

ẢNH HƯỞNG CỦA CANXI ĐẾN PHẢN ỨNG METAN HÓA CO TRÊN HỆ XÚC TÁC NiO/Al₂O₃

Đến Tòa soạn 15-5-2006

NGUYỄN MẠNH HUẤN, LƯU CẨM LỘC, NGUYỄN KIM DUNG

Viện Công nghệ Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam

SUMMARY

Among NiO/Al₂O₃ sample 37.7% NiO/Al₂O₃ catalysts has been indicated to be the most active for CO methanation. The catalyst 37.7% NiO/ γ -Al₂O₃, promoted by CaO with contents 5- 25% have been obtained and studied. Physico-chemical characteristics of the catalysts were determined by methods of BET Adsorption, XRD, TPR and Hydrogen Pulse Titration. The activity of the obtained samples were investigated in the reaction of CO methanation at the temperatures of 180 - 220°C and mole ratios H₂/CO = 25 - 100. It has been found that the optimal content of CaO for 37.7% NiO/Al₂O₃ sample is 10.2%. The activity of this catalyst is higher than 37.7% NiO/Al₂O₃ and 7.5% NiO/TiO₂ samples overagely by 11 and 30.5 times, respectively. It can completely convert CO into methane at 180°C.

I - MỞ ĐẦU

Niken thường được sử dụng làm pha hoạt động cho xúc tác metan hóa cacbon monoxit. Tuy nhiên trên xúc tác niken cacbon dễ lắng đọng và xúc tác dễ bị thiêu kết [1] dẫn đến giảm hoạt tính và gây tắc ống phản ứng, vì vậy trong thực tế NiO thường được mang trên các chất mang khác nhau. Trong nghiên cứu trước đây [2] chúng tôi đã xác định hàm lượng tối ưu của NiO trong xúc tác mang trên TiO₂ và γ -Al₂O₃ tương ứng là 7,5% và 37,7% khối lượng.

Các nghiên cứu cho thấy kim loại quý có tác dụng kìm hãm sự tạo thành cacbon, tuy nhiên vì lý do kinh tế nên các chất phụ gia khác có khả năng hạn chế sự tạo cacbon được quan tâm nghiên cứu. Phụ gia thường dùng là các oxit kim loại kiềm hay kim loại kiềm thổ. Tuy nhiên, các công trình nghiên cứu về phụ gia này còn ít và chủ yếu cho phản ứng reforming metan [3 - 5]. Horiochu [6] thấy rằng phụ gia kim loại kiềm trên xúc tác niken có tác dụng kìm hãm tạo thành cacbon, Zhang và Verykios [7] nhận thấy

CaO làm tăng độ ổn định của xúc tác NiO/Al₂O₃. Các tác giả đều thấy có mối quan hệ giữa chất phụ gia và độ ổn định của hoạt độ xúc tác và lượng cacbon tạo thành trong phản ứng reforming CH₄ bằng CO₂. Huang [8] cho thấy canxi làm tăng hoạt độ metan hóa CO của xúc tác NiO/Al₂O₃.

Mục đích của công trình này là nghiên cứu ảnh hưởng của CaO đến hoạt độ của xúc tác NiO/Al₂O₃ cho phản ứng methan hóa CO, từ đó xác định thành phần tối ưu của xúc tác.

II - THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu đã điều chế các xúc tác hỗn hợp oxit NiO+CaO/ γ -Al₂O₃ bằng phương pháp tẩm đồng thời dung dịch muối Ni(NO₃)₂.6H₂O và Ca(HCOO)₂.2H₂O trong nước lên γ -Al₂O₃ theo qui trình như trong các tài liệu [2, 5]. Xúc tác sau khi sấy được nung ở 600°C trong vòng 4 h. Trước khi tiến hành phản ứng xúc tác được khử ở nhiệt độ khác nhau. Hàm lượng NiO trong xúc tác giữ cố định là

37,7% (hàm lượng tối ưu [2]), còn hàm lượng CaO thay đổi từ 0% đến 25% khối lượng.

Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp tổng, chuẩn độ xung, khử chương trình nhiệt độ (TPR) được nghiên cứu trên máy CHEMBET3000, nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Shimadzu X-Ray Diffractometer XD-5 A. Các mẫu được xử lý và đo theo tài liệu [2].

