

XÚC TÁC V_2O_5/TiO_2 CHO PHẢN ỨNG OXI HOÁ TOLUEN

Phạm Thanh Huyền, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yêm

Khoa Công nghệ Hoá học, Đại Học Bách Khoa Hà Nội

Số 1 - Đại Cồ Việt - Hà Nội

(ĐT: 8692441 - Email: pthuyen@mail.hut.edu.vn)

SUMMARY

The catalytic activities of V_2O_5/TiO_2 catalyst for many oxidation processes have been attracted the attention of many scientists for the last ten years. The properties of this catalyst depend on the property of support materials, the coverage of V_2O_5 on TiO_2 , the redox properties, as well as its acidity. In this paper, the characteristics of V_2O_5/TiO_2 catalysts prepared from vanadyl oxalate precursor and their catalytic activity for the oxidation of toluene to benzaldehyde are reported.

I. Mở đầu.

Tính chất xúc tác của hệ xúc tác V_2O_5/TiO_2 cho nhiều phản ứng oxi hoá đã thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học trong hơn 10 năm qua. Khả năng hoạt động của hệ xúc tác này phụ thuộc vào tính chất của chất mang sử dụng, độ che phủ bề mặt của V_2O_5 lên chất mang TiO_2 , tính chất oxi hoá khử, cũng như độ axit của hệ [1-4].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu các đặc trưng của hệ xúc tác V_2O_5/TiO_2 được điều chế từ tiền chất oxalat vanadi, hoạt tính của xúc tác được xác định cho phản ứng oxi hoá không hoàn toàn toluen thành benzaldehyt.

Sự thay đổi cấu trúc của hệ xúc tác trong quá trình nung được nghiên cứu bằng phương pháp DTA/TGA. Cấu trúc tinh thể của xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp XRD. Trạng thái oxi hoá khử và trạng thái đơn lớp bề mặt của xúc tác được xác định bằng phương pháp TPR. Độ axit và sự phân bố các tâm axit bề mặt được xác định bằng phương pháp NH_3 -TPD.

II. Thực nghiệm.

Xúc tác V_2O_5/TiO_2 được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm. Dung dịch oxalat vanadi được tẩm lên oxit titan (dạng anatase, có diện tích bề mặt $55 \text{ m}^2/\text{g}$), để khô tự nhiên trong vòng 24 giờ, sau đó sấy ở 120°C trong 14 giờ. Nghiền và rây lấy cỡ hạt 0,4 - 0,5 mm. Sau đó nung ở 450°C trong 3 giờ để chuyển oxalat vanadi về dạng V_2O_5 . Thành phần các mẫu xúc tác đã điều chế được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần các mẫu xúc tác đã điều chế

Mẫu	V2T	V4T	V6T	V8T ^(*)	V10T
% V_2O_5 (% khối lượng)	2	4	6	8	10
% TiO_2 (% khối lượng)	98	96	94	92	90

^(*)Theo G.C. Bond [5] khi bề mặt oxit titan bị che phủ hoàn toàn bởi các đơn vị V_2O_5 , giá trị đơn lớp bề mặt tương ứng với $10 \text{ V}/\text{nm}^2$ hay $0,145\%$ trọng lượng V_2O_5/m^2 . Như vậy với chất mang anatase có bề mặt riêng $55 \text{ m}^2/\text{g}$, mẫu xúc tác 8% V_2O_5/TiO_2 sẽ tương ứng với trạng thái đơn lớp bề mặt.

Cấu trúc tinh thể xúc tác được phân tích trên máy nhiễu xạ Ronghen Siemens D5005 của CHLB Đức, tại Trung tâm khoa học vật liệu, trường ĐH KHTN, ĐH QG HN. Chế độ phân tích: ống phát tia Cu với bước sóng $K_\alpha=1,54056 \text{ \AA}$, điện áp 40KV, cường độ ống phóng 30

mA, nhiệt độ 25⁰C, góc quét 2θ = 5 - 60⁰, bước quét 0,003⁰ v.v...

