

TPD/R 分析方法在商業氫化觸媒性質評估之應用

黃毅峰^{*}，陳朝鈺，張仁耀，許世雄，賴宗成，洪正宗

台灣中油煉製研究所

*Email: 078727@cpc.com.tw

摘要

在石化工業中，催化加氫反應因其重要的應用價值而被廣泛研究。如石油裂解氣中的乙炔和甲基乙炔等通過鈀催化部分氫化，可生產高純度的乙烯和丙烯。

加氫觸媒是影響加氫還原反應的主要因素，通常這類催化劑大多以無機材料(如活性炭、二氧化矽及一些無機鹽類等)為活性金屬的載體，常見如Pd/Al₂O₃、Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂、Pt/Al₂O₃等^[1]。然而，這類催化劑存在著普遍的缺點，負載於載體表面的活性金屬極易形成金屬簇(金屬聚結)從而使催化劑的活性中心減少；載體的結構(孔徑、比表面、機械強度等)與性質(與選擇反應體系的親合性)不易改造而限制了上述催化劑的使用效果等。近年來，一些商業化研究成功地製備出雙金屬複合型觸媒藉以提升目標產物之選擇性^[2]；又或者利用含配位原子的高聚物為配體，通過配位元的方式使金屬均勻地分佈在載體的表面也是克服該類催化劑上述弱點的途徑之一^[3-6]。

商業觸媒之研究改良不勝枚舉，方法各有巧妙。吾人利用觸媒之H₂化學吸附反應搭配H₂-TPD/R分析方法，對兩種Pd金屬含量相同(0.3 wt%)之商業氫化觸媒(文中以代號A、B表示)進行比對分析，成功地鑑定出兩觸媒之性質差異，間接證實兩者間商業製備程序上之差異。本研究也以較便宜之商業Ni金屬觸媒(文中以代號C表示)進行對照實驗，清楚地鑑定出不同金屬種類觸媒之特性差異。該研究結果及分析方法之建立對氫化觸媒應用工場極為重要，將有助於其觸媒選用之取捨及觸媒特性資料庫之建立。

關鍵字：選擇性氫化，鈀觸媒，鎳觸媒，TPD/R

1 序論

Fe、Co、Ni、Cu、W和Mo等過渡金屬氧化物、及硫化物催化劑主要應用於石油煉製中的加氫反應，包括烯烴加氫飽和、加氫脫硫、加氫脫氮、芳烴加氫及加氫裂解等，也可作為合成醇催化劑、還原SO₂催化劑以及光催化劑等^[7]。普通過渡金屬催化劑一般以Al₂O₃、SiO₂或TiO₂等為載體，其氧化態或還原態在加氫反應中活性較低，穩定性差，但經過硫化處理後，將過渡金屬轉化為硫化物，催化劑的加氫活性和穩定性可大幅提升^[8]。而貴金屬催化劑(如Pt、Pd、Ru和Rh等)是屬於性能優良的加氫催化劑，其中，負載型Pt和Pd等貴金屬催化劑具有高活性及易分離回收等特點，在各類有機合成反應中應用廣泛。貴金屬硫化物在某些特殊反應中也具有優良加氫性能^[9]，具有普通過渡金屬硫化物無法比擬的加氫優勢。

一般催化加氫的優點包括：(1)生成產物和水，不會生成其他副產物(副反應除外)，具有很好的原子經濟性；(2)產品收率高、品質好。普通的加氫反應副反應很少，因此產品的品質很高；(3)反應條件溫和；(4)設備通用性強；(5)連續性操作；(6)污染小、生產環境好等優點^[10]。

但催化加氫技術對氫氣來源要求高、催化劑比較複雜甚至比較昂貴，且影響催化反應效果的因素很多。業界及學界很多研究便著力於其改善，例如，降低操作溫度、減少催化劑用量、提高負載型催化劑表面(貴)金屬的分散度等^[2-6]，藉以強化體系的催化反應條件，使時間明顯縮短、反應更趨完全(即提高轉化率)，但副反應也相對更易進行(即選擇率降低)。因此，選擇適宜的催化加氫觸媒及操作條件是提高目標產物收率和品質的關鍵。