Hoạt độ xúc tác được khảo sát trong sơ đồ dòng vi lượng, nhiệt độ phản ứng 180°C, 200°C, 220°C, tốc độ dòng khí 18 l/h, tỷ lệ mol H₂ : CO

= 25 ÷ 100. Hỗn hợp phản ứng được phân tích bằng máy sắc ký Agilent Technologies 6890 Plus¹, trong điều kiện tương tự như trong tài liệu [2].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất hóa lý của các hệ xúc tác

Thành phần xúc tác và diện tích bề mặt riêng (S_{BET}, m²/g) của chất mang và các hệ xúc tác được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần và ký hiệu các xúc tác NiO+CaO/γ-Al₂O₃ được điều chế và diện tích bề mặt riêng của chúng (S_{BET}, m²/g) (hàm lượng NiO trong xúc tác giữ cố định là 37,7%)

| Thành phần xúc tác | Ký hiệu | Hàm lượng CaO, % | S _{BET} , m ² /g |
|--|--------------|------------------|--------------------------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | Chất mang A | 0 | 215 |
| 37,7%NiO/γ-Al ₂ O ₃ | 37,7Ni/A | 0 | 125 |
| 37,7%NiO+5%CaO/γ-Al ₂ O ₃ | 37,7Ni5Ca/A | 5 | 91 |
| 37,7%NiO+8%CaO/γ-Al ₂ O ₃ | 37,7Ni8Ca/A | 8 | 78 |
| 37,7%NiO+11%CaO/γ-Al ₂ O ₃ | 37,7Ni11Ca/A | 11 | 70 |
| 37,7%NiO+15%CaO/γ-Al ₂ O ₃ | 37,7Ni15Ca/A | 15 | 51 |
| 37,7%NiO+25%CaO/γ-Al ₂ O ₃ | 37,7Ni25Ca/A | 25 | 30 |

Diện tích bề mặt riêng của γ-Al₂O₃ là 215 m²/g. Sau khi mang 37,7%NiO diện tích bề mặt riêng của xúc tác giảm đi gần 40% và thêm CaO bề mặt riêng của xúc tác tiếp tục giảm. Chỉ với 5% CaO giá trị S_{BET} giảm 25% và sau đó diện tích bề mặt riêng giảm hầu như tỷ lệ nghịch với hàm lượng CaO thêm vào. Sự giảm bề mặt riêng có thể do các tinh thể NiO, CaO kết khối trên bề mặt của γ-Al₂O₃ và diện tích bề mặt riêng của bản thân NiO và CaO thấp hơn γ-Al₂O₃.

Nhiễu xạ tia X (XRD). Phổ XRD của các xúc tác chứa phụ gia CaO được thể hiện trong hình 1.

Từ hình 1 cho thấy, trong các xúc tác NiO+CaO/A tồn tại tinh thể NiO, spinel NiAl₂O₄, CaO và không xuất hiện pic đặc trưng cho Al₂O₃. So với xúc tác 37,7Ni/A, trong xúc tác chứa 37,7Ni11Ca/A xuất hiện thêm pic đặc trưng cho CaO. Trong đó NiO có cường độ pic mạnh nhất. Cường độ pic CaO càng mạnh khi

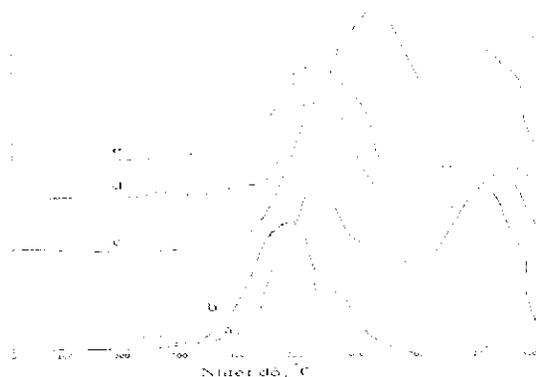
hàm lượng canxi càng cao, chứng tỏ CaO tồn tại ở trạng thái tự do. Ngoài ra, cường độ pic đặc trưng cho NiO và NiAl₂O₄ trong xúc tác 37,7Ni11Ca/A tăng mạnh và khoảng gấp đôi so với pic tương ứng trong xúc tác 37,7Ni/A. Nghĩa là canxi đã kích hoạt sự hình thành các tinh thể NiO và NiAl₂O₄. Ngoài CaO trong phổ XRD của xúc tác NiCa/Al không xuất hiện các pha mới, chứng tỏ giữa Ni và Ca cũng như Ni-Ca-Al tương tác không đủ mạnh để tạo pha hỗn hợp.