Phân tích nhiệt DTA và TGA được tiến hành trên máy Shimadzu DTA-50 và Shimadzu TGA-50H của Nhật, tại Phòng phân tích nhiệt, Viện Hoá học, Trung tâm KHTN và CN QG. Các mẫu phân tích được đặt trong chén cân Pt, nung trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 700⁰C, tốc độ gia nhiệt 10⁰C/phút.

Tính chất oxi hoá khử của hệ xúc tác V₂O₅/TiO₂ được nghiên cứu bằng phương pháp khử hoá theo chương trình nhiệt độ (TPR). Quá trình được tiến hành trên máy AutoChem II 2920 Micromeritics tại Phòng thí nghiệm lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác, khoa công nghệ Hoá học, Đại học Bách Khoa Hà nội. Mẫu xúc tác (khoảng 200 mg) được khử trong dòng H₂ (40 ml/phút) đồng thời được gia nhiệt theo chương trình nhiệt độ (10⁰C/phút) từ 25⁰C lên 800⁰C. Lượng H₂ tiêu thụ được xác định bằng detector dẫn nhiệt (TCD). Trong quá trình khử, các kim loại ở trạng thái hoá trị cao sẽ bị khử xuống trạng thái hoá trị thấp. Mỗi pic khử sẽ tương ứng với 1 mức chuyển trạng thái hoá trị. Dựa vào diện tích pic khử người ta sẽ xác định được lượng H₂ tiêu thụ. Lượng H₂ tiêu thụ nhiều hay ít sẽ tương ứng với sự khử khó hay dễ của kim loại nghiên cứu [6].

Lực axit và lượng các tâm axit tương ứng được xác định bằng phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (NH₃-TPD) trên máy Autochem II 2920 Micromeritics. Mẫu xúc tác (khoảng 100 - 200 mg) được gia nhiệt đến 300⁰C trong dòng He để làm sạch hơi ẩm và tạp chất bám trên bề mặt. Sau đó được hấp phụ bão hoà NH₃ tại 100⁰C. Tiếp theo thổi dòng He qua bề mặt mẫu trong 60 phút để đuổi NH₃ bị hấp phụ vật lý và NH₃ trong thể tích dư. Quá trình giải hấp được tiến hành từ 100⁰C lên 650⁰C (tốc độ gia nhiệt 10⁰C/phút). Hàm lượng khí giải hấp được xác định bằng detector dẫn nhiệt TCD.

Hoạt tính xúc tác được xác định cho phản ứng oxi hoá toluen bằng oxi không khí. Quá trình được tiến hành trên sơ đồ dòng vi lượng với 0,5 gam xúc tác, nhiệt độ phản ứng 350⁰C, tỉ lệ toluen/không khí : 1/76. Sản phẩm thu sau 30 phút ở dạng khí được phân tích trên máy sắc ký GC14B Shimadzu, cột mao quản SPB5 dài 30m, khí mang N₂, detector FID.

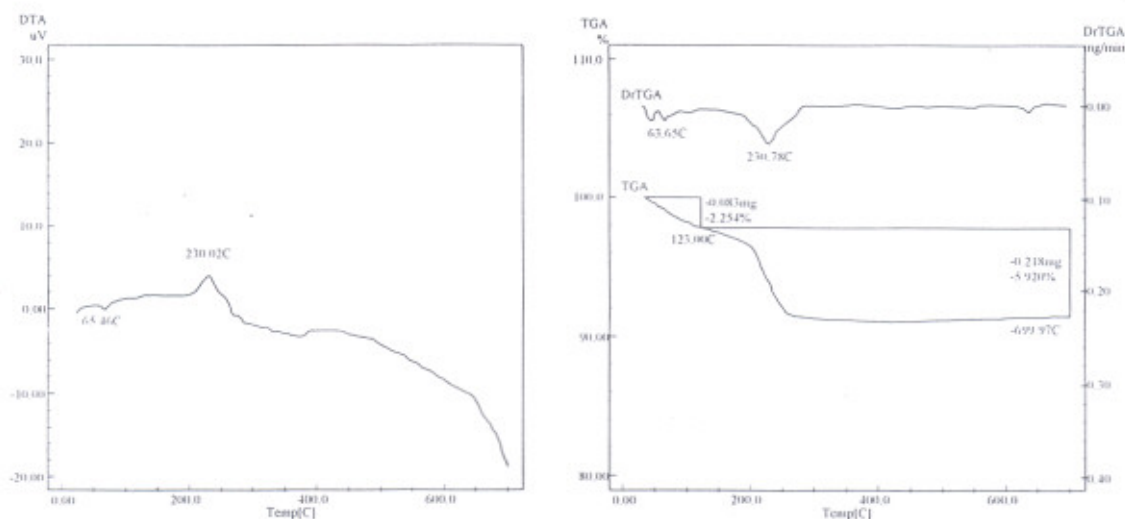
III. Kết quả và thảo luận.

