

ẢNH HƯỞNG CỦA CANXI ĐẾN HOẠT ĐỘNG METHAN HOÁ CO CỦA XÚC TÁC NiO/Al₂O₃ A STUDY ON INFFLUENCE OF CaO ON METHANATION OF CO OVER NiO/ γ -Al₂O₃ CATALYST

Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Mạnh Huân, , Nguyễn Kim Dung

Viện Công nghệ Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam.
1. Mạc Đĩnh Chi, Q.1, TP. Hồ Chí Minh.

TÓM TẮT

Trong các hệ NiO/ γ -Al₂O₃, 37,7%NiO/ γ -Al₂O₃ là xúc tác tốt nhất đối với phản ứng metan hóa CO trong khí hidro. Trong nghiên cứu đã biến tính xúc tác 37,7%NiO/ γ -Al₂O₃ bằng CaO với các hàm lượng khác nhau: 5, 8, 11, 15 và 25%. Tính chất hóa lý của xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ BET, XRD, TPR và chuẩn độ xung. Kết quả thực nghiệm và tối ưu hóa thực nghiệm cho thấy xúc tác với 10,2%CaO có hoạt độ metan hóa CO cao nhất. Hoạt độ của xúc tác này cao gấp 10 lần xúc tác 37,7%NiO/ γ -Al₂O₃ và 20 so với NiO/TiO₂. Xúc tác có khả năng chuyển hóa hầu như hoàn toàn CO thành metan ngay ở nhiệt độ 180°C.

ABSTRACT

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, 8, 11, 15 và 25% have been obtained and studied. Physico-chemical characteristics of the catalysts were determined by methods of Adsorption (BET), X-ray Diffraction (XRD), Temperature-Programmed Reduction (TPR) and Hydrogen Pulse Titration. The catalytic properties of the obtained samples were investigated in the reaction of CO methanation at temperatures 180 – 220°C and mole ratios hydrogen/carbon monoxide 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 by 10 and 20 times, correlatively. It can completely convert CO into methane at 180°C.

I. MỞ ĐẦU

Xúc tác niken thường được sử dụng làm pha hoạt động trong phản ứng metan hoá cacbon monoxide. Trong nghiên cứu trước đây [1] chúng tôi đã tìm thấy hàm lượng tối ưu của NiO trong xúc tác mang trên TiO₂ và γ -Al₂O₃ tương ứng là 7,7 và 37,7% và xúc tác NiO/ γ -Al₂O₃ có hoạt độ cao gấp 2 lần so với xúc tác mang trên TiO₂. Tuy nhiên trên xúc tác niken cacbon dễ lắng đọng và xúc tác dễ bị thiêu kết [2] dẫn đến giảm hoạt tính và gây tắc ống phản ứng.

Các nghiên cứu cho thấy rằng kim loại quý có tác dụng kim hãm sự tạo thành

cacbon cao hơn niken, tuy nhiên vì các lý do về 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 [3,4,5]. Horiochu [7] thấy rằng phụ gia kim loại kiềm trên xúc tác niken có tác dụng kim hãm tạo thành cacbon, Zhang và Verykios [8] 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 [6] cho thấy canxi làm tăng hoạt độ metan hóa CO của xúc tác NiO/Al₂O₃.

Do đó mục đích của công trình này là nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia canxi đến hoạt độ cũng như độ bền của xúc tác NiO/Al₂O₃ cho phản ứng methan hoá CO, từ đó tìm ra thành phần tối ưu của canxi cho hệ xúc tác phản ứng.

II. THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu đã điều chế các xúc tác NiO+CaO/ γ -Al₂O₃ bằng phương pháp tẩm ướt theo [1, 5]. Hàm lượng NiO trong xúc tác giữ cố định là 37,7% (hàm lượng tối ưu), còn hàm lượng CaO thay đổi từ 5% đến 25% khối lượng. Theo kết quả nghiên cứu [1], xúc tác sau khử điều chế được nung ở 600°C và khử ở nhiệt độ khác nhau trước khi tiến hành phản ứng

Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp tổng, chuẩn độ xung, khử chương trình nhiệt độ (TPR) 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 [1].

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 18l/h, tỷ lệ CO:H₂ = 1: 25 ÷ 1:100. Hỗn hợp phản ứng được phân tích bằng máy sắc ký Agilent Technologies 6890 Plus⁺. Để phân tích hàm lượng CO sử dụng cột mao quản HP-PLOT MolecularSeive 5A, dài 30m; độ dày lớp 0.12 μ m; đường kính trong của cột 0,32 mm; Detector dẫn nhiệt TCD. Đầu dò FID và cột HP-1 (30m, 0.12 μ m, 0.32mm) được sử dụng để phân tích hàm lượng metan (CH₄) trong hỗn hợp khí.

