

二氧化碳減量技術

黃大仁*

摘要

本文所討論的減量技術係以觸媒促進二氧化碳與天然氣甲烷進行重組反應，以生成合成氣（一氧化碳與氰氣的混合氣體）的製程技術。此技術可用於直接與間接的二氧化碳減量。本文先說明此技術相關的化學反應方程式，接著說明甲烷在觸媒表面吸附的活化過程，再說明二氧化碳在觸媒表面上的活化過程；接著由說明觸媒表面上積碳的來源，探討此項技術中相當重要的去除積碳的方法及其相關研究。本文所提出的二氧化碳減量技術，不但在石油化學工業製程及石油製程方面可行，且可用於其他二氧化碳的產生源，包括鍋爐所產生二氧化碳的直接減量；並可使用回收的二氧化碳作為碳源以產製石化原料，以達成二氧化碳的間接減量；期我國各項工業得以考慮採用而得利用二氧化碳為原料並達成其直接或間接的減量。

【關鍵字】：1. 觸媒 2. 二氧化碳減量

*國立清華大學化學工程學系教授

一、前　　言

近幾年來，因為屬溫室氣體中最主要的二氧化碳被大量排放到大氣中而造成的溫室效應(greenhouse effect)，對全球氣候可能造成嚴重影響，已成為國際間積極討論的環保問題，也因此國際間對二氧化碳的排放問題相當重視，所以如何將會排放到大氣中的二氧化碳在排放前予以減量，對全世界而言已經成為一個非常重要的環保課題。

本文所討論的減量技術係以觸媒促進二氧化碳與天然氣甲烷進行重組反應，以生成合成氣（一氧化碳與氫氣的混合氣體）的製程技術。此技術可用於直接與間接的二氧化碳減量。相對於二氧化碳的回收再利用技術，若將二氧化碳直接作為碳源而製成石化產品，可免除回收處理的成本。本文茲舉例說明在石油化學工業的製程方面可行的二氧化碳直接減量技術，以期我國石化工業及石油製程方面得以考慮採用而得利用二氧化碳作為原料並達成其直接減量的技術；在另一方面，使用回收的二氧化碳作為碳源以產製石化原料，以達成二氧化碳的間接減量，亦為相當有效的二氧化碳減量技術。

二、二氧化碳減量技術

本文所討論說明的直接減量技術為石油製程及天然氣開採程序的二氧化碳排放減量，將其中的二氧化碳直接轉化成燃料或高附加價值的化學原料，以達成其減量。此主要係以二氧化碳與天然氣甲烷進行重組反應（即二氧化碳重組），以生成合成氣（一氧化碳與氫氣的混合氣體）；此合成氣為石化原料，可用以合成高碳數烷類等能源產品或其他石化產品，或分離出一氧化碳或氫氣；一氧化碳為高價值的石化原料，而氫氣則可供高效率燃料電池發電使用。在另一方面，若使用回收的二氧化碳作為碳源以產製石化原料，以達成二氧化碳的間接減量，亦為相當有效的二氧化碳減量技術。上述直接與間接的二氧化碳減量技術，在觸媒製程方面可有不同的考慮，以因應其原料來源不同所致產物的分離技術及成本上可能的差異性。

而在另一個方面，為了使低價值的低碳數烷類被充分利用，因而有了甲烷部分

氧化、蒸汽重組以及二氧化碳重組等反應的探討，以將低碳數烷類轉化成合成氣，而其中二氧化碳重組更可同時達成甲烷與二氧化碳兩種溫室氣體減量，故利用觸媒來促進二氧化碳轉化以生成化學原料的方式已受到相當的矚目。

甲烷與二氧化碳的含量相當豐富，取得亦相當容易，將此兩種溫室氣體轉化成高價值的產物，是我們可努力的目標。而製造合成氣的方法有很多種^[1,2]，採用甲烷與二氧化碳重組反應是因為可得到較低的 H₂/CO 的比值，對費雪-缺卜夕 (Fischer-Tropsch)^[3]反應而言較合適，因為低的 H₂/CO 比有助於長鏈碳氫化合物的成長，且因其為吸熱反應，故沒有實際應用時溫度控制上的困難。