Chuẩn độ xung. Kết quả phân tích chuẩn độ xung được nêu ở bảng 2.

Kết quả bảng 2 cho thấy, đối với xúc tác Ni/Al thêm CaO diện tích bề mặt riêng của xúc tác giảm rõ rệt, nhưng kích thước tinh thể niken và độ phân tán niken thay đổi không nhiều. Trong hệ xúc tác 37,7%NiO-CaO/Al₂O₃ với hàm lượng CaO khác nhau kích thước tinh thể của niken nằm trong vùng kích thước tối ưu cho phản ứng metan hóa CO - xấp xỉ 20 nm [2, 5].

Hình 2: Phổ TPR của các xúc tác
(tốc độ gia nhiệt 10°/phút)

- (a) Ni/A
(b) Ni+5Ca/A
(c) Ni+8Ca/A
(d) Ni+11Ca/A, e) Ni+15Ca/A



Bảng 3: Nhiệt độ khử cực đại của NiO ($T_{max, NiO}$) (với tốc độ tăng nhiệt độ 10°C/phút) và năng lượng hoạt hóa khử của Ni²⁺ trong các xúc tác có hàm lượng CaO khác nhau

| Hàm lượng CaO, % | 0 | 5 | 8 | 11 | 15 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T_{max, NiO}$, °C | 492 | 542 | 555 | 553 | 647 |
| E, KJ/mol | 26,93 | 35,45 | 30,34 | 25,46 | 36,95 |

(E tính theo phổ TPR của các xúc tác thực hiện ở tốc độ nâng nhiệt độ 6 và 10°C/phút).

Sự xê dịch nhiệt độ khử cực đại của NiO vào vùng nhiệt độ cao hơn khi hàm lượng CaO trong xúc tác tăng (xem bảng 3) chứng tỏ giữa niken và canxi có tương tác và sự tương tác đó càng mạnh khi hàm lượng CaO trong xúc tác càng cao. Mặt khác, tăng hàm lượng CaO trong xúc tác cường độ pic khử của spinel NiAl₂O₄ tăng. Nhiệt độ khử của chất mang trong các xúc tác xấp xỉ nhau.

Trong các xúc tác biến tính năng lượng hoạt hóa khử E của NiO trong xúc tác chứa 11%CaO là thấp nhất (xấp xỉ với xúc tác không chứa CaO) và cao nhất ở xúc tác chứa 15%CaO. Điều đó cho thấy, xúc tác NiO chứa 11%CaO dễ bị khử hơn, và do đó xúc tác này có thể có hoạt độ cao nhất. Ngoài ra, từ kết quả thí nghiệm cho thấy rằng, trước khi tham gia phản ứng, các xúc tác cần phải được khử ở nhiệt độ 400°C trở lên.

2. Nghiên cứu hoạt độ xúc tác trong phản ứng metan hóa CO

a) Ảnh hưởng của chế độ khử xúc tác

Để lựa chọn điều kiện xử lý xúc tác đã tiến hành khử xúc tác ở 250, 400, 500 và 600°C trước khi thực hiện phản ứng. Kết quả khảo sát được trình bày trong bảng 4.

Ảnh hưởng của chế độ khử đối với xúc tác

NiO+ CaO/Al₂O₃, tương tự như xúc tác NiO/Al₂O₃, không chứa CaO [2]. Sau khi khử ở 250°C, hoạt độ của xúc tác thấp. Theo nghiên cứu TPR thì nhiệt độ khử của Ni²⁺ khoảng 400 - 500°C, cho nên sau khi khử ở 250°C trong 8 giờ thì lượng Ni²⁺ bị khử rất ít, do đó hoạt tính của xúc tác sẽ không cao. Khi tăng nhiệt độ khử lên đến 400 và 500°C hoạt độ xúc tác tăng. Đáng chú ý hoạt độ các xúc tác trong một số trường hợp sau khi khử ở 500°C thấp hơn sau khi khử ở 400°C. Điều này có thể được lý giải là do các tâm niken bị thiêu kết khi khử ở nhiệt độ cao (500°C). Thật vậy, kết quả nghiên cứu chuẩn độ xung của xúc tác 37,7Ni11Ca/A sau khi khử ở nhiệt độ khác nhau (bảng 2) cho thấy sau khi khử ở 250°C tính chất bề mặt của xúc tác không khác với xúc tác chỉ xử lý N₂. Nghĩa là ở 250°C niken trong xúc tác hầu như chưa bị khử. Khi tăng nhiệt độ khử lên đến 400°C kích thước tinh thể niken trong xúc tác tăng gần gấp đôi và độ phân tán của niken giảm nửa. Tiếp tục tăng nhiệt độ khử đến 500°C giá trị đại lượng d_N tiếp tục tăng và γ_N tiếp tục giảm. Như vậy, khi khử ở nhiệt độ cao sự thiêu kết các phần tử niken đã diễn ra. Khử là quá trình cần thiết để chuyển niken sang trạng thái hoạt động, nhưng ngay khi khử ở 400°C giá trị đại lượng d_N tăng

