

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC MgO, Co/SiO₂ TRONG PHẢN ỨNG FISCHER-TROPSCH Ở ÁP SUẤT THƯỜNG

Vũ An^{1*}, Lê Thái Sơn¹, Trần Thanh Phương¹, Đào Quốc Tuyền², Hoàng Trọng Yêm²

¹Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao Công nghệ, Viện Dầu khí Việt Nam

²Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 12-01-2015; Chấp nhận đăng 24-6-2015

Abstract

The catalyst samples MgO, 25 %Co/SiO₂ with different content of MgO have been prepared by incipient wetness impregnation method using Mg(NO₃)₂ solution and 25 %Co/SiO₂ support. The catalyst was characterized by XRD, BET, TPD CO and TPR-H₂ methods and catalytic activity was determined by Fischer-Tropsch synthesis reaction at ambient pressure. The obtained results show that the catalyst has the highest metal dispersal degree and reaction over this catalyst gave a higher C₅₊ product distribution than that of 25 %Co/SiO₂.

Keywords. Fischer-Tropsch synthesis, cobalt catalyst, promoter MgO.

1. GIỚI THIỆU

Xúc tác cho quá trình Fischer-Tropsch (F-T) hiện nay chứa thành phần xúc tác và chất xúc tiến mang trên loại chất mang có diện tích bề mặt lớn. Chất xúc tác sử dụng trong quá trình F-T chủ yếu là Coban (Co) do có cửa sổ hoạt động ở vùng nhiệt độ 200-250 °C, hoạt tính và độ chọn lọc các sản phẩm C₅₊ cao, hoạt tính rất thấp với phản ứng WGS, thích hợp với nguyên liệu có tỷ lệ H₂/CO từ 2-2,3. Các loại chất xúc tiến thông thường là các kim loại quý như Pt, Pd và Rh được bổ sung với hàm lượng nhỏ làm giảm kích thước hạt Co trên bề mặt, chất xúc tiến này có thể đóng vai trò thúc đẩy hiệu ứng hydro tràn đây. Ngoài ra, hoạt tính của xúc tác Co trong quá trình F-T còn được hỗ trợ bởi các oxit kim loại như CeO, MnO, MgO,... do sự hình thành dạng oxit kim loại bền giữa ranh giới của các hạt Co và chất mang hoặc hình thành dạng oxit kim loại tương đối trợ với quá trình khử trên bề mặt các hạt coban oxit tạo các tâm kim loại tách rời nhau giữa các oxit kim loại xúc tiến, dẫn tới tăng độ ổn định của các hạt Co chống lại sự kết tụ trong suốt quá trình khử hoặc tái sinh xúc tác [1-5].

Đối với chất mang trong các quá trình F-T, γ -Al₂O₃ được sử dụng phổ biến nhất. Tuy nhiên, chất mang này có chứa tâm axit mạnh do vậy trong phản ứng sản phẩm của phản ứng có chứa nhiều phân đoạn từ C₅-C₁₁. Để định hướng ưu tiên nhiều sản phẩm nhiên liệu lỏng trong phân đoạn C₁₂₊ nhiều chất mang đã được sử dụng để thay thế γ -Al₂O₃ đặc

biệt là loại vật liệu SiO₂ có phân bố mao quản tập trung từ 2-50 nm (MQTB). Vì vậy trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp xúc tác Co trên chất mang SiO₂ và sử dụng MgO như là chất xúc tiến cho quá trình. Xúc tác sau khi tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý để xác định ảnh hưởng của chất xúc tiến MgO đến xúc tác Co/SiO₂ thông qua đánh giá sự thay đổi thành phần pha, diện tích bề mặt và phân bố lỗ xốp, các trạng thái khử của oxit Co và đặc biệt là mức độ phân tán Co trên chất mang [6-9].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp xúc tác

Xúc tác MgO, 25 %Co/SiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm nhiều lần dung dịch Mg(NO₃)₂ lên chất mang 25 %Co/SiO₂ đã được sấy ở 110 °C. Sau khi tẩm mẫu được nung ở 550 °C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút để thu được xúc tác MgO, 25 %Co/SiO₂ với các hàm lượng 0,1, 0,2 và 0,4 % MgO.