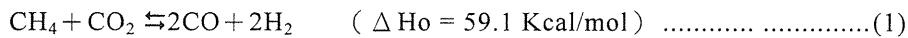
而擔載VIIIB族金屬（除鐵(Os)金屬以外）的觸媒，進行甲烷與二氧化碳重組反應已被廣泛的研究^[4,5]，它們對甲烷與二氧化碳重組反應而言是相當好的觸媒。但由於甲烷與二氧化碳重組反應是吸熱反應，故其必須在高溫的環境下進行，此使得觸媒容易因為積碳的生成以及活性金屬的燒結而造成活性下降，故為保持觸媒的活性和穩定性，消除積碳及避免燒結是必要的。雖然貴金屬有較高的活性及穩定性，但是從工業的觀點來看，其量少且價格高，限制了它們在工業上的應用；而鎳金屬礦藏量豐富且價格低廉，因此在工業應用上較為人所感興趣探討，但其比貴金屬容易在高溫下遭受積碳問題^[6,7]。所以近幾年來，如何發展各種擔體擔載的鎳觸媒以減緩或消除積碳是各方面所努力的目標。

近幾年來，國際上所著重於發展的高穩定性及抗積碳的鎳觸媒包括：在觸媒中加入鹼金屬(alkaline metal)等促進劑(promoter)^[8-11]；利用鎳金屬和鎂金屬在高溫下產生固溶(solid solution)^[12]，其活性可長達 100 小時；利用導氧離子材料當作載體^[13, 14]，而利用金屬和載體的界面產生活性氧來使積碳還原^[15]等。

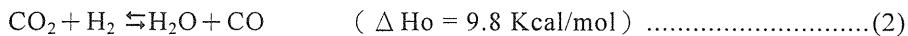
三、相關的化學反應方程式

早期工業界製造合成氣多是利用蒸汽重組(steam reforming)反應，在所有的情況裡，商用觸媒都是有擔體(support)的鎳觸媒，但是擔體的本質以及存在的助觸媒(promoter)，則有相當大的變化。鈷和鐵的活性較鎳低，鉑族金屬則有很高的活性，可惜後者太昂貴了。和蒸汽重組相似，擔體鎳觸媒也相當適合來進行二氧化碳重組

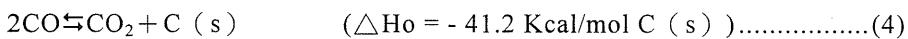
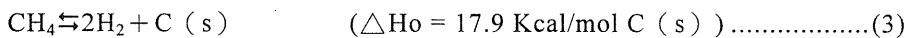
反應。由甲烷與二氧化碳製造成合成氣的平衡反應式如下：



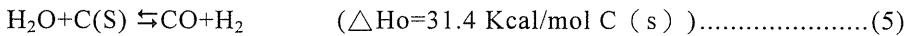
而通常會受到同時發生的逆向水氣轉移反應(RWGS)的影響而導致 H_2/CO 的比值小於一，其 RWGS 反應式如下：



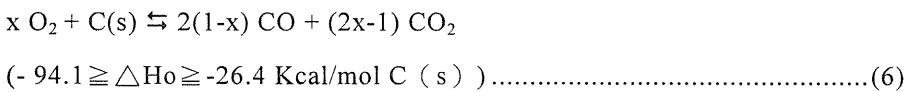
除了上述的反應外，甲烷的分解與一氧化碳的歧化反應(disproportionation)也會同時發生，而產生固體的碳 C(s)，其反應的平衡方程式如下：



若在進料中加入蒸汽(H_2O)或氧(O_2)則能夠經由碳的氣化反應來抑制積碳的產生(如下式)：



或經由氧化反應來抑制積碳的產生（如下式）：



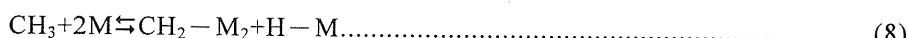
所以有人提出了混合重組(mixed reforming)的觀念，亦即甲烷和二氧化碳、蒸氣與氧同時發生反應，除了可以幫助移除積碳外，還可以經由變化 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的進料組成來調整 H_2/CO 的比值，另外甲烷的部分氧化為溫和放熱的反應而可提供甲烷和二氧化碳的重組與蒸氣重組反應時的熱量需求。

為因應其原料來源不同所致產物的分離技術及成本上可能的差異性，主要考量產物的回收成本，而在二氧化碳直接減量方面，可再利用觸媒來促進反應(2)之逆向反應亦即水氣轉移(water-gas shift)反應的進行。水氣轉移反應的觸媒技術在近年來由於燃料電池的燃料處理技術的要求，進步相當可觀，即可相當有效地將一氧化碳轉化為氫氣。因此，在二氧化碳直接處理後，僅餘氫氣分離的問題，而利用薄膜技術來分離氫氣已是一項成熟的商業化製程技術。而如此處理的結果，雖然二氧化碳的減量效果較其大量轉化為一氧化碳者為差，但其處理的成本可予降低。