Bảng 4: Độ chuyển hóa CO (X, %) của xúc tác 37,7%NiO/ γ -Al₂O₃ chứa hàm lượng CaO khác nhau được khử theo các chế độ khác nhau (Nhiệt độ phản ứng 180°C, tốc độ dòng khí tổng 18 l/giờ)

| Xúc tác | Chế độ khử | Tỉ lệ mol H ₂ /CO trong hỗn hợp phản ứng | | | |
|------------------------------|--------------|---|----|-----|-----|
| | | 25 | 33 | 50 | 100 |
| Ni/A (1 g xúc tác) | 250°C, 8 giờ | 37 | 41 | 44 | 59 |
| | 400°C, 8 giờ | 80 | 92 | 99 | 99 |
| | 500°C, 1 giờ | 98 | 99 | 100 | 100 |
| Ni+5Ca/A (0,1 g xúc tác) | 250°C, 8 giờ | 9 | 10 | 18 | 33 |
| | 400°C, 8 giờ | 26 | 24 | 32 | 43 |
| | 500°C, 1 giờ | 28 | 29 | 30 | 38 |
| Ni+8Ca/A (0,1 g xúc tác) | 250°C, 8 giờ | 12 | 16 | 16 | 33 |
| | 400°C, 8 giờ | 60 | 60 | 66 | 84 |
| | 500°C, 1 giờ | 25 | 39 | 36 | 48 |
| Ni+11Ca/A (0,1 g xúc tác) | 250°C, 8 giờ | 17 | 22 | 26 | 30 |
| | 400°C, 8 giờ | 91 | 91 | 91 | 94 |
| Ni+15Ca/A (0,1 g xúc tác) | 250°C, 8 giờ | 22 | 23 | 23 | 26 |
| | 400°C, 8 giờ | 90 | 91 | 92 | 96 |
| | 500°C, 1 giờ | 65 | 81 | 90 | 91 |

Chế độ khử xúc tác cũng ảnh hưởng đến độ lựa chọn của phản ứng. Trong các trường hợp khử xúc tác ở nhiệt độ 250 và 400°C trong thành phần của sản phẩm phản ứng hàm lượng metan không thấp hơn 99%, phần còn lại (< 1%) là metanol. Nhưng trên xúc tác sau khi khử ở 500°C nồng độ metanol trong hỗn hợp sản phẩm đạt tới 6%. Nghĩa là kích thước quần thể niken không chỉ ảnh hưởng đến hoạt độ mà cả độ lựa chọn của phản ứng. Do đó, để tránh thiêu kết NiO nên tiến hành khử xúc tác trong vùng nhiệt độ 400 - 500°C.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và thành phần xúc

Trước khi tham gia phản ứng xúc tác được khử ở 400°C trong 8 giờ. Để so sánh hoạt độ của các xúc tác cần tiến hành phản ứng trong vùng xa với cân bằng. Do đó lượng xúc tác được sử dụng trong trường hợp này là 0,1 g. Kết quả được trình bày trong bảng 5.

Từ bảng 5 cho thấy độ chuyển hóa CO tăng

khí nhiệt độ phản ứng và tỉ lệ mol H₂/CO tăng. Độ chuyển hóa CO đạt giá trị lớn nhất khi nhiệt độ phản ứng là 220°C và tỉ lệ mol H₂/CO = 100 : 1. Điều này có thể thực hiện được trong thực tế vì đây là phản ứng trong khí giàu hidro.