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%)

Ký hiệu xúc tác	Hàm lượng CaO, %	Thành phần xúc tác	S_{BET} , m ² /g
Chất mang A	0	γ -Al ₂ O ₃	215
Ni/A	0	37,7%NiO/ γ -Al ₂ O ₃	125
Ni+5Ca/A	5	37,7%NiO+5%CaO/ γ -Al ₂ O ₃	91
Ni+8Ca/A	8	37,7%NiO+8%CaO/ γ -Al ₂ O ₃	78

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất hoá lý của các hệ xúc tác

Diện tích bề mặt riêng

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.

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 đại lượng diện tích bề mặt riêng giảm hầu như tỷ lệ 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 nhỏ hơn γ -Al₂O₃.

Nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả nghiên cứu XRD cho thấy trong các xúc tác tồn tại NiO, NiAl₂O₄, Ni₃Al và CaO xuất hiện trong các mẫu có chứa phụ gia CaO. Trong đó các mũi đặc trưng cho NiO có cường độ cao nhất (hàm lượng NiO trong xúc tác chiếm 37,7%). Một khác đặc điểm này cũng cho thấy NiO tồn tại trong xúc tác ở dạng tinh thể. Chiều cao mũi đặc trưng có thể minh họa hàm lượng của chúng trong xúc tác. So sánh cường độ các mũi đặc trưng cho spinel NiAl₂O₄ giữa các xúc tác có và không chứa CaO cho thấy trong các xúc tác được biến tính bằng CaO lượng tinh thể aluminat Nicken thấp hơn, nghĩa là CaO làm giảm tương tác giữa Ni với chất mang.

Ni+11Ca/A	11	37,7%NiO+11%CaO/ γ -Al ₂ O ₃	70
Ni+15Ca/A	15	37,7%NiO+15%CaO/ γ -Al ₂ O ₃	51
Ni+25Ca/A	25	37,7%NiO+25%CaO/ γ -Al ₂ O ₃	30

Trong tất cả các xúc tác biến tính bằng CaO đều tồn tại các peak đặc trưng cho tinh thể CaO. Không có mối quan hệ tỷ lệ giữa cường độ các mũi đặc trưng cho CaO với hàm lượng CaO trong xúc tác, cho thấy giữa CaO và chất mang có tương tác, do đó CaO không tồn tại ở dạng tự do.

Chuẩn độ xung

Dựa vào kết quả cho thấy kích thước tinh thể Niken, độ phân tán Niken trên bề mặt thay đổi không nhiều. Khi thêm 5% CaO kích thước tinh thể của Niken tăng lên đôi chút, nhưng tiếp tục tăng hàm lượng CaO cho đến 11 và 15% thì kích thước tinh thể Niken giảm xuống đến xấp xỉ 20 nm – vùng kích thước tối ưu của tinh thể Niken cho phản ứng metan hóa CO. Về tính chất bề mặt kim loại của xúc tác chứa 11 và 15%CaO tương tự xúc tác 37,7Ni/A không biến tính.

Kết quả khử theo chương trình nhiệt độ (TPR)

Các phổ TPR của các xúc tác đều có 3 mũi chính, ngoài ra còn có mũi nhỏ có T_{max} = 200-300^oC. Chỉ trong các mẫu chứa CaO mới xuất hiện mũi khử thứ ba. So sánh với kết quả nghiên cứu [1] có thể khẳng định mũi thứ nhất đặc trưng cho khử của spinel NiO, mũi thứ hai là mũi khử NiAl₂O₄, mũi thứ ba đặc trưng cho CaO và mũi nhỏ với T_{max} = 200-300^oC là của Ni₃Al. Kết quả này cho thấy, trước khi tham gia phản ứng để Niken khử về dạng hoạt động các xúc tác cần được khử ở nhiệt độ 400^oC trở lên. Tuy nhiên, như kết quả nghiên cứu trong [1] để tránh thiêu kết NiO và tránh thay đổi pha chất mang nên tiến hành khử trong vùng nhiệt độ 400÷500^oC.