四、甲烷在觸媒表面吸附的活化過程

甲烷在過渡金屬表面上吸附與解離的機構究竟是直接解離性吸附或是經由前趨中間體(precursor-mediated)曾經有過爭議。Seets et al.^[16]在 Ir(110)上研究甲烷的解離時指出，在低溫時甲烷的解離是經過前趨中間體的過程，而在高溫時則是直接的解離性吸附。而當甲烷在進行解離性吸附時，必須先切斷 C-H 鍵並與觸媒表面產生鍵結，此時甲烷的分子形狀由四面體轉變為三角錐狀^[2]。而在切斷 C-H 鍵時需要從觸媒表面提供電子至甲烷的最低未發生反鍵結分子軌域。

根據電子效應，Kuijpers et al.^[17]發表了甲烷的分解優先發生在較小的鎳微晶(nickel crystallite)上。Beebe et al.^[18]已經證明了甲烷在鎳表面的解離是一種結構敏感性的反應，其活性的大小依次為 $\text{Ni}(110) > \text{Ni}(100) > \text{Ni}(111)$ ，而起因則是來自於金屬功函數的變化以及在不同結構的金屬表面上活性中心的幾何分佈發生改變有關。事實上，對 CH_x ($1 \leq x \leq 3$) 物種在 $\text{Pt}(111)$ 、 $\text{Rh}(111)$ 、 $\text{Ti}(0001)$ 、 $\text{Cr}(110)$ 與 $\text{Co}(0001)$ 表面上吸附的研究也指出， CH_x 在金屬表面上會優先吸附於能使其完成完整四價組態的活性中心上，亦即當甲烷在金屬表面逐步分解成 CH_x 時，需要伴隨一個較高配位數活性中心(coordination site)的產生：



由上述我們可以得知，表面碳原子的生成也有非常高的可能性會具有結構敏感性，因為分解的步驟需要表面金屬原子的共同作用。

甲烷在金屬表面上精確的解離性吸附的機構到現今仍然無法確知，但是可以合理的預測其與電子效應以及金屬表面的幾何結構息息相關，並且看起來非常像是結構敏感性反應。當在甲烷-二氧化碳重組反應的情況下，因甲烷解離而造成 CH_x 物種的分佈情形和金屬與擔體兩者均有密切的關係。

而 Osaki et al.^[19] 使用表面反應速率的分析技巧，也發現擔體對不同 CH_x 中間物的穩定性有很大的影響：如對 Ni/MgO 而言，x=2.7；對 Ni/ZnO，x=2.5；對 Ni/Al₂O₃，

$x=2.4$ ；對 Ni/TiO_2 ， $x=1.9$ ；與對 Ni/SiO_2 ， $x=1.0$ 。

五、二氣化碳在觸媒表面上的活化過程

二氣化碳在過渡金屬表面上的化學吸附與解離的過程乃是由電子傳送所支配，需要先形成 CO_2 —陰離子的前趨物，並且曾經發表為結構敏感性的反應。Segner et al.^[20]在從事二氣化碳吸附在 Pt(111)的散射實驗時顯示，二氣化碳進行直接非彈性散射與被捕捉和脫附(吸附熱大約為 5 kcal/mol)顯示，在 Pt(111)面上並不存在解離性吸附，並且建議當有缺陷位存在的情況下能促進二氣化碳的解離。Zhang et al.^[21]利用 $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ 進行甲烷與二氣化碳的重組反應時發現， La_2O_3 會與 CO_2 產生 LaO_2CO_3 ，並且指出 LaO_2CO_3 就是重組反應的活性位。Y. Schuurman et al.^[10]提到當觸媒加入 MgO 時， MgO 會以碳酸鎂的過渡形式，同時累積以及分解二氣化碳生成 CO 與 O_{surface}，進而將所生成的氧原子提供給鄰近的金屬粒子，以便氧化金屬粒子表面上因甲烷吸附且分解所生成的積碳。至於二氣化碳與氫氣之間的逆向水氣轉移反應(RWGS)也已經被發表為結構敏感性的反應，Nikolic et al.^[22]在 Pt(111)面上使用電化學的方法試著將二氣化碳用氫還原，但發現幾乎沒有任何反應發生。