2.2. Phân tích đặc trưng xúc tác

2.2.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD chủ yếu được sử dụng để xác định trạng thái pha tinh thể coban trên bề mặt chất mang. Các trạng thái tinh thể này liên quan mật thiết đến

quá trình khử các dạng coban trên bề mặt về trạng thái coban kim loại. Phổ nhiễu xạ Ronghen XRD của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Bruker D8 Advance (Đức) tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu Xúc tác, trường ĐHBK HN, ống phát tia Ronghen bằng Cu (có bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$); góc quét thay đổi từ 5° đến 70° ; bước quét $0,05^\circ$ và tốc độ quét $0,5$ giây.

2.2.2. Hấp phụ/Nhả hấp phụ nitơ (BET)

Phương pháp này được sử dụng chủ yếu để xác định sự thay đổi diện tích bề mặt và phân bố mao quản khi tẩm xúc tác và oxit xúc tiến lên chất mang SiO_2 . Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ nitơ được đo bằng thiết bị Micromeritics ASAP 2010, và dữ liệu thu được tại nhiệt độ của nitơ lỏng, 77 K . Các mẫu phân tích ($0,2-0,3 \text{ g}$) được loại khí ở 300°C qua đêm trong chân không 10^{-6} Torr trước khi đo. Diện tích bề mặt được tính toán từ phương trình Brunauer – Emmett – Teller (đa điểm).

2.2.3. Khử hóa theo chương trình nhiệt độ (TPR)

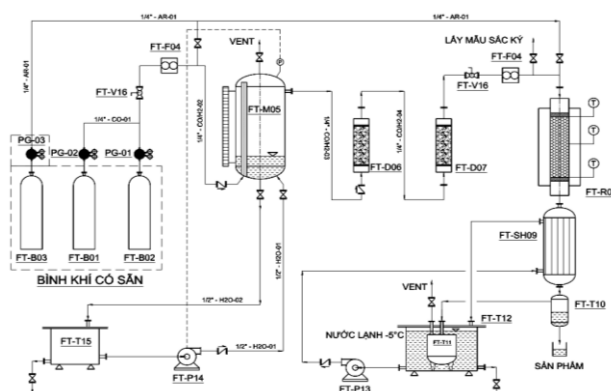
Quá trình chuyển trạng thái của oxit coban về coban kim loại được xác định bằng phương pháp khử hóa theo chương trình nhiệt độ dưới dòng khí H_2 . Từ quá trình khử hóa có thể xác định được hiệu quả của quá trình phân tán. Các thí nghiệm TPR được tiến hành trong một thiết bị phản ứng vi dòng hình chữ U làm bằng quartz và được kết nối với một detector dẫn nhiệt (TCD). Các mẫu xúc tác trước tiên được rửa trong dòng khí Ar tại 350°C để loại bỏ vết nước. Khí khử là hỗn hợp $10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ được nạp vào thông qua một bộ điều khiển lưu lượng dòng. Mẫu được gia nhiệt từ 50 đến 800°C với tốc độ gia nhiệt là $10^\circ \text{C}/\text{phút}$. Lượng mẫu đưa vào $0,2-0,5 \text{ g}$. Đặc biệt bẫy lạnh để bẫy nước sinh ra trong quá trình khử.

2.2.4. Hấp phụ xung CO (CO pulse chemisorption)

Hấp phụ CO một mặt xác định được cực đại hấp phụ CO ở một nhiệt độ nhất định từ đó dự đoán vùng nhiệt độ phản ứng tối ưu. Mặt khác, hấp phụ CO cũng cho biết dung lượng hấp phụ từ đó xác định được độ phân tán kim loại trên bề mặt chất mang. Quá trình hấp phụ xung CO được đo bằng máy Micromeritics AutoChem II với một thiết bị phản ứng chữ U làm bằng quartz, được kết nối với một detector dẫn nhiệt (TCD). Trước khi hấp phụ CO, các xúc tác được khử trong dòng H_2 ở 400°C trong 60 phút với tốc độ gia nhiệt $10^\circ \text{C}/\text{phút}$, làm sạch ở 405°C bằng He. Lượng mẫu đưa vào $0,2-0,5 \text{ g}$. Dòng CO được đưa vào với tốc độ $15 \text{ ml}/\text{phút}$

trong 10 phút, và hấp phụ hóa học CO được tiến hành ở nhiệt độ 35°C .