So với xúc tác 37,7NiO/A không chứa CaO, trong các xúc tác chứa CaO cường độ mũi khử mũi spinel NiAl₂O₄ tăng và nhiệt độ khử NiAl₂O₄ cao hơn và hàm lượng CaO càng nhiều thì nhiệt độ khử càng cao. Các xúc tác chứa 8 và 11% CaO có cường độ mũi khử NiO và NiAl₂O₄. Như kết quả nghiên cứu XRD cho thấy trong mẫu xúc tác chứa CaO lượng aluminat tạo thành ít hơn. Điều này chứng tỏ dưới tác dụng của CaO ion Ni²⁺ trong NiAl₂O₄ khử ở nhiệt độ cao hơn, nhưng lượng Ni²⁺ bị khử tăng.

2. Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện khử xúc tác và điều kiện phản ứng đến hoạt độ xúc tác

Để lựa chọn điều kiện xử lý xúc tác và điều kiện phản ứng đã tiến hành khử xúc tác ở 250, 400, 500^oC.

Độ chuyển hóa CO tăng khi nhiệt độ phản ứng và tỉ lệ mol H₂/CO tăng, và ở 220^oC với tỉ lệ mol H₂/CO = 100:1 độ chuyển hóa cao nhất. Điều này có thể thực hiện được trong thực tế vì đây là phản ứng trong khí giàu hydro.

Ảnh hưởng của chế độ khử

Ảnh hưởng của chế độ khử đối với xúc tác NiO+ CaO/Al₂O₃ tương tự như xúc tác NiO/Al₂O₃ không chứa CaO. Sau khi khử ở 250^oC, hoạt độ của xúc tác thấp. Theo nghiên cứu TPR, nhiệt độ khử tối ưu trong khoảng 400÷500^oC, cho nên khử 250^oC/8h 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^oC thì hoạt độ xúc tác tăng.

Bảng 2. Diện tích bề mặt Ni trên 1g xúc tác (S_{Ni}, m²/g), diện tích bề mặt của 1g Ni (S'_{Ni}, m²/g), kích thước tinh thể Niken (d_{Ni}, nm) và độ phân tán Niken trên bề mặt xúc tác (γ_{Ni}) của mẫu các xúc tác 37,7NiO/Al₂O₃ (I) và NiO+ 11%CaO /Al₂O₃ (II) sau khi khử ở các điều kiện khác nhau

Điều kiện khử	S _{Ni} (m ² /g)		S' _{Ni} (m ² /g)		d _{Ni} (nm)		γ _{Ni} (%)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Không khử	20	20	54	53	19	19	8	8

Khử 250°C/2h	20	20	54	53	19	19	8	8
Khử 400°C/8h	19	11	50,4	29	20	35	7,6	4
Khử 500°C/1h	9	8	24	22	42	45	3,4	3

Kết quả nghiên cứu chuẩn độ xung của các xúc tác (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 không 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 d_{Ni} tiếp tục tăng và γ_{Ni} tiếp tục giảm. Như vậy khi khử ở nhiệt độ cao sự thiêu kết các phân 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_{Ni} đã cao hơn giá trị tối ưu, điều này khác với xúc tác 37,7NiO/Al₂O₃ [1]. Trong đó sau khi khử ở 400°C giá trị đại lượng d_{Ni} vẫn trong khoảng tối ưu (xem bảng 2). Nghĩa là sự hiện diện của CaO đã làm tăng khả năng thiêu kết của Niken. Tuy nhiên, khác với hệ NiO/TiO₂ [1] sau khi khử ở nhiệt độ cao mặc dù d_{Ni} đã vượt quá giá trị tối ưu nhưng hoạt độ xúc tác không giảm. Nghĩa là trên các xúc tác NiO/Al₂O₃ và NiO+CaO/Al₂O₃ phản ứng phụ thuộc vào kích thước quần thể Niken hơn.

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%.

So sánh hoạt tính của các xúc tác chứa canxi với hàm lượng khác nhau:

Kết quả nghiên cứu trên cho thấy xúc tác tốt nhất phải được khử ở 400°C/8h trước khi tham gia phản ứng. Do đó đối với các xúc tác khác chúng tôi chỉ tiến hành khử ở 400°C.