六、積碳的來源

Sacco et al.^[23]和 Gadalla 與 Bower^[24]從事理論計算預測在不同操作條件和氣體混和物 (CH_4 、 CO_2 、 H_2 和 H_2O) 的情況下，積碳的生成在熱力學上的趨勢，發現當操作溫度高於 1000°K ，且二氣化碳/甲烷比值遠大於 1 時，以熱力學的觀點來看，積碳並不會發生。然而從實用的觀點來看，我們希望操作在較低溫且二氣化碳/甲烷比值接近 1 的條件下；在此種情形下，不可避免地重組觸媒一定會遭遇到積碳的問題。所以，如何在熱力學上會生成石墨態碳的情況下使用動力學上的方法來抑制表面碳的生成，就顯得非常重要。

至於在觸媒表面上碳的來源已經有許多文獻提出了他們的看法，就像早先所提到的，在甲烷-二氣化碳重組反應中不活性的碳的起源有可能來自於甲烷的分解[反應式(3)]或者一氧化碳的歧化反應[反應式(4)]；一氧化碳的歧化反應是放熱反應，

所以平衡常數會隨著溫度的上升而下降。相反地，甲烷的分解反應是吸熱反應，所以平衡常數會隨著溫度的上升而上升。對任何反應中可能的混合物(H_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 、 CH_4)，計算在熱力學平衡下表面上積碳的程度時，發現當重組反應溫度上升時，表面上的積碳量會下降^[25, 26]。根據此結果，可認為在重組反應時，一氧化碳的歧化反應是表面碳最主要的來源。Rodriguez^[27]在有關生成奈米級碳纖維的文獻回顧中指出，生成細絲狀的碳的速率決定步驟是碳原子擴散至金屬顆粒上，而此擴散程序的驅動力被認為是表面上放熱程序的熱累積(就像一氧化碳的歧化反應一般)。

此外，Tsipouriari et al.^[28]和 Swaan et al.^[29]分別使用同位素標定(isotope labeling)與程溫氧化，顯示在甲烷-二氧化碳重組反應時，表面上的碳是同時來自於甲烷的分解反應與一氧化碳的歧化反應兩者，而甲烷的分解並不是最主要的來源。然而 Tavares et al.^[30]使用顯微鏡觀察在 CO/CO_2 和 CH_4/CO_2 的氣氛下表面上碳的型態，在前者的氣氛下表面上的碳是膠囊態的形狀，而後者的型態則是微細絲狀；他們的研究認為一氧化碳的歧化反應可能不是甲烷-二氧化碳重組反應中表面碳最主要的來源。Tavares et al.的結果與 Chesnokov et al.^[31]使用含鎳觸媒其甲烷分解所生成碳的構型一致。

現在有強而有力的證據顯示擔體對發生在鎳金屬觸媒上積碳的抵抗力有非常大的影響，擔體穩定表面 CH_x 中間物能力的差異將造成不同程度的積碳問題。當使用不同鎳觸媒吸附相同的碳氫化合物時，表面上的 CH_x 中間體也會不相同：在鎳箔上是 $CH_{0.08}$ ；在 Ni/SiO_2 上是 $CH_{0.5}$ ；而在 Ni/MgO 上是 CH_2 ；且對 CH_x 中間物而言， x 值越小則越容易形成碳質的沈積，所以選擇適當的擔體可增加觸媒對積碳的抵抗力。

七、積碳去除的方法及其相關研究

甲烷與二氧化碳重組反應的積碳主要是絲狀碳 (whisker)^[32]。當積碳在形成前驅物 (whisker-like) 時就將其移除，才是去除積碳的重要方法。而用來使 CH_x 中間體快速氧化以去除吸附在鎳金屬上之 CH_x 中間體物種所需的氧物種來源，主要是來自於 CO_2 。K. Tomishige et al.^[12]提出由二氧化碳得到氧的途徑有二：其一為

二氣化碳吸附在金屬與載體的界面然後分解生成 CO 及 O，另一條途徑為二氣化碳直接吸附在活性金屬上然後分解生成 CO 及 O；但以二氣化碳吸附在載體與金屬界面而分解，為較有效之得到氧的方法，也就是藉由二氣化碳吸附在金屬和載體的界面上，在界面上會產生氧化物種，和吸附在鎳金屬上的 CH_x 中間體物種反應，才是去除積碳的主要步驟^[12]。而二氣化碳吸附在界面上必須足夠，若沒有產生足夠的氧化物種，觸媒就會快速衰退^[8]。