1. Phân tích nhiệt TGA/DTA.

Kết quả phân tích nhiệt DTA/TGA của mẫu V8T được cho trong hình 1.

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA) mẫu xúc tác 8% V₂O₅/TiO₂ (ký hiệu V8T) cho thấy có một pic thu nhiệt tại 65,46⁰C và một pic tỏa nhiệt tại 230,03⁰C. Tương ứng trên giản đồ DSC-TGA, ta thấy xuất hiện 2 điểm thay đổi cấu trúc tại nhiệt độ 63,65⁰C và 230,78⁰C. Pic thu nhiệt là do quá trình mất nước vật lý, tương ứng với điểm thay đổi cấu trúc ở 63,65⁰C. Pic tỏa nhiệt xuất hiện là do quá trình oxi hoá phân huỷ tiền chất oxalat vanadi thành V₂O₅ và CO₂ theo phương trình sau:





Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt DTA/TGA của mẫu xúc tác V8T

Quá trình oxi hoá phân huỷ này tương ứng với điểm thay đổi cấu trúc ở 230,78°C.

Hiện tượng này cũng được nhận thấy trên giản đồ TGA. Từ 25 đến 120°C, mẫu V8T mất 2,254% trọng lượng do quá trình mất nước vật lý. Từ 120 đến 270°C mẫu mất 5,92% trọng lượng do sự oxi hoá phân huỷ tiền chất oxalat vanadi thành V_2O_5 . Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, trọng lượng và cấu trúc của mẫu không thay đổi. Như vậy tiền chất oxalat vanadi bị phân huỷ thành V_2O_5 ở nhiệt độ dưới 270°C.

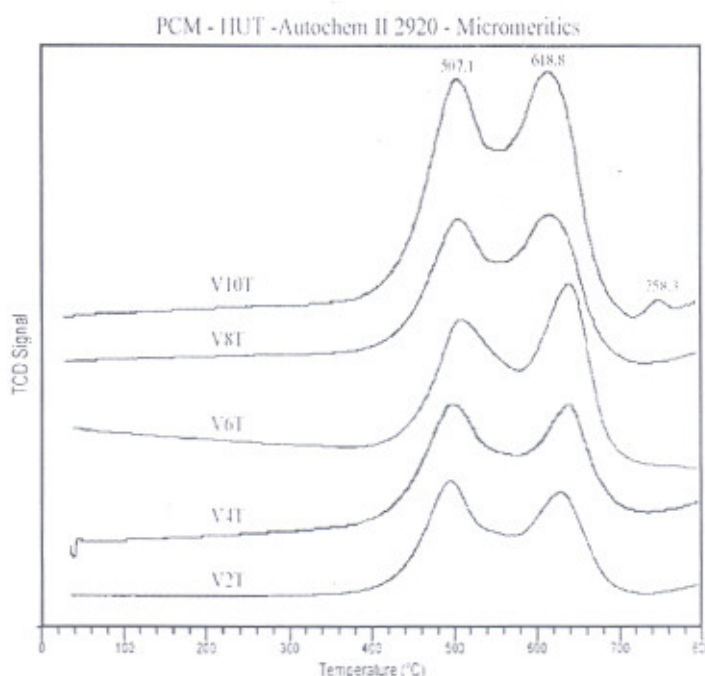
2. Khử hoá theo chương trình nhiệt độ (TPR).