然而，觸媒製造端不同批次生產的觸媒或不同型號觸媒的性質差異可大可小，此乃可能因觸媒生產製程上之任何改變或調整所致。而商業改良觸媒眾多，方法各

有巧妙(例如有機溶劑等添加助劑之差異等)，一般應用端(氫化觸媒應用工場)無法窺得全貌，通常是針對反應適合性進行商業觸媒的規範選用。因此應用端自行建立 TPD/R 等觸媒性質評估技術及觸媒特性資料庫，將有助於氫化工場觸媒採用之取捨，以及提供為工場實際操作調整的重要依據。

2 實驗部分

2.1 觸媒

Catalyst A、B 是鈀金屬含量均為 0.3 wt% 的商業氫化觸媒(取自同一家觸媒製造商，但分別為不同年代生產批次之觸媒)；而 Catalyst C 則是鎳金屬含量為 10 wt% 的商業氫化觸媒。此三種觸媒主要用在裂解汽油氫化及烯烴選擇性氫化工業，均為球狀負載型固態金屬觸媒，其擔體材質均為 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ，其廠商提供的基本性質如下表 1 所示。

表 1: 三種商業觸媒之基本性質.

觸媒種類		粒徑 [mm]	表面積 [m ² /g]	總孔洞體積 [cm ³ /g]
0.3 wt% Pd	A	2~4	70	0.6
	B	2~4	130	1.1
10 wt% Ni	C	2~4	60	0.5

2.2 氫-程溫脫附(H_2 -TPD)

本實驗採用流動式吸/脫附法，以 5% H_2 /95% Ar 為吸附氣體，讓觸媒先吸附氫氣後，再以程溫脫附的方法測量脫附定量(10 ml/min 的 Ar 和 15 °C/min 的升溫速率)。由於氫的吸附需要較長的時間才能達到單層飽和吸附量。因此實驗中將觸媒由還原溫度(約 500 °C)降溫吸附至室溫，使觸媒經過活化吸附所需的高溫，可以在短時間內達到最大吸附量。在程溫脫附時，攜行氣體將脫附的氫氣帶入 TCD 偵測，可以得到脫附速率和溫度的關係圖譜，由圖譜可獲知不同活性基的強度及數量。

2.3 氫-程溫還原(H_2 -TPR)

H_2 -TPR 為鑑定固態觸媒的一種方法，圖譜表示觸媒還原的過程，尖峰位置代表還原溫度，而峰下面積代表耗氫量。圖譜中尖峰位置及形狀由金屬氧化物之種類或周圍環境所決定。因此，應用此項技術於金屬觸媒研究中，可藉以判斷觸媒之結構，同時對促進劑或擔體效應的瞭解，亦有莫大的幫助。本實驗先在石英玻璃反應

管中填充適當的觸媒，還原氣體為 5% H_2 /95% Ar 混合氣體(30 ml/min；以 10 °C/min 升溫速率至 800 °C，停留 1 小時)，還原氣體先分兩流徑，一直接流經 TCD 之參考臂，另一流徑則經微氧去除器(Model 1000 Oxygen Trap, CRS)，除去微量氧，通過反應器的觸媒床反應，反應後之氣體經分子篩除去還原所生成的水，進入熱傳導檢測器(TCD)偵測還原過程消耗的氫量，得還原圖譜。

3 結果與討論

3.1 氫-化學吸附結果

化學吸附是一種有效的表面特徵分析技術，由於吸附物質只能在觸媒的最外層表面作反應吸附，因而能更適合地描繪出觸媒表面的性質。

圖 1 是兩種商業 Pd 觸媒(Catalyst A、B)及商業 Ni 觸媒(Catalyst C)樣品上 H_2 化學吸附的恆溫曲線。由比較圖組 (a)–(c) 可看出， H_2 吸附量隨著觸媒用量的增加而增大。平均而言，每增加 0.5g 觸媒 A、B、C 之用量，則 H 總吸附量分別增加約 9、7、10 $\mu\text{mol/g-cat.}$ 。