而 Keiichi et al.^[12] 則認為二氣化碳吸附在載體和金屬的界面上，會形成表面碳酸化合物（surface carbonate），而利用此表面碳酸化合物來去除積碳。

另外，積碳和觸媒的活性、製備法和觸媒顆粒大小有關，若形成太多 bulk 形式的鎳，會使氧空洞（Oxygen vacancy）減少，而會影響二氣化碳的吸附，使去除積碳的速率減慢，因而減少了觸媒的活性。此外，由先前的報告得知甲烷在金屬表面逐步分解成 CH_x 時，需要伴隨一個較高配位數活性基的生成，即表面積碳的生成所需的活性金屬表面較大，因此增加鎳金屬的分散度也有助於觸媒的抗積碳能力；此結果在不同製備方法對鎳觸媒的影響的研究中已經被證實^[33-35]。除此之外，也有學者利用在鎳觸媒中加入鹼金屬或 CeO₂^[8,9,36]，或是利用鎳金屬和鎂金屬在高溫下產生固溶(solid solution)^[12, 37, 38]，或是利用 ZrO₂-CeO₂ 所形成的 tetragonal phase^[39] 等方法，來減少積碳的生成，但是其中還是以利用導氧離子材料當作載體，利用金屬和載體的界面產生活性氧來去除積碳的方法最受到矚目^[13-15, 39, 40]。

八、結論

本文所提出的二氣化碳減量技術，不但在石油化學工業製程及石油製程方面可行，且可用於其他二氣化碳的產生源，包括鍋爐所產生二氣化碳的直接減量；並可使用回收的二氣化碳作為碳源以產製石化原料，以達成二氣化碳的間接減量；期我國各項工業得以考慮採用而得利用二氣化碳為原料並達成其直接或間接的減量。

參考資料

1. S. L. Liu, G. X. Xiong, W. S. Yang, L. Y. Xu, G. Xiong, and C. Li, "Partial oxidation of ethane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and earth metal oxide", *Catal. Lett.*, 63, 167 (1999).
2. M. C. J. Bradford, and M. A. Vannice, "CO₂ reforming of CH₄", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41(1), 1-42 (1999).
3. W. M. H. Sachtler, D. F. Shriver, W. B. Hollenberg, and A. F. Lang, "Promoter action in Fischer-Tropsch catalyst", *J. Catal.*, 92, 429 (1985).
4. H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Effect of ceria structure on oxygen migration for Rh/ceria catalysts", *J. Phys. Chem.*, 100, 785 (1996).
5. M. C. J. Bradford, and M. A. Vannice, "CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts", *J. Catal.*, 173, 157 (1998).
6. J.-H. Kim, D. J. Suh, T.-J. Park, and K.-L. Kim, "Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts", *Appl. Catal. A*, 197, 191 (2000).
7. J. B. Wang, L.-E. Kuo, and T. J. Huang, "Study of carbon dioxide reforming of methane over bimetallic Ni-Cr/yttria-doped ceria catalysts", *Appl. Catal. A*, 249, 93-105 (2003).
8. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, and T. Mori, "Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst", *Appl. Catal. A*, 144, 111 (1996).
9. G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu, and Y. Wei, "Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas: X. The role of CeO₂ and MgO promoters", *J. Mole. Catal.*, 147, 47 (1999).
10. Y. Schuurman, C. Mirodatos, P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, "Bifunctional pathways in the carbon dioxide reforming of methane

