

เทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel production technologies)

นวนดล เหล่าศิริพจน์^๑ และ วีระวัฒน์ แซ่มปรีดา^๒

^๑ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน ภาควิชาเทคโนโลยี สำนักวิทยาศาสตร์ ราชบัณฑิตยสภา, navadol.lao@kmutt.ac.th

^๒ ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

บทนำ

ในปัจจุบันการพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ขึ้นมาใช้งานแทนที่น้ำมันดิบเป็นสิ่งที่ประเทศพัฒนาแล้วทั่วโลก เช่น สหรัฐอเมริกา เยอรมนี อังกฤษ และญี่ปุ่นกำลังสนใจ และดำเนินงานวิจัยเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทใหม่จากวัตถุดิบต่าง ๆ ออกมากันอย่างแพร่หลาย ตัวอย่างของเชื้อเพลิงชนิดสำคัญที่ทั่วโลกกำลังสนใจศึกษาและวิจัยอยู่ ได้แก่ ไฮโดรเจน ซึ่งใช้งานควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า และใช้แทนที่น้ำมันเชื้อเพลิง ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่พบมากที่สุดในจักรวาล อย่างไรก็ตาม ในโลกเราไม่พบไฮโดรเจนในรูปของแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ตามธรรมชาติ เนื่องจากไฮโดรเจนมีสมบัติเป็นแก๊สที่มีน้ำหนักเบามาก ทำให้สามารถเล็ดลอดออกจากชั้นบรรยากาศได้ง่าย อีกทั้งยังไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี จึงมักรวมตัวกับธาตุอื่น เช่น ออกซิเจน คาร์บอน ไนโตรเจน จนเกิดเป็นสารประกอบต่าง ๆ เช่น น้ำ ไฮโดรคาร์บอนในเชื้อเพลิงฟอสซิล (เช่น มีเทน) หรือสารอินทรีย์ในชีวมวล ดังนั้น การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจึงจำเป็นต้องอาศัยกระบวนการผลิตจากสารประกอบต่าง ๆ ในธรรมชาติ โดยมีแหล่งวัตถุดิบที่สำคัญ ได้แก่ น้ำ ชีวมวล และเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งสามารถสกัดหรือแยกไฮโดรเจนออกมาได้ด้วยเทคโนโลยีที่หลากหลาย ทั้งนี้ กระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ได้ ๓ กลุ่ม ดังนี้

๑. เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเชิงความร้อน

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากแหล่งพลังงานทดแทนด้วยกระบวนการทางความร้อนสามารถทำได้หลายวิธี โดยที่กระบวนการหลักที่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลายได้แก่กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน กระบวนการร่วมระหว่างการปฏิรูปด้วยไอน้ำและออกซิเดชันบางส่วน อีกทั้งยังมีการแยกไฮโดรเจน กระบวนการต่าง ๆ ที่กล่าวมามีรายละเอียดดังต่อไปนี้

๑.๑ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการนี้ให้ประสิทธิภาพสูงในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน เสียค่าใช้จ่ายน้อย และมีผู้นำมาใช้ทางการค้าแล้ว หลักการสำคัญคือการป้อนน้ำเข้าสู่ระบบในสภาพที่เป็นไอน้ำเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแก๊ส หรือของเหลวในสภาพที่เป็นไอ เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ เอทานอล ระหว่างกระบวนการดังกล่าว ธาตุไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไฮโดรคาร์บอน และน้ำ

กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ส่วนธาตุคาร์บอนและออกซิเจนที่เหลือจะรวมตัวกันเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ดังแสดงในสมการที่ ๑ (ในกรณีที่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้คือมีเทน ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในแก๊สธรรมชาติ และแก๊สชีวภาพ) โดยปกติแล้วกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมักจะมีปฏิกิริยาร่วมเกิดขึ้นด้วยเสมอ นั่นคือ ปฏิกิริยาอวตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift) ดังแสดงในสมการที่ ๒ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบในปริมาณสูง



กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งเข้าช่วยเพื่อลดความต้องการพลังงานของปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำคัญที่มักนิยมใช้ในเชิงพาณิชย์คือ นิกเกิล บนตัวรองรับได้แก่ Al_2O_3 , ZrO_2 , CaAl_2O_4 , Ce-ZrO_2 (Dong, W.S.; Roh, H.S.; Jun, K.W.; Park, S.E.; Oh, Y.S. 2002, Takeguchi, T.; Furukawa, S.N.; Inoue, M. 2001, Kiratzis, N.; Holtappels, P.; Hatchwell, C.E.; Mogensen M.; Irvine J.T.S. 2001) เนื่องจากมีราคาถูก นอกจากนั้น สิ่งที่สำคัญของกระบวนการนี้คือการควบคุมปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำให้เหมาะสม เนื่องจากสัดส่วนดังกล่าวเป็นปัจจัยสำคัญในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการนี้ Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. (2005) รายงานว่าสัดส่วนของน้ำต่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เหมาะสมอยู่ที่ระหว่าง ๑.๒-๑.๔

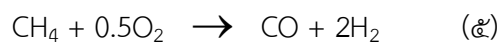
๑.๒ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการนี้คล้ายกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ต่างกันตรงที่ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยาแทนที่ไอน้ำ และสารไฮโดรคาร์บอนที่ใช้มักจะเป็นแก๊ส เช่น มีเทน กระบวนการนี้มีข้อดี คือ สามารถใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นพิษต่อสภาพแวดล้อม เป็นวัตถุดิบในการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ได้ แต่ข้อเสียของกระบวนการดังกล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบมีโอกาสเสื่อมสภาพได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เนื่องจากเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Edwards, J.H.; Maitra, A.M. 1995) อีกทั้งอัตราส่วนของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้จะต่ำกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ สมการที่ ๓ แสดงกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการดังกล่าวมักจะมีกระบวนการอวตอร์แก๊สชิฟต์ย้อนกลับ (Reverse Water-Gas Shift reaction; RWGS) เกิดควบคู่กันไปด้วยดังแสดงในสมการที่ ๔ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เหลือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงกับไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (Vannice, M.A.; Bradford, M.C.J. 1996)



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล (noble metal catalysts) (Rostrup-Nielsen, J.R.; Bak-Hansen, J.H. 1993) เช่น แพลทินัม

(Pt) แพลเลเดียม (Pd) โรเดียม (Rh) รูทีเนียม (Ru) ปัญหาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลคือมีราคาแพงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกนิกเกิล (Ni) ดังนั้น ในปัจจุบันจึงมีผู้วิจัยบางคนเติม (dope) สารประกอบจำพวกซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเพื่อให้ทนต่อการเสื่อมสภาพ เนื่องจากเกิดคาร์บอนที่ผิวมากขึ้น (Laosiripojana, N.; Sutthisripok, W.; Assabumrungrat, S. 2005)

๑.๓ กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน กระบวนการนี้เกิดขึ้นระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนกับ ออกซิเจนหรืออากาศที่มีปริมาณไม่สูงพอที่จะเกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ดังแสดงในสมการที่ ๕ กระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบเหนือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ คือ ไม่จำเป็นต้องใช้แหล่งป้อนพลังงานจากภายนอก เนื่องจากปฏิกิริยาเป็นแบบคาย ความร้อน แต่ข้อจำกัดหรือข้อควรระวังของกระบวนการนี้คือปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูง จนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้ กลายเป็นน้ำ ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) นอกจากนั้น ข้อจำกัดที่สำคัญอีกประการของการใช้กระบวนการนี้ในเชิงพาณิชย์คือ ราคาต่ำดำเนินการสำหรับกระบวนการนี้จะสูงกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงปกติ เนื่องจากจำเป็นต้องมีระบบ แยกออกซิเจนจากอากาศหากต้องการป้อนออกซิเจนเข้าสู่ระบบ ถ้าเลือกที่จะป้อนอากาศเข้าสู่ระบบโดยตรงก็ จะตัดรายจ่ายตรงส่วนนี้ไปได้ แต่ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ก็จะลดลงไปด้วย เนื่องจาก อากาศมีปริมาณไนโตรเจนสูง



๑.๔ กระบวนการร่วมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน กระบวนการใหม่นี้นำข้อดีของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน โดยการป้อนทั้งน้ำและออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือสามารถ ผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนสูงกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการ ปฏิรูปด้วยไอน้ำ ในปัจจุบันนี้กระบวนการดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยม และเริ่มมีผู้ใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์อย่าง แพร่หลาย อนึ่ง ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คล้ายกับของกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน คือ ราคาของ ออกซิเจนบริสุทธิ์ที่ใช้ในกระบวนการ