Kết quả thực nghiệm cho thấy ở nhiệt độ phản ứng 200°C và tỷ lệ mol H₂ : CO = 50 tỷ lệ hoạt độ giữa các xúc tác như sau:

Hàm lượng CaO, %	0	5	8	11	15	25
Hoạt độ tương đối	1	10	17	20	10	7

Sự phụ thuộc hoạt độ xúc tác NiO-CaO/Al₂O₃ vào hàm lượng CaO có tính cực trị, với giá trị cực đại khi hàm lượng CaO bằng 11%. Xúc tác chứa 8% CaO cũng có hoạt độ khá cao và đứng thứ hai. Đặc điểm phổ TPR của hai xúc tác này tương tự nhau, trong đó cường độ của pick khử của NiO và NiAl₂O₄ xấp xỉ nhau, còn trong xúc tác không chứa CaO pick khử của spinel quá nhỏ và trong mẫu chứa 15%CaO, ngược lại pick khử của NiO lại quá nhỏ. Mặt khác, kết quả phân tích XRD cho thấy cường độ các pick trong hai xúc tác 8 và 11% CaO cao nhất. Điều này cho thấy Ni từ trạng thái oxit (NiO) và spinel (NiAl₂O₄) đều là các tâm hoạt động và để xúc tác có hoạt tính cao thì số lượng của hai dạng tâm này phải tương đương nhau.

So với xúc tác Ni+8Ca/A, xúc tác Ni+11Ca/A có độ phân tán Niken cao hơn và kích thước quần thể Niken phù hợp với phản ứng metan hóa hơn, đồng thời trong xúc tác này còn tồn tại Ni₃Al. Chính những lý do này khiến cho xúc tác Ni+11CaO/A có hoạt độ cao hơn. Mặt khác cũng thấy rằng hoạt độ của hai xúc tác này, khác với các xúc tác còn lại, ít phụ thuộc vào tỷ lệ H₂/CO, nên chúng có thể sử dụng có hiệu quả trong các hỗn hợp khí có hàm lượng hydro khác nhau. Điều này có thể liên quan đến số lượng hai dạng tâm Ni xấp xỉ nhau.

Tiếp tục tăng hàm lượng CaO lên đến 15% và 25% hoạt độ xúc tác giảm mạnh. Hoạt độ xúc tác chứa 15% CaO cao xấp xỉ xúc tác chứa 5% CaO, còn của xúc tác chứa 25% CaO có hoạt độ chỉ bằng 70% hoạt độ của xúc tác Ni+5CaO/A. So sánh kết quả phân tích XRD và TPR của hai xúc tác chứa 5 và 15% CaO ta thấy tính chất hóa lý của chúng khá tương đồng. Điều đáng chú ý rằng các xúc tác chứa không quá 11%CaO có nhiệt độ khử cực đại khác nhau không nhiều, nhưng khi tăng hàm lượng

CaO đến 15% nhiệt độ khử cực đại của NiAl₂O₄ tăng mạnh và đạt tới 647°C. Điều này có thể đã dẫn đến giảm hoạt độ của nó.

Vậy CaO có vai trò trái ngược nhau trong biến tính tính chất của xúc tác NiO/A. Một mặt CaO có tác dụng tăng khả năng hấp phụ phân ly CO để tạo C_{bề mặt} là sản phẩm trung gian để tạo CH₄ [6] và tăng lượng Ni bị khử từ spinel NiAlO₂ dẫn đến tăng hoạt độ xúc tác, mặt khác Canxi lại có tác dụng làm giảm bề mặt riêng của xúc tác, làm sự khử của Niken diễn ra ở nhiệt độ cao hơn và tăng khả năng thiêu kết xúc tác trong điều kiện khử, dẫn đến giảm hoạt độ xúc tác. Sự kết hợp giữa tối ưu hai tác dụng này có được trong xúc tác chứa 11%CaO.

Dựa vào bảng số liệu thí nghiệm ta thấy hệ xúc tác 37,7%NiO-11%CaO/γ-Al₂O₃ là có độ chuyển hóa CO cao. Hoạt độ của xúc tác 37,7%NiO-11%CaO/γ-Al₂O₃ cao là do :

- ✓ Xúc tác số lượng tâm hoạt động lớn (NiO, NiAlO₄ và CaO).
- ✓ Các tâm Niken có kích thước nằm trong khoảng tối ưu cho phản ứng metan hóa CO (d_{Ni} =20 nm).
- ✓ Các tâm hoạt động của xúc tác này có khả năng khử cao hơn: (năng lượng hoạt hóa khử thấp (15,5 kJ/mol).

Bảng 3. Tốc độ phản ứng metan hóa CO (r, mmol/g.h) của các xúc tác khác nhau (xúc tác khử ở 400°C-8 giờ, H₂:CO = 50, tốc độ dòng khí tổng 18l/giờ)

Nhiệt độ phản ứng, °C	Xúc tác		
	7,5%NiO/TiO ₂	37,7%NiO/γ-Al ₂ O ₃	37,7%NiO + 11%CaO/γ-Al ₂ O ₃
180	223	597	5487
200	308	597	5668
220	374	603	5729

So sánh hoạt độ của các xúc tác có thành phần tối ưu nhất (bảng 3) ta thấy, ở 200°C hoạt độ của xúc tác 37,7%NiO/γ-Al₂O₃ cao gấp đôi xúc tác 7,5%NiO/TiO₂. Xúc tác 37,7%NiO+ 11%CaO/γ-Al₂O₃ có

hoạt độ cao nhất, cao gấp 10 lần xúc tác 37,7%NiO/A và 20 lần so với xúc tác NiO/TiO₂.