另外，比較 Pd 觸媒(Catalyst A、B)及 Ni 觸媒(Catalyst C)之恆溫吸附曲線，其分別達吸附平衡所需時間為 15min 及 60min。Ni 觸媒在達吸附平衡之前有一遲滯時間(lag phase)約 45min；而 Pd 觸媒則無遲滯現象，快速達吸附飽和平衡。此三種觸媒的 H_2 吸附能力試驗及表面金屬分散度分析如表 2 所示，A、B 兩種 Pd 觸媒的吸附能力相近，但金屬分散度落差頗大，而分散度好壞便反映出該觸媒廠商製造技術之好壞與再現性，初估觸媒 B 的催化活性應較觸媒 A 佳。

另取純 Pd 粉末作吸附實驗，當作實驗對照組，如圖 1 結果所示，以圖 1(a) 為例，1.0 觸媒 A 及觸媒 B 相當於約 0.003g 的 Pd 含量，其吸 H_2 之能力與 0.1g 純 Pd 粉末相當，約 15 $\mu\text{mol/g-cat.}$ 左右。這說明對照組 Pd 粉末樣品中絕大部分的 Pd 金屬活性中心未被有效利用，應當是 Pd 金屬粉末聚結(金屬簇)的緣故。這便說明了金屬含量愈高未必觸媒活性愈高，應是取決於金屬分散度之好壞才是。

表 2: 三種商業觸媒之表面H₂吸附能力測試.

觸媒種類		H ₂ 吸附能力 [H μmol/g-cat.]	金屬分散度 [%]	吸附速率 k [min ⁻¹]
Pd	A	15.28~17.05	6.39~50.51	0.10~0.12
	B	15.12~17.37	50.95~100	0.11~0.12
Ni	C	18.93~30.67	1.22~3.57	0.05~0.12

表 3: 三種商業觸媒之H₂脫附能力測試.

觸媒種類		H ₂ 脫附能力 [H μmol/g-cat.]	金屬分散度 [%]
0.3 wt% Pd	A	1.12~1.81	7.97~12.87
	B	1.61~3.46	11.41~24.52
10 wt% Ni	C	4.39~8.03	0.52~0.94

3.2 氫-程溫脫附結果

程溫脫附圖譜(TPD)可以展現出固態觸媒表面金屬活性基的數量,藉此瞭解覆膜在載體表面的金屬中有效活性金屬的數量、比例。

圖2是不同觸媒劑量下, A、B兩種Pd金屬觸媒的脫附圖譜(TPD)。由結果可知, 絕大部分H₂約於80~100℃左右開始自Pd觸媒表面脫附; 而同樣有較微量之H₂於較高溫400~500℃左右開始自結晶格缺口內脫附而出[11]。

相對應於觸媒A的前兩支主脫附峰(最大脫附點約在150℃、及280℃位置), 在觸媒B之脫附圖譜中可發現, 其兩支主脫附峰相對於觸媒A有偏向往較低溫方向移動之趨勢, 這表示同樣是0.3wt%的Pd金屬觸媒, 觸媒B表面的Pd-H鍵要比觸媒A表面的Pd-H鍵來得弱, 因此在催化加氫反應中, 觸媒B可能表現出較觸媒A更高的催化活性, 此結果印證上述H₂吸附能力測試的結果。較合理的判斷, 應當是此兩種商業觸媒的製備過程有所差異。