Giản đồ TPR của các mẫu xúc tác (2-10%) V_2O_5/TiO_2 được thể hiện trên hình 2.

Trong giản đồ phân tích TPR của các mẫu xúc tác V_2O_5/TiO_2 (2-8%) ta thấy chỉ xuất hiện 2 pic khử đặc trưng ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với nhiệt độ khử của V_2O_5 không mang trên chất mang. Theo tác giả Israel [3], 2 pic này tương ứng với quá trình khử $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ và $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ và phản ánh sự cùng tồn tại của 2 dạng monovanadat biệt lập (VO_x) và polyvanadat ($[VO_x]_n$).

Ở mẫu xúc tác 10% V_2O_5/TiO_2 (V10T), ngoài 2 pic khử này, còn thấy xuất hiện pic khử thứ 3 ở vùng nhiệt độ cao 758,3°C.

Nhiệt độ khử của cả 2 pic khử đặc trưng $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ và $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ thay đổi không đáng kể khi hàm lượng V_2O_5 tăng. Tuy vậy, lượng H_2 tiêu thụ tăng dần và tăng đột ngột ở mẫu V10T (bảng 2). Lượng H_2



Hình 2. Giản đồ TPR của các mẫu xúc tác VxT

tiêu thụ tăng chứng tỏ khả năng khử của $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ và $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ ngày càng khó khi hàm lượng V_2O_5 tăng.

Điều này cho ta thấy rằng: Khi hàm lượng V_2O_5 thấp (dưới trạng thái đơn lớp), V_2O_5 tồn tại ở dạng monovanadat biệt lập (VO_x) hoặc polyvanadat ($[VO_x]_n$) [7] và được phân tán đều trên bề mặt nên dễ bị khử. Khi hàm lượng V_2O_5 tăng chuyển qua trạng thái đa lớp, V_2O_5 sẽ tồn tại cả ở pha tinh thể. Sự xuất hiện V_2O_5 ở pha tinh thể có thể đã che phủ các nhóm monovanadat biệt lập (VO_x) và polyvanadat ($[VO_x]_n$), do vậy làm các nhóm này khó bị khử hơn, tức là cần nhiều H_2 hơn mới có thể khử V^{5+} thành V^{4+} và V^{3+} . Sự xuất hiện pha tinh thể V_2O_5 cũng làm xuất hiện pic khử thứ 3 ở vùng nhiệt độ cao.

Bảng 2: Nhiệt độ khử của các pic đặc trưng và hàm lượng H_2 tiêu thụ

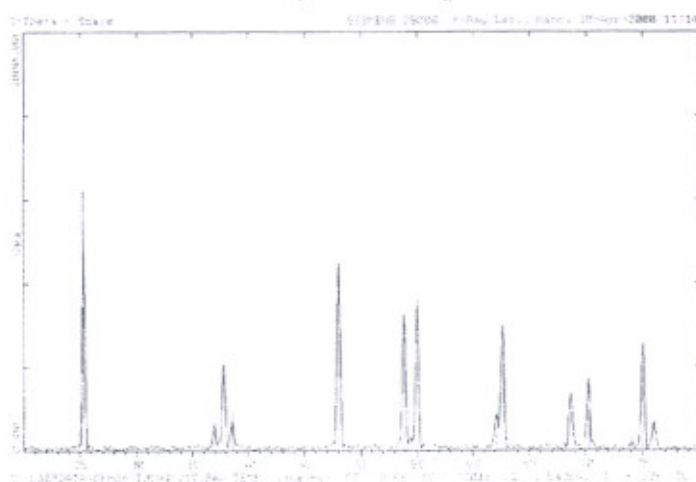
Mẫu xúc tác	$V^{5+} \rightarrow V^{4+}$		$V^{4+} \rightarrow V^{3+}$		Pic thứ 3	
	T_{max}	V_{H_2} (mmol/g _{xt})	T_{max}	V_{H_2} (mmol/g _{xt})	T_{max}	V_{H_2} (mmol/g _{xt})
V2T	493,5	0,237	629,6	0,208	-	-
V4T	497,0	0,311	637,9	0,244	-	-
V6T	505,1	0,466	642,9	0,559	-	-
V8T	506,7	0,510	618,2	0,585	-	-
V10T	507,1	1,820	618,8	1,890	758,3	0,076