Để kiểm tra lại, đã tiến hành xác định hàm lượng cao trong xúc tác 37,7%NiO/γ-Al₂O₃ bằng phương pháp mô hình toán học. Sử dụng phần mềm Mathematica 5.0, dựa vào bảng số liệu thực nghiệm, ta tối ưu giá hàm lượng CaO trong xúc tác 37,7%NiO-CaO/γ-Al₂O₃ với hàm mục tiêu là hoạt độ xúc tác. Kết quả tính toán cho thấy hàm lượng tối ưu của Canxi trong xúc tác là 10,2% . Thí nghiệm kiểm tra đối với xúc tác 37,7%NiO+ 10,2%CaO/γ-Al₂O₃ cho thấy tính chất hoá lý của hai xúc tác 10,2 % và 11% CaO khá giống nhau và hoạt độ metan hoá CO của xúc tác 10,2% CaO cao hơn xúc tác 11%CaO ở cùng một điều kiện 2 %.

Vậy xúc tác 37,7%NiO-10,2%CaO/γ-Al₂O₃ là xúc tác tối ưu cho phản ứng metan hóa cacbon monoxit, hàm lượng này khá gần với đại lượng đã tìm thấy trong thực nghiệm.

IV. KẾT LUẬN

- ✓ Kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng metan hóa đạt hiệu quả cao nhất khi xúc tác được khử ở 400°C/8h, tỷ lệ H₂/CO =100.
- ✓ Canxi tăng khả năng hấp phụ phân ly CO và tăng lượng ion Ni²⁺ trong spinel NiAl₂O₄ bị khử dẫn đến tăng hoạt độ xúc tác. Mặt khác, Canxi lại làm giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác và với hàm lượng cao CaO làm cho sự khử của ion Niken khó khăn hơn. Do đó, hàm lượng tối ưu của CaO trong xúc tác 37,7%NiO/Al₂O₃ là 10,2%. Xúc tác này có hoạt độ cao gấp đôi hoạt độ của 37,7%NiO/Al₂O₃ và gấp 20 lần xúc tác 7,5%NiO/TiO₂

Tóm lại, xúc tác 37,7%NiO+10,2%CaO/γ-Al₂O₃ được xem là xúc tác tốt nhất cho phản ứng metan hóa. Trong điều kiện thí nghiệm nó có thể chuyển hóa ≈ 95%CO ngay ở 180°C. Xúc tác này có giá trị kinh tế cao, dễ dàng điều chế và sử dụng nên có thể được dùng làm xúc tác ở quy mô công

nghiệp cho các quy trình metan hóa cho các nhà máy sản xuất amoniac.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1. Luu Cam Loc, Nguyen Manh Huan, Nguyen Kim Dung, Nguyen Huu Huy Phuc, Ho Si Thoang, *A study on methanation of carbon monoxide over catalysts NiO/TiO₂ and NiO/ γ -Al₂O₃*. J. Advancec in Natural Sciences (Chờ đăng)
2. A. F. Gusovius, T. C. Watling, R. Prins, *Ca promoted Pd/SiO₂ catalysts for the synthesis of methanol from CO : the location of the promoter*, Applied catalysis A: General, 188, 187, 1999.
3. Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Characterization of Ca-promoted Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂*, Applied catalysis A: General, 253, 381, 2003.
4. C. E. Quincoces, S. Dicundo, A. M. Alvarez, M. G. Gonzalez, *Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane*, Materials letters, 20, 21, 2001.
5. T. Osaki, T. Mori, *Role of Potassium in carbon – Free CO₂ reforming of methane on K-Promoted Ni/Al₂O₃ catalysts*, J. of Catal, 204, 89, 2001.
6. C. P. Huang and J.T. Richardson, *Alkali promotion of nikel catalysts for carbon monoxide methanation*, J. Catal, 51, 1, 1978.
7. Z. L. Zhang and X. E. Verykios, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts*, Cat. Today, Volume 21, Issues 2-3, 589, 1994.
8. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, *Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis A: General 144, 111, 1996.