๑.๕ กระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชัน กระบวนการทั้งสองนี้ทำให้วัสดุของแข็ง เช่น ชีวมวล ถ่านหิน กลายสภาพเป็นแก๊สโดยการสันดาปแบบไม่สมบูรณ์ กล่าวคือ สารไฮโดรคาร์บอนในวัสดุ ของแข็งจะทำปฏิกิริยากับอากาศหรือออกซิเจนปริมาณจำกัด ทำให้เกิดแก๊สที่มีส่วนประกอบหลักเป็น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นแก๊สทำปฏิกิริยา แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้จะมีค่า ความร้อนต่ำประมาณ ๓-๕ เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร แต่ถ้าใช้ออกซิเจนเป็นแก๊สทำปฏิกิริยา แก๊สเชื้อเพลิงที่ ได้จะมีค่าความร้อนสูงกว่า คือ ประมาณ ๑๕-๒๐ เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร อนึ่ง กระบวนการแกซิฟิเคชัน ของชีวมวล และถ่านหิน มีความคล้ายคลึงกัน ยกเว้นการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี ซึ่งหากเปรียบเทียบที่

กำลังการผลิตที่เท่ากันแล้ว เครื่องมือที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวลจะมีขนาดใหญ่กว่าเครื่องมือในการผลิตจากถ่านหิน ทั้งนี้เพราะคุณค่าทางความร้อนต่อหนึ่งหน่วยมวลของชีวมวลมีค่าต่ำกว่าของถ่านหิน

๒. เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเชิงไฟฟ้าเคมี

เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเชิงไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในปัจจุบันมี ๒ รูปแบบ ได้แก่ (๑) กระบวนการสลายน้ำด้วยไฟฟ้า เพื่อผลิตไฮโดรเจน เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการพัฒนามาตั้งแต่ราว ค.ศ. ๑๙๘๐ แล้ว วัตถุดิบที่ใช้เพื่อผลิตไฮโดรเจนคือน้ำบริสุทธิ์ แต่ในปัจจุบันเทคนิคดังกล่าวยังไม่คุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์ สำหรับการผลิตไฮโดรเจนในระดับใหญ่ เพราะราคาค้นทุนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีนี้แพงกว่าการผลิตโดยตรงจากเชื้อเพลิงฟอสซิลถึง ๓-๕ เท่า และ (๒) กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากการสลายโมเลกุลน้ำโดยพลังงานแสงอาทิตย์ เช่นเดียวกับกระบวนการสลายน้ำด้วยไฟฟ้า ปัญหาหลักของการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการนี้คือ ความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ กระบวนการดังกล่าวจึงยังต้องปรับปรุงทั้งในแง่ของการเพิ่มประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงและการลดราคาอุปกรณ์ ในทางทฤษฎีค่าประสิทธิภาพของการเปลี่ยนพลังงานแสงของระบบเคมีไฟฟ้าทางแสงควรมีค่าเท่ากับร้อยละ ๓๒ แต่ในทางปฏิบัติค่าประสิทธิภาพดังกล่าวยังมีค่าต่ำอยู่ (ร้อยละ ๑๓) ดังนั้น เทคโนโลยีนี้ยังต้องพัฒนาต่อไป