2.3. Thiết bị tổng hợp F-T



Hình 1: Thiết bị phản ứng khí tổng hợp ở áp suất thường

1. FT-B01,2,3: Bình khí CO , H_2 , AR
2. FT-F04: Thiết bị điều chỉnh lưu lượng khí
3. FT-M05: Bình trộn khí CO và H_2
4. FT-D06: Cột tách ẩm xút
5. FT-D05: Cột tách ẩm silicagel
6. FT-R08: Thiết bị phản ứng chính
7. FT-T15: Bồn chứa nước
8. FT-SH09: Thiết bị sinh hàn nước lạnh
9. FT-T10: Bình chứa sản phẩm nặng
10. FT-T11: Bình chứa sản phẩm nhẹ
11. FT-T12: Bồn chứa nước lạnh -5°C
12. FT-T13: Bom nước làm mát
13. FT-T13: Bom nước tăng áp

Xúc tác được đặt trong ống phản ứng bằng thép đường kính $\phi = 150 \text{ mm}$. Trước tiên xúc tác được xử lý bằng argon, sau đó nâng nhiệt độ lên 550°C và được hoạt hoá bằng H_2 với lưu lượng $5 \text{ ml}/\text{phút}$ trong khoảng 4 giờ để chuyển hết các dạng oxit coban về coban kim loại. Tiếp theo, hạ nhiệt độ xúc tác xuống đến nhiệt độ phản ứng và đưa hỗn hợp khí H_2 , CO đã được chuẩn bị trước (với tỷ lệ được tính toán phù hợp) từ bình trộn khí qua thiết bị làm khô bằng xút và silicagel vào thiết bị phản ứng. Sản phẩm lỏng của phản ứng được ngưng tụ ở nhiệt độ -5°C để phân tách lỏng khí. Sản phẩm này được phân tích bằng thiết bị GC-MS. Phần sản phẩm khí không ngưng tụ tiếp tục được đưa vào thiết bị lấy mẫu tự động sau đó được xác định tỷ lệ thành phần bằng GC-TCD.

2.4. Thiết bị phân tích nguyên liệu và sản phẩm

2.4.1. Thiết bị phân tích thành phần lỏng

Máy sắc ký GC-MS
Khí mang: He, $1,5 \text{ ml}/\text{phút}$.

Cột: DB-5ms: 30 m × 0,02 mm × 0,25 μm

Nhiệt độ injector: 250 °C; split 80: 1

Nhiệt độ cột: 50 °C giữ trong 2 phút, tăng nhiệt lên 200 °C với tốc độ 10 °C /phút, giữ 10 phút sau đó tăng lên 280 °C với tốc độ 15 °C /phút, giữ nhiệt độ này 2 phút.

Nhiệt độ transperline: 280 °C

Detector: MS, chế độ scan.

2.4.2. Thiết bị phân tích thành phần khí

Máy sắc ký GC-TCD

Nhiệt độ injector: 50 °C

Khí mang: He 1,2 ml/phút (2 bar)

Nhiệt độ cột: đẳng nhiệt 70 °C giữ trong 40 phút

Nhiệt độ Detector: 200 °C

Make up gas: He 20 ml/phút.