Kết quả bảng 5 cho thấy, sự phụ thuộc hoạt độ xúc tác NiO-CaO/Al₂O₃ vào hàm lượng CaO có tính cực trị, ở nhiệt độ phản ứng 180°C và tỷ lệ mol H₂ : CO = 100 hoạt độ tương đối của các xúc tác như sau:

| | | | | | |
|-------------------|-----|---|-----|-----|----|
| Hàm lượng CaO, % | 5 | 8 | 11 | 15 | 25 |
| Hoạt độ tương đối | 1,5 | 3 | 3,3 | 1,8 | 1 |

Hoạt độ xúc tác cực đại khi hàm lượng CaO bằng 11%. Xúc tác chứa 8% CaO cũng có hoạt độ khá cao và đứng thứ hai. Kết quả phân tích XRD cho thấy cường độ các pic trong hai xúc tác này cao nhất. Đặc điểm phổ TPR của hai xúc tác này tương tự nhau. Tuy nhiên, so với 37,7Ni8Ca/A, xúc tác 37,7Ni11Ca/A có độ phân

tán niken cao hơn và kích thước quần thể niken phù hợp với phản ứng metan hóa hơn. Chính những lý do này khiến cho xúc tác 37,7Ni11CaO/A có hoạt độ cao hơn.

Bảng 5: Độ chuyển hóa của CO trên các xúc tác 37,7%NiO-CaO/ γ -Al₂O₃ sau khi khử ở 400°C, 8 giờ trong các điều kiện phản ứng khác nhau (Điều kiện phản ứng: lượng xúc tác sử dụng 0,1g, tốc độ dòng khí tổng 18 l/giờ)

| Xúc tác | Nhiệt độ, °C | Tỉ lệ mol H ₂ /CO | | | |
|-----------|--------------|------------------------------|----|----|-----|
| | | 25 | 33 | 50 | 100 |
| Ni+5Ca/A | 180 | 26 | 24 | 32 | 43 |
| | 200 | 28 | 30 | 43 | 51 |
| | 220 | 38 | 44 | 46 | 54 |
| Ni+8Ca/A | 180 | 60 | 60 | 66 | 84 |
| | 200 | 77 | 71 | 79 | 86 |
| | 220 | 83 | 81 | 83 | 88 |
| Ni+11Ca/A | 180 | 91 | 91 | 91 | 92 |
| | 200 | 93 | 93 | 94 | 95 |
| | 220 | 94 | 95 | 95 | 96 |
| Ni+15Ca/A | 180 | 40 | 43 | 43 | 50 |
| | 200 | 42 | 45 | 45 | 55 |
| | 220 | 44 | 49 | 55 | 61 |
| Ni+25Ca/A | 180 | 22 | 27 | 28 | 28 |
| | 200 | 23 | 28 | 30 | 35 |
| | 220 | 39 | 36 | 31 | 39 |

Rõ ràng, CaO có tác dụng trái ngược nhau trong biến tính tính chất của xúc tác NiO/Al₂O₃. Một mặt CaO có tác dụng tăng khả năng hấp phụ phân ly CO để tạo carbon bề mặt (C_s) là sản phẩm trung gian để tạo CH₄ [8] và tăng tạo thành dạng tâm hoạt độ -NiO, spinel NiAlO₂ dẫn đến hoạt độ xúc tác tăng, mặt khác canxi lại có tác dụng làm giảm bề mặt riêng của xúc tác, tăng sự thiếu kết của niken trong quá trình khử và làm giảm khả năng khử của niken dẫn đến giảm hoạt độ xúc tác. Sự kết hợp tối ưu giữa hai tác dụng này có được trong xúc tác chứa 11%CaO.

So sánh hoạt độ của các xúc tác có thành phần tối ưu được tiến hành trong điều kiện xa cân bằng (180°C, tỉ lệ mol H₂:C = 25 và độ chuyển hóa CO = 0,53). Tất cả các xúc tác đều được nung ở 600°C trong 4 giờ và khử ở 400°C

trong 8 giờ. Tốc độ phản ứng (r) và tỷ lệ tốc độ phản ứng metan hóa CO của các xúc tác trong cùng điều kiện phản ứng như sau:

| | | | |
|-------------------|----------|-----------|---------------|
| Xúc tác: | 7,5Ni/Ti | 37,7Ni/Al | 37,7Ni11Ca/Al |
| r, mmol/g.giờ | 223 | 597 | 5487 |
| Hoạt độ tương đối | 1 | 2,7 | 30,5 |

Vậy, trong điều kiện phản ứng trên hoạt độ của xúc tác 37,7%NiO/ γ -Al₂O₃ cao gấp 2,7 lần so với xúc tác 7,5%NiO/TiO₂. Xúc tác 37,7%NiO + 11%CaO/ γ -Al₂O₃ có hoạt độ cao nhất, cao gấp 11 lần xúc tác 37,7NiO/A và 30 lần so với xúc tác NiO/TiO₂.