由H₂脫附能力測試結果(表3)比對獲知, 觸媒B的脫附能力較觸媒A大, 其進行程溫脫附時所測得的表面金屬分散度將近觸媒A兩倍。對照表1可知, 觸媒B的表面積與總孔洞體積均較觸媒A來得大, 幾乎是兩倍。觸媒總孔洞體積愈大(i.e.孔洞愈多), 似乎與結晶格缺陷數量成正比, 推敲這與不同批次觸媒之製備方式(有機溶劑等添加助劑)差異有密切關係, 當高溫燒結後, 殘留在結晶格(或孔洞)中之有機物(或酸、鹼)被燒掉後所形成[11]。此與我們實驗結果吻合, 觸媒B於高溫脫附點之脫附量明顯較觸媒A來得大, 意謂著觸媒B所含結晶格缺陷較觸媒A來得多。

此外, 由圖2亦可發現, 觸媒A的高溫脫附點明顯受觸媒用量增大而往較低溫處位移, 而觸媒B則不明顯, 間接證實兩觸媒商業製程中的添加助劑等方式有異。

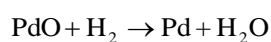
圖3乃不同劑量下Ni觸媒C之H₂脫附圖譜, 相較於Pd觸媒A、B (圖2), Ni觸媒的脫附模式要來得複雜許多。與Pd觸媒相似, 絕大部分H₂約於80℃左右開始脫附, 主脫附峰分別出現在120℃及220℃, 隨著觸媒劑量增加, 120℃及220℃脫附量上升, 當觸媒劑量大到1.5g時220℃脫附量不增反減, 反倒是300℃及400℃附近有新的脫附峰出現, 該條件下似乎有著不同的脫附機制點與之發生競爭脫附現象, 此現象有別於Pd觸媒較單純的脫附模式; 但, 相似的是, 在高溫處550℃附近開始有較微量之H₂自結晶格缺口內脫附而出[11]。

將表2、3歸納比較, 若以相同的金屬含量(1wt%)來換算, 則相當於1wt%-之Ni可吸附1.89~3.07 μmol的H, 而1wt%-之Pd可吸附50~58 μmol的H; 相對地, 1wt%-之Ni可脫附0.4~0.8 μmol的H, 而1wt%-之Pd可脫附3.7~11.5 μmol的H。實驗數據印證Pd金屬之催化活性確實較Ni金屬佳[10,12], 是催化加氫工業應用之首選。

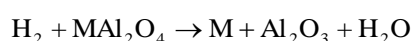
3.3 氫-程溫還原結果

程溫還原圖譜(TPR)可以展現出金屬氧化物在觸媒表面的還原性, 幫助瞭解金屬與載體之間的相互作用。

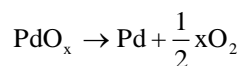
圖4(a)是Pd觸媒B的H₂程溫還原圖譜, 由結果可知Pd觸媒的特徵還原峰最高點座落在300℃及800℃附近。其中, 第一個還原峰(300℃)可以歸屬為大顆粒的PdO、或者觸媒本體bulk PdO(b)的還原峰, 此游離態的PdO(b)與載體幾乎沒有作用[13,14]:



而第二個還原峰(800℃)在較高溫處(還原溫度在600℃以上)可以歸屬為與載體形成部分尖晶石固溶體PdAl₂O₄的還原峰。有些研究發現以氧化鋁(Al₂O₃)為載體的金屬觸媒(包括Co^[15]、Ni^[16]、Cu^[17]、及Pd^[18]等), 在經過高溫燒結後會形成尖晶石固溶體MAI₂O₄, 此MAI₂O₄結構相較於M-O或MO_x(x>1)更安定, 因此其還原溫度相對要高出許多[13,14]:



然而在600℃高溫下，並非所有Pd金屬原子皆會掉進Al₂O₃表面孔隙中進而形成PdAl₂O₄的尖晶石固溶體；有些觸媒本體bulk PdO_x(b)在此高溫下會直接被還原回Pd金屬：