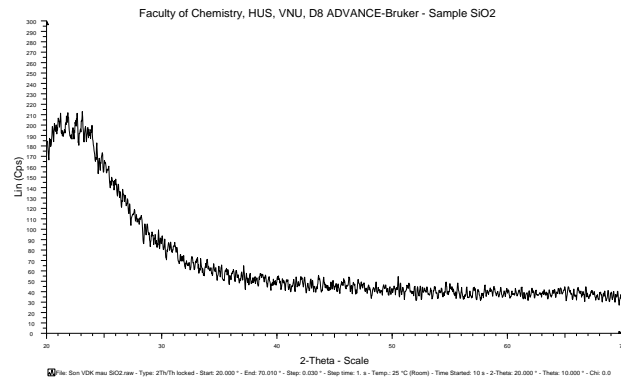
3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng xúc tác MgO, 25%Co/SiO₂

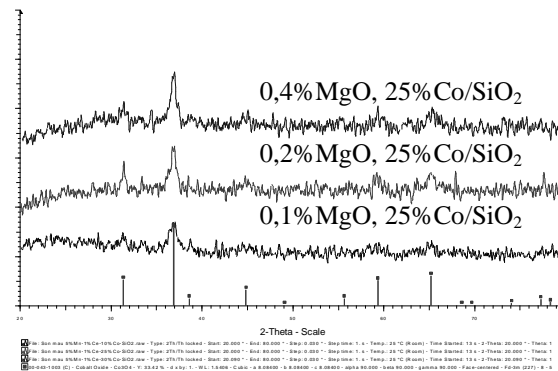
Khác với phổ XRD của chất mang SiO₂ trên hình 2a, phổ XRD của các mẫu xúc tác MgO, 25 %Co/SiO₂ trên hình 2b cho thấy các pic đặc trưng của oxit Co₃O₄ ở các góc quét 2θ: 31^o, 37^o, 45^o, 55^o, 59^o, 65^o. Với hàm lượng MgO có trong xúc tác 25%Co/SiO₂ từ 0,2 đến 0,4 % khối lượng, phổ XRD của các mẫu cho thấy không có sự khác biệt về các đỉnh đặc trưng cũng như cường độ tín hiệu.

Bảng 1 cho kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp của các mẫu xúc tác SiO₂; 25%Co/SiO₂; 0,1 %MgO, 25 %Co/SiO₂; 0,2 %MgO, 25%Co/SiO₂; 0,4 %MgO, 25 %Co/SiO₂ bằng phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ N₂. Kết quả từ bảng 1 cho thấy mẫu 25 %Co tẩm lên chất mang SiO₂ có sự thay đổi đáng kể diện tích bề mặt và phân bố lỗ xốp so với chất mang SiO₂ ban đầu. Tuy nhiên, khi thay đổi hàm lượng MgO từ 0,2 đến 0,4 % khối lượng, không thấy có sự thay đổi rõ rệt về diện tích bề mặt BET của các mẫu. Kết quả đo phân bố mao quản cho thấy xúc tác có kích thước mao quản trung bình [10].

Trong quá trình phản ứng khí tổng hợp thành nhiên liệu lỏng, hydro là chất tham gia phản ứng trong pha khí, tấn công vào các liên kết C-kim loại sau quá trình hấp phụ và phân ly CO. Để thực hiện được điều này thì CO phải được hấp phụ và phân ly trên các tâm kim loại. Như vậy càng nhiều tâm kim loại thì khả năng hấp phụ CO càng lớn tương ứng với hiệu suất chuyển hóa càng cao. Bằng phương pháp hấp phụ xung CO có thể đánh giá sơ bộ được hoạt tính của xúc tác qua độ phân tán kim loại trên bề mặt chất mang. Kết quả đo xung CO xác định độ phân tán kim loại được thể hiện qua bảng 2.



(a)



(b)

Hình 2: Phổ XRD mẫu SiO₂ (a) và phổ chồng 0,1%, 0,2% và 0,4% MgO-25%Co/SiO₂ (b)