Sử dụng phần mềm Mathematica 5.0 để xác định hàm lượng CaO tối ưu trong xúc tác 37,7%NiO+CaO/ γ -Al₂O₃, nhận được hàm lượng

tối ưu CaO theo tính toán là 10,2%, rất gần với kết quả thực nghiệm. Kiểm tra lại bằng thực nghiệm cho thấy, xúc tác chứa 11%CaO và 10,2% CaO có hoạt độ xấp xỉ nhau. Vậy xúc tác 37,7%NiO+10,2%CaO/ γ -Al₂O₃ là xúc tác có thành phần tối ưu cho phản ứng metan hóa carbon monoxit.

Xác định lượng cốc tạo thành trên xúc tác sau 15 giờ phản ứng ở 220°C, với tỷ lệ mol H₂:CO = 100 cho thấy trong cùng điều kiện phản ứng trên xúc tác 37,7%NiO/ γ -Al₂O₃ có 0,05 g cốc/g xúc tác, trong khi đó trên xúc tác 37,7%NiO+10,2%CaO/ γ -Al₂O₃ lượng cốc tạo thành là 0,037g/g. Rõ ràng, phụ gia kiềm đã làm giảm lượng cốc tạo thành, có thể là do nó đã làm giảm tính axit của xúc tác.

IV - KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho phép đưa ra một số kết luận về vai trò của CaO đối với hệ xúc tác NiO+CaO/ γ -Al₂O₃ cho phản ứng metan hóa CO trong khí hidro:

1. Giữa các thành phần xúc tác có tương tác tuy không quá mạnh, do đó trong xúc tác tồn tại tinh thể NiO, CaO tự do và spinel NiAlO₂.

2. Thêm CaO diện tích bề mặt riêng của xúc tác giảm, nhưng kích thước tinh thể niken và độ phân tán niken thay đổi không nhiều. Trong hệ xúc tác 37,7%NiO-CaO/Al₂O₃ với hàm lượng CaO khác nhau kích thước tinh thể của niken nằm trong vùng tối ưu cho phản ứng metan hóa CO - xấp xỉ 20 nm.

3. Canxi có tác dụng hai mặt: một mặt, làm tăng khả năng hấp phụ phân ly CO và tăng lượng số tâm hoạt động Ni²⁺ trong xúc tác dẫn đến tăng hoạt độ xúc tác và giảm tạo cốc trong quá trình phản ứng, mặt khác nó lại có tác dụng làm tăng sự thiếu kết của niken trong quá trình

khử và làm giảm khả năng khử của niken dẫn đến giảm hoạt độ xúc tác.

4. Hàm lượng tối ưu của CaO trong xúc tác 37,7%NiO/Al₂O₃ là 10,2%. Xúc tác này có hoạt độ cao gấp 11 hoạt độ của xúc tác 37,7%NiO/Al₂O₃ và gấp 30,5 lần 7,5%NiO/TiO và trên xúc tác này CO chuyển hóa gần như hoàn toàn thành metan ngay ở nhiệt độ 180°C.

Đồng thời kết quả nghiên cứu cho phép lựa chọn điều kiện tối ưu điều chế xúc tác là xúc tác cần được nung ở 600°C trong 4 giờ và khử ở 400°C, 8 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. F. Gusovius, T. C. Watling, R. Prins. Applied catalysis A: General, 188, P. 187 (1999).
2. Luu Cam Loc, Nguyen Manh Huan, Nguyen Kim Dung, Nguyen Huu Huy Phuc, Ho Si Thoang. J. Advanced in Natural Sciences (chờ đăng).
3. Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima. Applied Catalysis A: General, 253, P. 381 (2003).
4. C. E. Quincoces, S. Dicundo, A. M. Alvarez, M. G. Gonzalez. Materials letters, 20, P. 21 (2001).
5. T. Osaki, T. Mori. J. Catal., 204, P. 89 (2001).
6. Z. L. Zhang and X. E. Verykios. Catal. Today, Vol. 21, N.2-3, P. 589 (1994).
7. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori. Applied Catalysis A: General, 144, P. 111 (1996).
8. C. P. Huang and J. T. Richardson. J. Catal., 51, P. 1 (1978).