir el endurecedor, la mezcla se mantuvo en el baño de ultrasonidos 15 minutos. Los materiales se procesaron en pastillas de 17 mm de diámetro y 3 mm de espesor, aplicando un barniz de plata conductor en ambas caras para obtener contacto eléctrico en toda la superficie de la pastilla y determinar su resistencia eléctrica.

La Figura 8 muestra la resistividad eléctrica de las 2 series de materiales poliméricos preparadas. En algunos casos, no fue posible determinar la resistividad debido a limitaciones del propio aparato de medida. Se han alcanzado resistividades del orden de 10<sup>6</sup> Ω·cm con ambas resinas, y a pesar de que el contenido en NFC es alto (10%), los datos son muy prometedores dado que se trata de un material carbonoso sin ningún tipo de tratamiento previo. Además con estos valores de resistividad se puede evitar la descarga electrostática y desarrollar el pintado electrostático. A medida que el contenido en NFC aumenta, la resistividad disminuye sin producirse grandes saltos y sin llegar a estabilizarse, lo que parece indicar que sería posible reducir todavía más la resistividad de los nuevos materiales con contenidos de NFC superiores.



**Figura 8.** Resistividad eléctrica de los materiales compuestos procesados con dos resinas epoxi.

**Figure 8.** Electrical resistivity of the composites prepared with both epoxy resins.

En las imágenes SEM de los materiales compuestos, se observa la existencia tanto de NFC aisladas como formando conglomerados, impregnadas dentro de la matriz epoxi y al parecer, sin producirse el contacto directo entre ellos, lo que explicaría la tendencia en la resistividad eléctrica de las muestras, en las que no se produce un salto claro tras una carga umbral de NFC, tal y como describe la teoría de percolación.

## 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2008-06516). Las imágenes HRTEM mostradas en las Figuras 6c y 6d fueron realizadas por Ana

Beatriz García (INCAR-CSIC) en el Laboratoire de Réactivité de Surface de la Universidad Pierre et Marie Curie (Paris) gracias a la financiación del Programa de Movilidad de Científicos Españoles del CSIC (ref. PR2009-0195). Mi agradecimiento a R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro y R. Utrilla del ICB-CSIC, y a J.M. Palacios del ICP-CSIC, por su colaboración que ha hecho posible la realización de este trabajo.

## 6. Bibliografía

- [1] Muradov N. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO<sub>2</sub> emission. *Int. J. Hydrogen Energy*, 3, 211-215, 1993.
- [2] Lázaro MJ, Pinilla JL, Utrilla R, Suelves I, Moliner R, Moreno F, Muñoz M. H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures produced by carbon-catalyzed methane decomposition as fuel for internal combustion engines. *Energy & Fuels* 2010;24:3340-3345
- [3] Muradov N, Veziroglu TN. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *Int J Hydrogen Energy* 2005; 30: 225-237.
- [4] Abbas HF, Wan Daud WMA. Hydrogen production by methane decomposition: A review *Int J Hydrogen Energy* 2010;35: 1160-1190.
- [5] Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Chuvilin AL, Ushakov VA. Carbon capacious Ni-Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for high-temperature methane decomposition. *Appl Cat A: General* 2003; 247: 51-63.
- [6] Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Effect of the reaction conditions in hydrogen production and in the characteristics of the carbon nanofibers generated by methane decomposition using a NiCuAl catalyst. *J Power Sources* 2009; 192:35-42.
- [7] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction *Appl Catalysis A: General* 2009; 363: 199-207.
- [8] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. 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* 2008; 33: 2515-2524.
- [9] Ermakova MA, Ermakov DY. Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. *Catalysis Today* 2002; 77: 225-235.
- [10] Suelves I, Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Patente española P200900879, 2009.
- [11] Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Echegoyen Y, Palacios JM. Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32: 4821-4829.
- [12] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35(18):9801-9809.

- [13] Pinilla JL, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. Characterization of nanofibrous carbon produced at large scale in a fluidized bed reactor by methane decomposition. Chem Eng J 2010; 156:170-176.
- [14] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. Int J Hydrogen Energy 2009; 34: 8016-8022.
- [15] Utrilla R, Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R. Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO<sub>2</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber based polymers. Fuel 2011; 90(1): 430-432.