Bảng 1: Kết quả phân tích bề mặt và kích thước mao quản của các mẫu nghiên cứu

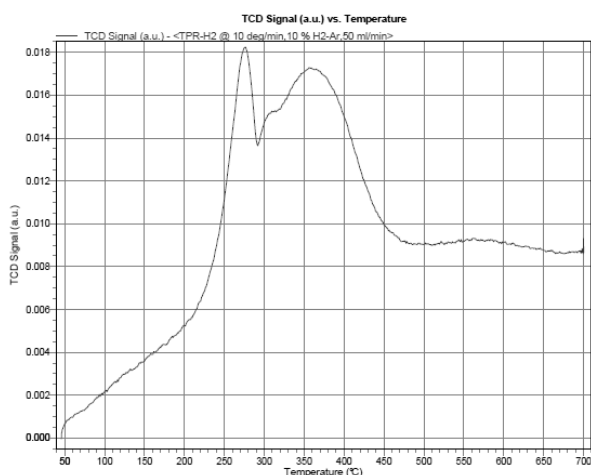
Mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Kích thước mao quản (Å)
SiO ₂	480	60
25%Co/SiO ₂	465	52
0,1%MgO, 25%Co/SiO ₂	461	52
0,2%MgO, 25%Co/SiO ₂	462	52
0,4%MgO, 25%Co/SiO ₂	460	52

Kết quả từ bảng 2 cho thấy, hàm lượng MgO bổ sung vào xúc tác ảnh hưởng đến độ phân tán kim loại. Khi thay đổi hàm lượng kim loại từ 0,1 đến 0,4 % khối lượng MgO, độ phân tán tăng đến 8,9 % ở hàm lượng 0,2 %MgO sau đó giảm xuống. Tuy nhiên, độ phân tán kim loại Co trên các mẫu bổ sung MgO đều cao hơn mẫu ban đầu. Như vậy, mẫu 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ có độ phân tán lớn nhất và

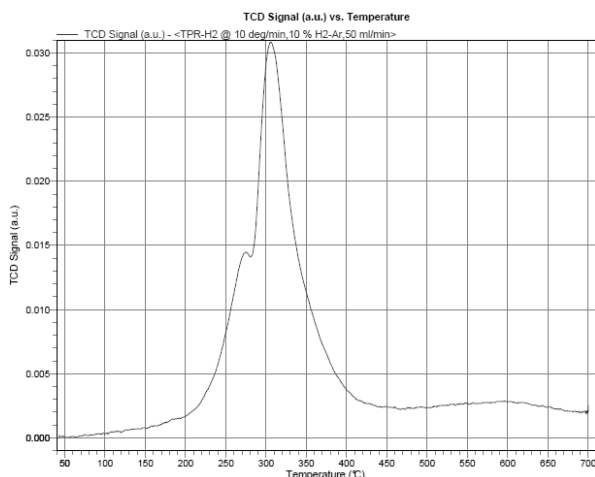
được sử dụng để nghiên cứu các trạng thái khử Coban trên bề mặt cũng như đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phản ứng khí tổng hợp CO và H₂ thành nhiên liệu lỏng.

Bảng 2: Kết quả đo độ phân tán kim loại trên các mẫu xúc tác MgO, 25 %Co/SiO₂

Mẫu	Độ phân tán kim loại (%)
25 %Co/SiO ₂	6,8
0,1 %MgO, 25 %Co/SiO ₂	7,6
0,2 %MgO, 25 %Co/SiO ₂	8,9
0,4 %MgO, 25 %Co/SiO ₂	7,4



Hình 3a: TPR H₂ của mẫu 25 %Co/SiO₂



Hình 3b: TPR H₂ của mẫu 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂

Quá trình khử các trạng thái coban trên chất mang về coban kim loại được thể hiện trên giản đồ khử TPR H₂ trên hình 3 (a và b). Giản đồ khử TPR H₂ của mẫu 25 %Co/SiO₂ trên hình 3a cho thấy có 3