Như vậy, phương pháp TPR chứng minh trạng thái đơn lớp của hệ xúc tác V_2O_5/TiO_2 tương ứng với mẫu xúc tác 8% V_2O_5/TiO_2 . Khi vượt qua trạng thái đơn lớp, lượng H_2 tiêu thụ cho quá trình khử sẽ tăng mạnh và ngoài 2 pic đặc trưng cho quá trình khử $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ và $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$, thì còn thấy xuất hiện pic khử thứ 3 ở vùng nhiệt độ cao.

3. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD).

Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu xúc tác V8T được cho trong hình 3.

Trên phổ XRD của mẫu 8% V_2O_5/TiO_2 chỉ xuất hiện các pic có cường độ mạnh đặc trưng cho dạng anatas của chất mang TiO_2 , không thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho tinh thể V_2O_5 . Sự vắng mặt các pic đặc trưng cho V_2O_5 ở pha tinh thể một lần nữa khẳng định xúc tác V8T vẫn nằm ở dưới trạng thái đơn lớp bề mặt, chưa chuyển sang trạng thái đa lớp bề mặt [8].



Hình 3: Phổ XRD của mẫu V8T

4. Giải hấp amoniac theo chương trình nhiệt độ (NH_3 _TPD)

Quá trình giải hấp amoniac theo chương trình nhiệt độ (NH_3 _TPD) được sử dụng để xác định lực axit và lượng của các tâm axit tương ứng. Dựa vào diện tích pic giải hấp tại các nhiệt độ khác nhau ta có thể xác định được lượng NH_3 tiêu thụ, từ đó đánh giá được độ mạnh và sự phân bố của các tâm axit. Các tâm axit yếu sẽ giải hấp phụ NH_3 ở nhiệt độ thấp và ngược lại.

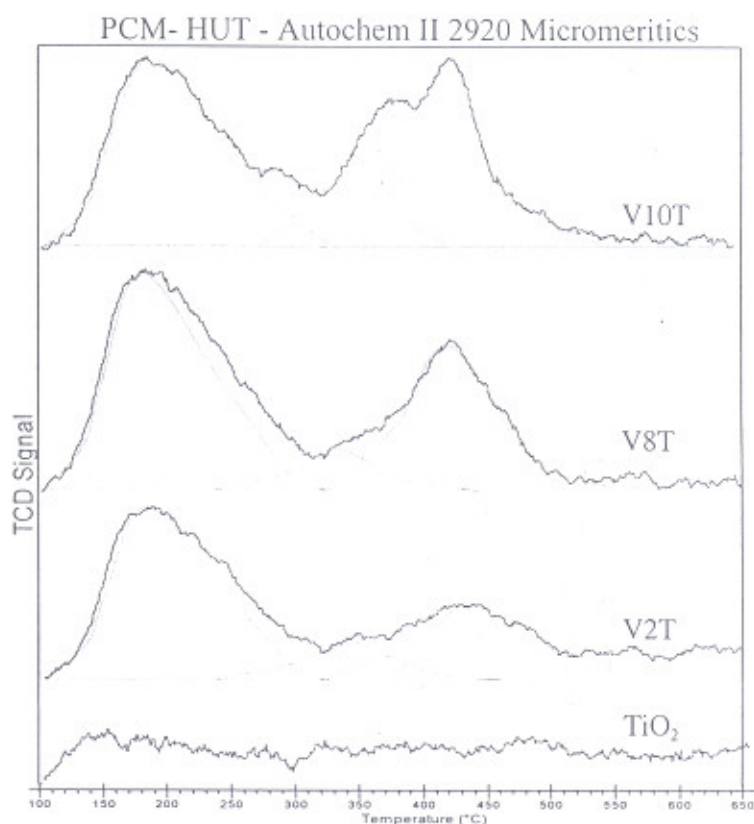
Qua nghiên cứu NH_3 _TPD và nghiên cứu hấp phụ NH_3 bằng phổ hồng ngoại (FT-IR), Israel E. W. [3], Luca L. [9] và Busca G. [10] đã chứng minh rằng, trên xúc tác $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, các V^{5+} trong nhóm ($\text{V}=\text{O}$) đóng vai trò của các tâm axit Lewis, còn các nhóm $\text{V}-\text{OH}$ trên bề mặt đóng vai trò của các tâm axit Bronsted.