至此，本研究結果圖4(a)亦與上述文獻描述情形不謀而合。另外，我們由H₂-TPR實驗結果亦可發現，在80℃附近另有一支反(負)方向的特徵峰，此乃因Pd的氫溢流作用致使Pd-H斷裂所形成的特徵峰^[19]。因為觸媒表面PdO(s)可能在較低溫度下(如常溫)已被還原成Pd(s)了，下一步就是發生H₂在金屬Pd上的解離吸附(Pd-H*)，然後活性氫(H*)發生轉移到載體上，因而促進載體的還原，當溫度持續升高(80~100℃)，活性氫便形成H₂再脫附出來。此外，Farrauto等人在其研究中曾指出，Pd觸媒在高溫加熱下，有可能會形成不同氧化態的氧化鈀(PdO_x, x>1)^[20]，如PdO₂，其通常也可能是在觸媒製備過程中的燒結步驟發生的。

NiO是屬於低價態金屬氧化物，一般在固態觸媒製備的燒結過程中容易先被氧化成黑色的Ni₂O₃，當加熱溫度≥600℃，Ni₂O₃會進一步被分解成為綠色的NiO^[21,22]。本研究中，鎳觸媒C的H₂程溫還原圖譜如圖4(b)所示，其特徵還原峰最高點分別座落在420℃、600℃及800℃附近。其中，第一個還原峰(還原溫度低於450℃)可以歸屬為大顆粒的NiO、或者本體bulk NiO(b)的還原峰，與載體幾乎沒有作用。第二個還原峰(還原溫度在500~700℃)可以歸屬為與載體有強相互作用的NiO的還原峰。第三個還原峰(還原溫度在700℃以上)可以歸屬為與載體形成部分尖晶石固溶體NiAl₂O₄的還原峰^[23-30]，此NiAl₂O₄結構相較於Ni₂O₃更安定，因此其還原溫度相對較高^[31]。

另外，朱等人的研究報告指出Pd/Al₂O₃觸媒在490℃處出現的還原峰應屬於Al₂O₃的還原，會與Pd發生強烈相互作用產生Pd-Al合金^[32]。不過此特徵還原峰並未出現在我們Pd觸媒的TPR實驗結果；但是在Ni觸媒的TPR實驗結果中卻發現類似的強相互作用的NiO的還原峰(~600℃)，這表示Ni-Al合金的形成。綜合上述考量，此Pd固態觸媒的最佳還原溫度應控制在300~400℃之間；而此Ni固態觸媒的最佳還原溫度應控制在400~500℃之間，這樣既可確保Pd及Ni的氧化物(或化合物)可被完全還原，又可避免Pd-Al、Ni-Al合金以及PdAl₂O₄、NiAl₂O₄尖晶石固溶體的生成。此分析技術之建立可作為氫化觸媒應用工場實際操作的重要依據。