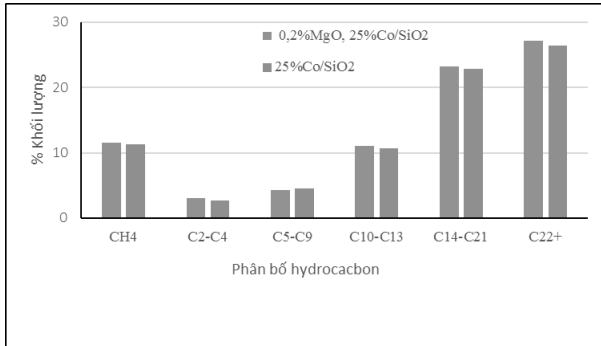
pic khử ở 4 nhiệt độ khác nhau. Ở nhiệt độ khử 270 °C xuất hiện 1 pic khử đặc trưng cho quá trình chuyển trạng thái Co₂O₃ trên bề mặt chất mang về Co₃O₄. Đỉnh pic này xuất hiện rất rõ chứng tỏ các hạt oxit Co₂O₃ ở trạng phân tán đồng đều. Đỉnh thứ 2 tương ứng với nhiệt độ khử 312 °C xuất hiện không rõ ràng, pic này đặc trưng cho quá trình chuyển trạng thái oxit Co₂O₃ về CoO trên bề mặt. Đỉnh thứ 3 tương ứng với nhiệt độ khử 375 °C tương ứng với quá trình chuyển trạng thái CoO về trạng thái Co kim loại. Đỉnh thứ 4 xuất hiện ở vùng nhiệt độ khoảng 550 °C đến 600 °C đặc trưng cho quá trình chuyển trạng thái Co-SiO₂ về dạng kim loại. Đối với giản đồ khử TPR H₂ mẫu 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ các đỉnh pic tương ứng với quá trình khử có sự khác biệt. Trên giản đồ khử của mẫu này chỉ xuất hiện 3 pic đặc trưng ở 3 nhiệt độ khác nhau. Pic khử đặc trưng cho quá trình chuyển trạng thái Co₂O₃ trên bề mặt chất mang về Co₃O₄ xuất hiện ở nhiệt độ khử 270 °C. Ở nhiệt độ khoảng 300 °C xuất hiện pic khử có cường độ rất lớn tương ứng với quá trình chuyển trạng thái Co₃O₄ về Co kim loại trên bề mặt. Kết quả trên giản đồ khử cho thấy không phân biệt được các trạng thái khử Co⁺³ về Co^{+8/3} và Co^{+8/3} về Co⁰ do hiện tượng che phủ bởi pic có cường độ lớn hơn. Kết quả này cũng cho thấy nhiệt độ khử các trạng thái oxit coban về Co đã giảm khoảng 75 °C từ 375 °C xuống 300 °C chứng tỏ khi đưa thêm chất xúc tiến oxit kim loại MgO làm cho độ phân tán kim loại trên bề mặt tốt hơn dẫn đến làm giảm nhiệt độ khử.

3.2. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phản ứng chuyển hóa CO và H₂

Phản ứng khí tổng hợp CO và H₂ bằng xúc tác 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ được tiến hành với các điều kiện phản ứng như sau: nhiệt độ phản ứng 210 °C, tốc độ không gian khí giờ 400⁻¹, tỷ lệ H₂/CO = 2/1, thực hiện phản ứng trong 10 giờ ở áp suất thường. Trước khi thực hiện phản ứng, xúc tác được hoạt hóa trong dòng khí H₂ để chuyển dạng oxit coban về dạng coban kim loại ở nhiệt độ 450 °C trong 5 giờ. Kết quả cho thấy, xúc tác 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ cho độ chuyển hóa CO, hiệu suất C₅⁺ và độ chọn lọc C₅⁺ tương ứng là 26,23 %, 19,21 % và 72,97 % so với 24,57 %; 15,87 % và 64,61 % trên xúc tác 25 %Co/SiO₂. Như vậy, xúc tác 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ cho kết quả độ chuyển hóa, hiệu suất và độ chọn lọc cao hơn xúc tác 25 %Co/SiO₂. Phân bố sản phẩm khi thực hiện phản ứng chuyển hóa CO và H₂ bằng xúc tác này so với xúc tác 25 %Co/SiO₂ được thể hiện trên hình 4.

Kết quả cho thấy sản phẩm hydrocarbon phân bố chủ yếu trong khoảng từ C₁₄-C₂₁ và C₂₂₊. Kết quả so

sánh cũng cho thấy, không có sự khác nhau về xu hướng phân bố sản phẩm hydrocacbon giữa hai loại chất xúc tác này. Tuy nhiên, xúc tác 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ có phân bố sản phẩm C₁₀⁺ cao hơn xúc tác 25 %Co/SiO₂.