Giản đồ giải hấp NH_3 theo chương trình nhiệt độ của TiO_2 và các mẫu xúc tác VxT được đưa ra trong hình 6.

Trên giản đồ NH_3 _TPD của các mẫu xúc tác V2T, V8T, V10T (hình 6) ta thấy có 2 pic giải hấp chính với $T_{\text{max}} = 170$ và 420°C , tương ứng với các tâm axit hấp phụ NH_3 yếu và mạnh. Ngoài ra, trên giản đồ NH_3 _TPD của mẫu V10T còn thấy xuất hiện một vai nhỏ ở vùng $T_{\text{max}} = 370^\circ\text{C}$, tương ứng với các tâm axit trung bình. Nếu chỉ căn cứ vào sự xuất hiện của các đỉnh pic giải hấp thì ta thấy ở mẫu V2T và V8T không tồn tại các tâm axit trung bình.

Tuy nhiên, theo Dao Li [11] và Subrahmanyam [12], trong giản đồ giải hấp NH_3 , các pic giải hấp tương ứng với các tâm axit yếu, trung bình và mạnh bị che phủ lên nhau và sự phân bố các tâm axit có thể được xác định theo dạng đường cong Gausse (hình 6). Vùng giải hấp NH_3 từ 100 - 320°C tương ứng với các tâm axit yếu, từ 240 - 430°C tương ứng với các tâm axit trung bình và từ 320 - 600°C tương ứng với các tâm axit mạnh [11, 12].

Dựa theo sự phân chia giản đồ giải hấp NH_3 theo dạng đường cong Gausse có thể xác định sự phân bố cường độ của các tâm axit như trong bảng 3.



Hình 6. Giản đồ NH_3 _TPD của TiO_2 và các mẫu VxT và sự phân bố các tâm axit theo dạng đường cong Gausse

Bảng 3: Độ axit ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{xt}}$) và sự phân bố cường độ các tâm axit.

Mẫu xúc tác	Tâm axit yếu ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{xt}}$)	Tâm axit trung bình ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{xt}}$)	Tâm axit mạnh ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{xt}}$)	Độ axit tổng ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{xt}}$)
V2T	48,08	5,17	15,41	68,66
V8T	63,03	5,50	33,21	101,74
V10T	51,15	10,94	47,56	109,65

Ở hàm lượng V_2O_5 thấp (V2T), các tâm axit yếu có cường độ lớn, tâm axit mạnh có cường độ thấp hơn nhiều. Khi tăng hàm lượng V_2O_5 , số tâm axit mạnh và trung bình tăng dần lên, trong khi đó tâm axit yếu tăng và đạt cực đại tại mẫu V8T (ứng với trạng thái đơn lớp bề mặt) và giảm đi khi vượt qua trạng thái đơn lớp (mẫu V10T).

Như vậy sự tăng cường độ pic giải hấp NH_3 ở vùng nhiệt độ cao có thể tương ứng với sự tăng số lượng nhóm polyvanadat và sự xuất hiện của V_2O_5 tinh thể trên bề mặt xúc tác khi hàm lượng V_2O_5 tăng.