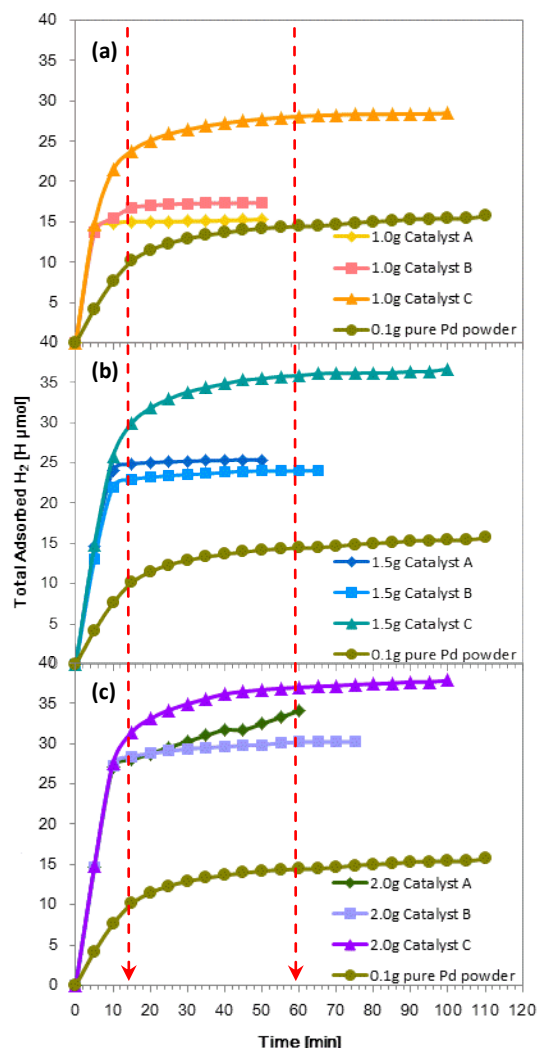


圖 1: Isotherm of H₂ adsorbed from different catalysts: (a)1.0g; (b)1.5g; (c)2.0g, at 30℃.

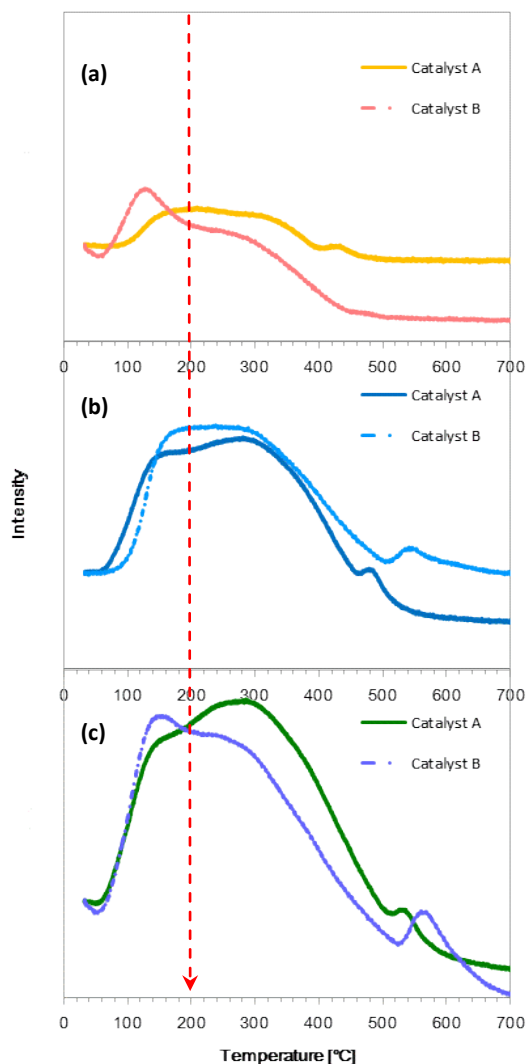


圖 2: H_2 -TPD profiles of different catalysts (A and B): (a) 1.0g; (b) 1.5g; (c) 2.0g.

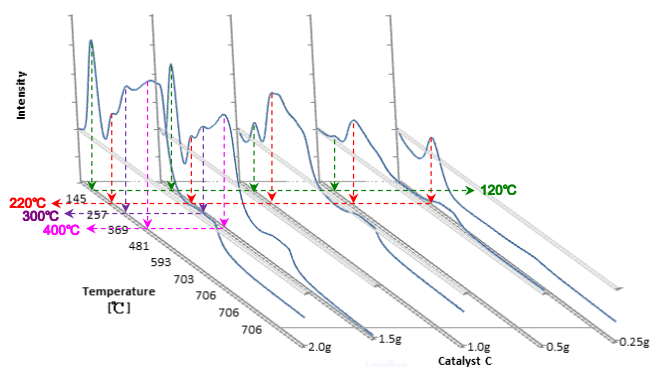


圖 3: H_2 -TPD profiles of catalyst C at different loading.