Hình 4: So sánh phân bố sản phẩm hydrocacbon trên xúc tác 25 %Co/SiO₂ và xúc tác 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được xúc tác MgO, 25 %Co/SiO₂ với hàm lượng MgO thay đổi từ 0,1; 0,2; 0,4 % khối lượng. Kết quả cho thấy thành phần pha, thể tích lỗ xốp cũng như phân bố lỗ xốp, diện tích bề mặt của xúc tác không thay đổi khi bổ sung MgO. Hàm lượng chất xúc tiến MgO thay đổi từ 0,1 đến 0,4 % khối lượng đã làm tăng độ phân tán Co trên bề mặt chất mang so với mẫu chưa dùng chất xúc tiến. Kết quả cũng cho thấy với hàm lượng chất xúc tiến MgO 0,2 % khối lượng, xúc tác tổng hợp cho độ phân tán tối ưu.

Kết quả đặc trưng xúc tác bằng phản ứng chuyển hóa CO và H₂ trên xúc tác 0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ cho độ chuyển hóa sản phẩm, hiệu suất C₅⁺ và độ chọn lọc C₅⁺ tương ứng ứng là 26,23 %, 19,21 % và 72,97 % cao hơn so với mẫu xúc tác 25 %Co/SiO₂. Đồng thời kết quả so sánh phân bố sản phẩm trên hai loại xúc tác có và không có chất xúc tiến MgO cho thấy không có sự khác nhau về xu hướng phân bố sản phẩm hydrocacbon. Tuy nhiên, xúc tác

Liên hệ: **Vũ An**

Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao Công nghệ
Viện Dầu khí Việt Nam
Tầng 2, tòa nhà Viện Dầu khí Việt Nam
173 Trung Kính, Yên Hòa, Cầu Giấy Hà Nội
E-mail: anv@vpi.pvn.vn.

0,2 %MgO, 25 %Co/SiO₂ có phân bố sản phẩm C₁₀⁺ lớn hơn xúc tác 25 %Co/SiO₂.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Di Fronzo, C. Pirola, A. Comazzi, F. Galli, C. L. Bianchi, A. Di Michele, R. Vivani, M. Nocchetti, M. Bastianini, D. C. Boffito. *Co-based hydrotacites as new catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis process*, Fuel, **119**, 62-69 (2014).
2. Burtron H. Davis, Mario L. Occelli. *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*, CRC Press Taylor & Francis Group (2010).
3. Zhen Yan, Zhoujun Wang, Dragomir B. Bukur, D. Wayne Goodman. *Fischer – Tropsch synthesis on a model Co/SiO₂ catalyst*, Journal of catalysis, **268**, 196-200 (2009).
4. F. Diehl and A. Y. Khodakov. *Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: A review*, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, **64(1)**, 11-24 (2009).
5. Junling Zhang, Jiangang Chen, Yongwang Li, Yuhuan Sun. *Recent Technological Developments in Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis*, Journal of Natural Gas Chemistry, **11** (2002).
6. Barbara Ernst, Suzanne Libs, Patrick Chaumette, Alain Kiennemann. *Preparation and characterization of Fischer – Tropsch active Co/SiO₂ catalysts*, Applied catalysis A, General, **186**, 145-168 (1999).
7. Marton Kollar, Adriana De Stefanis, Hanna E. Solt, Magdolna R. Mihalyi, Jozsef Valyon, Anthony A.G Tomlinson. *The mechanism of the Fischer-Tropsch reaction over supported cobalt catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **333**, 37-45 (2010).
8. O. A. Bereketidou, M. A. Goula. *Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalyst*, Catalysis Today, **195**, 93-100 (2012).
9. Wenping Ma, Gary Jacobs, Dennis E. Sparks, Muthu K. Gnanamani, Venkat Ramana Rao Pendyala, Chia H. Yen, Jennifer, Thomas M. Tomsik, Burtron H. Davis. *Fischer-Tropsch synthesis: Support and cobalt cluster size effects on kinetics over Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ catalyst*, Fuel, **90(2)**, 756-765 (2011).
10. Nguyễn Hữu Phú. *Hấp phụ và xúc tác trên vật liệu vô cơ mao quản*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1998).