4. Phản ứng oxi hoá toluen trên xúc tác V_2O_5/TiO_2 .

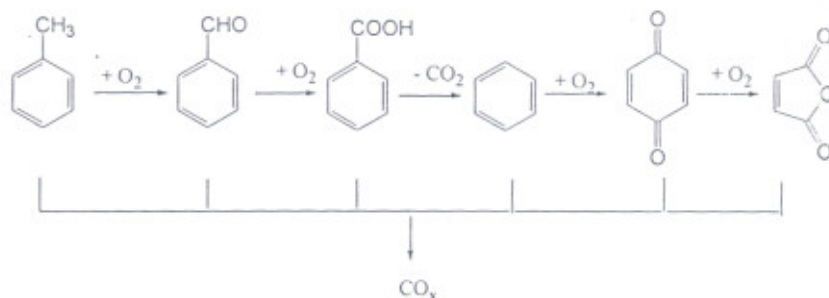
Độ chuyển hoá (C), độ chọn lọc (S) tạo thành các sản phẩm benzaldehyt, axit benzoic và benzen của phản ứng oxi hoá toluen trên các xúc tác VxT được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của hàm lượng V_2O_5 đến độ chuyển hoá (C) và độ chọn lọc (S) của phản ứng oxi hoá toluen.

Xúc tác	C, %	$S_{\text{benzaldehyt}}, \%$	$S_{\text{axit benzoic}}, \%$	$S_{\text{benzen}}, \%$	$S_{CO_x}, \%$
V2T	20,43	62,99	5,91	3,98	27,12
V4T	25,84	63,62	6,15	6,72	23,51
V6T	32,60	68,46	6,86	8,53	16,15
V8T	40,12	73,89	7,58	9,12	9,47
V10T	28,91	62,32	8,23	11,76	17,69

Khi hàm lượng V_2O_5 tăng từ 2 đến 10 % (tương ứng với các mẫu từ V2T đến V10T), độ chuyển hoá và độ chọn lọc tạo sản phẩm benzaldehyt tăng và đạt cực đại tại mẫu V8T. Trong khi đó độ chọn lọc tạo sản phẩm axit benzoic và benzen tăng dần, độ chọn lọc tạo CO_x giảm và đạt cực tiểu tại mẫu V8T (ứng với trạng thái đơn lớp bề mặt).

Theo Zingmin Zhu [13] và M. Hassan Zahedi Niaki [14], quá trình oxi hoá toluen diễn ra theo sơ đồ sau:



Như vậy, ngoài sản phẩm chính là benzaldehyt, quá trình còn có thể tạo ra các sản phẩm phụ khác như axit benzoic, benzen, quinon, anhydrit maleic và CO_x . Cũng theo sơ đồ này benzen được tạo ra do phản ứng decarboxyl hoá axit benzoic.

Tuy nhiên theo Subrahmanyam Ch. [12], benzen được tạo thành do phản ứng dealkyl hoá toluen trên các tâm axit. Như đã trình bày ở trên, độ axit tổng của các mẫu xúc tác tăng khi hàm lượng V_2O_5 tăng (bảng 3), do vậy làm tăng lượng benzen tạo thành (bảng 4).

Theo kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi [15], các tâm polyvanadat xúc tác cho phản ứng oxi hoá không hoàn toàn toluen thành benzaldehyt và axit benzoic, trong khi đó các tâm monovanadat xúc tác cho phản ứng oxi hoá hoàn toàn toluen thành CO_x . Vì vậy, ở hàm

lượng V_2O_5 thấp (mẫu V2T), trên bề mặt xúc tác tồn tại chủ yếu là các tâm monovanadat, nên độ chọn lọc sản phẩm benzaldehyt cũng không cao, do lượng CO_x tạo ra lớn. Khi xúc tác tồn tại ở trạng thái đơn lớp bề mặt, tỉ lệ các tâm poly- và monovanadat là thích hợp nhất cho phản ứng oxi hoá toluen, vì vậy độ chuyển hoá toluen và độ chọn lọc benzaldehyt là cao nhất.

Theo cơ chế Mars-van Krevelen [3,16-19], trong quá trình oxi hoá hydrocacbon trên xúc tác kim loại chuyển tiếp, các xúc tác oxit sẽ tham gia vào một chu trình oxi hoá - khử. Trước tiên các oxit sẽ nhường các oxi mạng lưới của mình (O^{2-}) cho hydrocacbon (oxit kim loại bị khử) để chuyển về trạng thái hoá trị thấp hơn, sau đó chúng sẽ bị oxi hoá bởi oxi để chuyển về trạng thái oxi hoá ban đầu. Như vậy, chỉ có tâm xúc tác dễ dàng tham gia vào quá trình oxi hoá khử thì mới đóng vai trò xúc tác.