๓. เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทางชีวเคมี

ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการทางชีวเคมีมีชื่อเรียกว่า ไบโอไฮโดรเจน หลักการคือใช้จุลินทรีย์ในการเปลี่ยนของเสียและน้ำเสียเชิงชีวมวลไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน การผลิตโดยใช้จุลินทรีย์มีระบบชีวภาพหลัก ๆ ๕ แบบ แต่ละแบบขึ้นอยู่กับชนิดของจุลินทรีย์และปฏิกิริยาในการเกิดไฮโดรเจนของจุลินทรีย์ชนิดนั้น ๆ ดังนี้ (๑) Direct biophotolysis เป็นกระบวนการที่สาหร่ายสีเขียว (green algae) และ cyanobacteria ผลิตไฮโดรเจนจากน้ำ (สลายน้ำ, photolysis) โดยใช้แสงอาทิตย์ (photosynthetic production of H_2) (๒) Indirect biophotolysis เป็นกระบวนการ photolysis ทางชีวภาพเช่นกัน ทั้งนี้ photolysis ไม่ได้เกิดแก่น้ำโดยตรง แต่เป็น photolysis ของกลูโคสที่เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์แสง โดยที่ cyanobacteria หรือสาหร่ายสีน้ำเงินแกมเขียวสังเคราะห์แสงได้กลูโคส ซึ่งจะเกิด hydrolysis โดยใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ ได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน (๓) Photo-fermentation กระบวนการแบบนี้ใช้พวก photosynthetic bacteria เช่น purple non-sulphur bacteria เพราะไม่สามารถสร้างไฮโดรเจนจาก photolysis ของน้ำได้โดยตรง แต่ในภาวะที่ไนโตรเจนต่ำ เอนไซม์ nitrogenase สามารถเร่งปฏิกิริยา photo-fermentation ใน purple non-sulphur bacteria เพื่อเปลี่ยน reduced compounds เช่น กรดอินทรีย์ได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ (๔) Hydrogen synthesis via the water-gas shift reaction ใช้แบคทีเรียในกลุ่ม photoheterotrophic bacteria พวก purple non-sulphur bacteria ในสกุล Rhodospirillaceae เช่น *Rhodospirillum rubrum* และสกุล Rubrivivax เช่น *Rx.gelatinosus* ซึ่งทั้งหมดนี้สามารถเจริญเติบโตได้ในที่มืด โดยใช้คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแหล่งของคาร์บอน และสร้าง ATP โดยจะปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนออกมาจากปฏิกิริยา water-gas shift และ (๕) Dark fermentation ซึ่งอาศัยแบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน เช่น กลุ่มของ Enterobacto, Bacillus และ Clostridium กระบวนการหมักแบบนี้มีหลักการเดียวกันกับ

กระบวนการหมักเพื่อผลิตแก๊สชีวภาพที่ได้กล่าวข้างต้น วิธีนี้ต่างกับวิธีอื่น ๆ ที่กล่าวมาตรงที่นอกจากจะได้แก๊สไฮโดรเจนแล้ว ยังได้แก๊สชีวภาพที่มีแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากการหมักนี้ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้น ภาวะของกระบวนการ และผลิตภัณฑ์ของการหมักที่ได้

บทสรุป

การพัฒนาเทคโนโลยีไฮโดรเจนเป็นก้าวสำคัญสู่การเปลี่ยนผ่านด้านพลังงานไปสู่สังคมคาร์บอนต่ำ ไฮโดรเจนมีศักยภาพเป็นเชื้อเพลิงสะอาดสำหรับภาคการขนส่งและการผลิตไฟฟ้า ด้วยสมบัติการปล่อยมลพิษต่ำและความยืดหยุ่นในการผลิตจากวัตถุดิบที่หลากหลาย อย่างไรก็ตาม การผลิตที่ยั่งยืนจากพลังงานหมุนเวียนยังมีข้อจำกัดด้านต้นทุนและประสิทธิภาพ ในขณะที่การผลิตจากเชื้อเพลิงฟอสซิลยังสร้างคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ จึงจำเป็นต้องพัฒนาเทคโนโลยีการดักจับและกักเก็บคาร์บอนควบคู่กันไปอนาคตของไฮโดรเจนจะขึ้นอยู่กับการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ การลงทุนในระบบโครงสร้างพื้นฐาน การสนับสนุนนโยบายรัฐ และการสร้างตลาดเชิงพาณิชย์ หากสามารถแก้ไขข้อจำกัดเหล่านี้ได้ ไฮโดรเจนจะกลายเป็นพลังงานหลักที่ช่วยลดการพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิล และลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกได้อย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารอ้างอิง

- Dong, W. S., Roh, H. S., Jun, K. W., Park, S. E., & Oh, Y. S. (2002). Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: Effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General*, 226, 63–72.
- Edwards, J. H., & Maitra, A. M. (1995). The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, 42, 269–289.
- Kiratzis, N., Holtappels, P., Hatchwell, C. E., Mogensen, M., & Irvine, J. T. S. (2001). Preparation and characterization of copper/yttria titania zirconia cermets for use as possible solid oxide fuel cell anodes. *Fuel Cells*, 1, 211–218.
- Laosiripojana, N., & Assabumrungrat, S. (2005). Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 290, 200–211.
- Laosiripojana, N., Sutthisripok, W., & Assabumrungrat, S. (2005). Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation. *Chemical Engineering Journal*, 112, 13–22.
- Rostrup-Nielsen, J. R., & Bak-Hansen, J. H. (1993). CO₂-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, 144, 38–49.

- Takeguchi, T., Furukawa, S. N., & Inoue, M. (2001). Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO₂-ZrO₂ solid solutions and activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane. *Journal of Catalysis*, 202, 14-24.
- Vannice, M. A., & Bradford, M. C. J. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 142, 97-122.