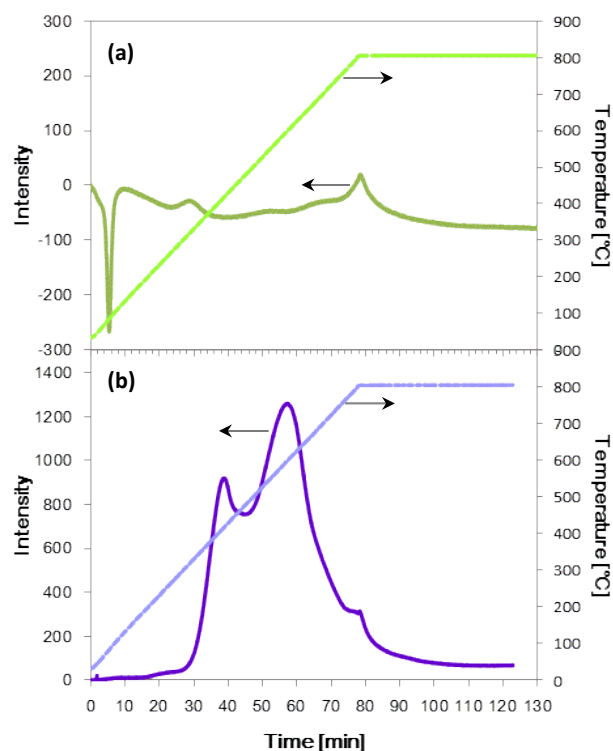


圖 4: H_2 -TPR profiles of different catalysts with flow rate=30ml/min, and temp. gradient=10°C/min: (a) 1.0g catalyst B; (b) 0.1g catalyst C.

結論

由吸、脫附實驗及對照實驗結果可知，絕大部分的Pd、Ni金屬活性中心未被有效利用，說明了金屬含量愈高未必觸媒活性愈高，應是取決於金屬在觸媒表面分散度之好壞。然而，分散度好壞便反映出該觸媒廠商製造技術與再現性之好壞：觸媒B>觸媒A。

藉由 H_2 -TPD圖譜來比較不同觸媒間之脫附行為模式，可間接瞭解兩商業觸媒在製程中的添加助劑等方式差異。透過單位金屬含量(1wt%)之換算比較，由實驗數據可印證Pd金屬之催化活性確實較Ni金屬佳，屏除成本考量當是催化加氫工業應用之首選。

另外由 H_2 -TPR圖譜分析技術之建立，瞭解觸媒的最佳還原溫度，亦可作為氫化觸媒應用工場實際操作端的重要依據：Pd觸媒(A、B)應控制在300~400°C、Ni觸媒(C)應控制在400~500°C。

參考文獻

[1] J. Struijk et al., "Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: I. Preparation,

characterization of the catalyst and study of a number of process variables”, *Applied Catalysis A*, 83, 263–295, 1992.

[2] Q. Zhang et al., “Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al_2O_3 in the selective hydrogenation of acetylene”, *Applied Catalysis A*, 197, 221–228, 2000.

[3] 袁國卿, “2-乙基吡啶-甲基丙烯酸甲酯共聚物的鏈結構與其銕配合物對炔烴催化加氫性能的關係”, *結構化學*, 5(4), 209–219, 1986。

[4] M. Kralik et al., “Microporous poly N,N’ dimethylacrylamide p styrylsulfonate methylene bis(acrylamide): a promising support for metal catalysis”, *Journal of Molecular Catalysis A*, 97, 145–155, 1995.

[5] M. Kralik et al., “Microporous poly (N,N dimethyl acrylamide)(l methacryloyl ethylene 2 sulphonate)(N,N’ methylene bis acrylamide)resins as hydrophilic supports for metal catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A*, 101, 143–152, 1995.

[6] M. Hronec et al., “Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer supported ruthenium catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A*, 105, 25–30, 1996.