- over MgO-promoted Ru/C catalysts”, Catal. Lett., 66, 33 (2000).
11. S. Wang, and G. Q. Lu “Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni / r-Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄”, J. Chem. Technol. Biotechnol., 75, 589 (2000).
12. K. Tomishige, O. Yamazaki, Y. Chen, K. Yokoyama, X. Li, and K. Fujimoto, “Development of ultra-stable Ni catalyst for CO₂ reforming of methane”, Catal. Today, 45, 35 (1998).
13. S. Sharma, S Hilaire, J. M. Vohs, R. J. Gorte, H.-W. Jen, “Evidence for oxidation of ceria by CO₂”, J. Catal., 190, 199 (2000).
14. J.-M. Wei, B.-Q. Xu, J.-L. Li, Z.-X. Cheng, Q.-M. Zhu, “Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by reforming of methane”, Appl. Catal. A, 196, L167 (2000).
15. A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios, and C. Mirodatos, “Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over Ni/La₂O₃ catalyst”, J. Catal., 172, 118 (1997).
16. D. C. Seet, M. C. Wheeler, and C. B. Mullins, “Mechanism of the dissociative chemisorption of methane over Ir(110) – trapping-mediated or direct”, Chem. Phys. Lett., 266, 431 (1997).
17. E. G. M. Kuipers, A. K. Breedijk, W. J. J. van der Wal, and J. W. Geus, “Chemisorption of methane on Ni/SiO₂ catalysts and reactivity of the chemisorption products toward hydrogen”, J. Catal., 81, 429 (1983).
18. T. P. Beebe, Jr., D. W. Goodman, B. D. Kay, and J. T. Yates, Jr., “Kinetics of the activated dissociative adsorption of methane on the low index planes of nickel single-crystal surfaces”, J. Chem. Phys., 87, 2305 (1987).
19. T. Osaki, H. Masuda, and T. Mori, “Intermediate hydrocarbon species for the CO₂-CH₄ reaction on supported Ni catalysts”, Catal. Lett., 29, 33 (1994).
20. J. Segner, C. T. Campbell, G. Doyen, and G. Ertl, “Catalytic oxidation of Co on Pt(111) - The influence of surface defects and composition on the reaction

- dynamics”, *Surf. Sci.*, 138, 505 (1984).
21. Z. Zhang, X. E. Verykios, S. M. MacDonald, and S. Affrossman, “Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts”, *J. Phys. Chem.*, 100, 744 (1996).
22. B. Z. Nikolic, H. Huang, D. Gervasio, A. Lin, C. Fierro, R. R. Adzic, and E. B. Yeager, “Electroreduction of carbon dioxide on platinum single-crystal electrodes - Electrochemical and in situ FTIR studies”, *J. Electroanal. Chem.*, 295, 415 (1990).
23. Sacco, Jr., F. W. A. H. Geurts, G. A. Jablonski, S. Lee, and R. A. Gatell, “Carbon deposition and filament growth on Fe-foil, Co-foil, and Ni-foil using CH₄-H₂-H₂O-CO-CO₂ gas-mixtures”. *J. Catal.*, 119, 322 (1989).
24. A. M. Gadalla and B. Bower, “The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂”, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3049 (1988).
25. J. T. Richardson and S. A. Paripatyadar, “Carbon-dioxide reforming of methane with supported rhodium”, *Appl. Catal. A*, 61, 293 (1990).
26. Z. L. Zhang and X. E. Verykios, “Carbon-dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts”, *Appl. Catal. A*, 138, 109 (1996).
27. N. M. Rodriguez, “A review of catalytically grown carbon nano-fibers”, *J. Mater. Res.*, 8, 3233 (1993).
28. V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, Z.L. Zhang and X. E. Verykios, “Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysis”, *Catal. Today*, 21, 579 (1994).
29. H. M. Swaan, V. C. M. Kroll, G. A. Martin and C. Mirodatos, “Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide”, *Catal. Today*, 21, 571 (1994).
30. M. T. Tavares, I. Alstrup, C. A. Berriardo and J. R. Rostrup-Nielsen, “CO disproportionation on silica-supported nickel and nickel-copper catalysts”, *J. Catal.*, 147, 525 (1994).
31. V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov, V. V. Molchanov and L. M.

- Plyasova, "Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts", Catal. Today, 24, 265 (1995).
32. Y. G. Chen and J. Ren, "Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalyst", Catal. Lett. 29, 39 (1994).
33. A. Lemoniddou, M. A. Goula, and I. A. Vasalos "Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% nickel calcium aluminate catalysts – effect of preparation method", Catal. Today, 46, 175 (1998).
34. S. Wang and G. Q. M. Lu "CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effect of the support phase and preparation technique", Appl. Catal. B, 16, 269 (1998).
35. J.-H. Kim, D. J. Suh, T.-J. Park, and K-L. Kim "Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts", Appl. Catal. A, 197, 191 (2000).
36. S. Wang, and G. Q. Lu "Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane", Appl. Catal. B, 19, 267 (1998).
37. E. Ruckenstein and Y. H. Hu "Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts", Appl. Catal. A, 133, 149 (1995).
38. M. C. J. Bardford and M. A. Vannice "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts: I. Catalyst characterization and activity", Appl. Catal. A, 142, 73 (1996).
39. J. A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimon, P. Del Angel, and A. Monzon "Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel", Catal. Today, 63, 71 (2000).
40. H. Y. Wang and E. Ruckenstein "Carbon dioxide reforming of methane to methanol to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support", Appl. Catal. A, 204, 143 (2000).