Khi xúc tác chuyển qua trạng thái đa lớp bề mặt, trên bề mặt xúc tác còn tồn tại cả các tinh thể V_2O_5 , các tinh thể này che phủ các tâm poly- và monovanadat làm các tâm này khó bị khử hơn và do vậy làm giảm độ chuyển hoá.

IV. Kết luận:

Đã tiến hành điều 5 mẫu xúc tác V_2O_5/TiO_2 với hàm lượng V_2O_5 thay đổi từ 2-10% và nghiên cứu các đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp DTA/TGA, TPR, XRD, NH_3 -TPD và thử hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hoá toluen. Mẫu xúc tác 8% V_2O_5/TiO_2 cho độ chuyển hoá toluen và độ chọn lọc benzaldehyt cao nhất.

Trạng thái đơn lớp bề mặt của xúc tác được xác định bằng phương pháp TPR ứng với xúc tác 8% V_2O_5/TiO_2 phù hợp với tính toán lý thuyết và được khẳng định bằng phổ XRD.

Lực axit và cường độ của các tâm axit được xác định bằng cách phân chia giản đồ giải hấp NH_3 theo dạng đường cong Gausse.

Lời cảm ơn.

Tác giả xin chân thành cảm ơn Ban giám đốc và các đồng nghiệp Phòng thí nghiệm lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác, Khoa công nghệ Hoá học, Trường đại học Bách Khoa Hà nội đã tạo điều kiện cho chúng tôi hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dmitri A. Bulushev, Liubov Kiwi-Minsker, Albert Renken; Catal. today 2000, 61, 271-277.
2. B. Grzybowska-Swierkosz; Appl. Catal. A: General 1997, 157, 263-310
3. Israel E. W., Bert M. W.; Appl. Catal. A: General 1997, 157, 67-90
4. Marta P., Claudia D., Alfredo C. Esther P.; Appl. Catal. A: General 1998, 169, 373-379.
5. G.C Bond; Appl. Catal. A: General 1997, 157, 91-103.
6. M.A. Reiche, M. Maciejewski, A. Baiker; Catal. Today 2000, 56, 347-355.
7. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Văn Thi; Tạp chí Hoá học, 2002, T. 40, số ĐB, tr. 45-47.
8. Nguyễn Văn Hoà, Nguyễn Hữu Phú; Tạp chí Hoá học, 2002, T. 40, số 1, tr. 59-66.

9. Luca Lietti, Isabella Nova, Gianguido Ramis, Lorenzo Dall'Acqua, Guido Busca, Elio Giamello, Pio Forzatti, and Fiorenzo Bregani; *Journal of Catalysis* 1999, 187, 419–435.
10. G. Busca, G. Martra, A. Zecchina; *Catal. Today* 2000, 56, 361–370
11. Dao Li, Fang Li, Jie Ren, Yuhan Sun; *Appl. Catal. A: General*, 2003, 241, 15–24
12. Ch. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken, T.K. Varadarajan; *Appl. Catal. A: General*, 2003, 241, 205–215
13. Jingmin Zhu, S. Lars T. Andersson; *Journal of Catalysis* 1990, 126, 92–100.
14. M. Hassan Zahedi-Niaki, S.M. Javaid Zaidi, S. Kaliaguine; *Appl. Catal. A: General* 2000, 196, 9–24
15. Phạm Thanh Huyền, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yêm, *Tạp chí khoa học và công nghệ* 2003, chờ in.
16. E.M. Gaigneaux, H.M. Abdel Dayem, E. Godard, P. Ruiz, *Appl. Catal. A: General* 2000, 202, 265–283
17. Paul J. Gellings, Henny J.M. Bouwmeester; *Catal. Today* 2000, 58, 1–53
18. Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, 1979, McGraw-Hill book company.
19. R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew; *Fundamental of Industrial Catalytic Processes*, 1997, Blackie Academic & Professional.