[7] 包冲榮, 殷平, 唐清華, 等, “過渡金屬硫化物催化劑的研究進展”, *化工時刊*, 22(12), 53–56, 2008。

[8] 任志鵬, 張謙溫, 楊智, “非貴金屬加氫催化劑的預硫化技術進展”, *北京石油化工學院學報*, 17(1), 10–14, 2009。

[9] S. Dey, V. K. Jain, “Platinum group metal chalcogenides: their syntheses and applications in catalysis and materials science”, *Platinum Metals Review*, 48(1), 16–29, 2004.

[10] 王瑩, 王曉波, 陳世波, “催化加氫技術在化工中的應用”, *河北化工*, 29(11), 39–41, 2006。

[11] Luo et al., “Influence of Preparation Method on the Performance of $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for HDS”, *Indian Journal of Chemical Technology*, 116, 272–277, 2009.

[12] R. S. Mann, T. R. Lien, “Hydrogenation of propylene over group VIII metals”, *Journal of Catalysis*, 15(1), 1–7, 1969.

[13] C. P. Hwang, C. T. Yeh, “Platinum–oxide species

formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 112, 295–302, 1996.

[14] V. G. Baldovino–Medrano et al., “Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Pt and Pd catalysts”, *Catalysis Today*, 150, 186–195, 2010.

[15] H. C. Tung, C. T. Yeh, “Effects of cobalt loading on the properties of alumina–supported cobalt oxide”, *Journal of Catalysis*, 122, 211–216, 1990.

[16] R. P. Sieg, G. Constabaris and R.H. Linquist, “Vibrating Sample Magnetometer Studies of Supported Nickel Catalysts”, *Journal of the American Chemical Society, Meeting*, New York, 1963.

[17] S. P. Chen, MS dissertation, National Tsing–Hua University, Taiwan, 1992.

[18] T. H. Chang, Ph.D. dissertation, National Tsing–Hua University, Taiwan, 1990.

[19] F. McKenna, J. A. Anderson, “Selectivity enhancement in acetylene hydrogenation over diphenyl sulphide–modified Pd/TiO_2 catalysts”, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 231–240.

[20] R. J. Farrauto et al., “Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane”, *Applied Catalysis A*, 81, 227–237, 1992.

[21] F. W. Chang et al., “Nickel supported on rice husk ash – activity and selectivity in CO_2 methanation”, *Applied Catalysis A*, 164, 225–236, 1997.

[22] F. W. Chang et al., “Hydrogenation of CO_2 over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange”, *Applied Catalysis A*, 209, 217–227, 2001.

[23] Z. Y. Hou, et al., “A novel $\text{KCaNi}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for CH_4 reforming with CO_2 ”, *Catalysis Letters*, 87, 37–42, 2003.

[24] Z. Y. Hou, et al., “Investigation of CH_4 reforming with CO_2 on meso–porous Al_2O_3 –supported Ni catalyst”, *Catalysis Letters*, 89, 121–127, 2003.

[25] Z. Y. Hou, et al., “Small amounts of Rh–promoted Ni catalysts for methane reforming with CO_2 ”, *Catalysis Letters*, 89, 193–197, 2003.

- [26] Z. Y. Hou, et al., "Characterization of Ca-promoted Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂", *Applied Catalysis A: General*, 253(2), 381–387, 2003.
- [27] Z. Y. Hou, et al., "Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂", *Applied Catalysis A: General*, 261(2), 205–209, 2004.
- [28] Z. Y. Hou, et al., "Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO₂ reforming of methane", *Applied Surface Science*, 233(1–4), 58–68, 2004.
- [29] J. h. Fei et al., "Doped Ni Catalysts for Methane Reforming with CO₂", *Catalysis Letters*, 98(4), 241–245, 2004.
- [30] Z. Y. Hou, et al., "Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(5), 555–561, 2006.
- [31] Y. Zhang et al., "Plasma-Activated Ni/ α -Al₂O₃ Catalyst for the Conversion of CH₄ to Syngas", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(1), 137–144, 2000.
- [32] 朱慶才，沈本賢，"Pd/Al₂O₃催化過氧化氫異丙苯的液相加氫反應"，*石油學報*，25(6)，868–872，2009。