

**СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОПОРОШКИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ**

Шешко Татьяна Федоровна, Серов Юрий Михайлович

Российский университет дружбы народов.

Ул. Миклухо-Маклая, 6. г. Москва, 117198. Россия.

Аннотация

Изучены реакции гидрогенизации диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода, при атмосферном давлении, на биметаллических каталитических системах, содержащих наночастицы Fe, Co и Mn, матрицированных в инертных носителях. Наибольшей селективностью по олефинам при гидрировании оксидов углерода обладал железо-марганцевый катализатор. Предположено, что соотношение насыщенных и ненасыщенных углеводородов в продуктах гидрогенизации определяются в основном количеством атомарного водорода, способного мигрировать от одних активных центров к другим, а так же структурой этих центров. Различия в каталитической активности и селективности биметаллических образцов обусловлены, вероятно, различной скоростью спилловера слабосвязанного водорода (H_1), а также скоростью джампвер-эффекта CНх-радикалов с одних центров на другие.

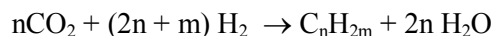
Ключевые слова: оксиды углерода, гидрогенизация, каталитические системы, наночастицы.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время и ближайшее будущее нефть остается основным источником получения бензина и дизельного топлива. Однако в связи сокращением запасов природных ископаемых и повышением цен на продукцию нефтяной промышленности активно идет разработка и исследование альтернативных источников получения топлива. Одновременно ставится вопрос о снижении техногенного воздействия на окружающую среду и более рациональном подходе к использованию природных ресурсов.

Одним из способов получения искусственного жидкого топлива и ценных химических соединений на базе не нефтяного сырья (угля, природного газа, биомассы) является синтез углеводородов из CO и H_2 , протекающий с участием катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы, известный как синтез Фишера-Тропша[1-3]. Хотя есть и другие методы получения углеводородных смесей из не нефтяного сырья (например, гидрогенизация угля или биомассы, полукоксование и пиролиз углей), преимущественное развитие процесса Фишера-Тропша наглядно подтверждает его жизнеспособность и перспективность, что определяется огромной сырьевой базой - запасы угля в энергетическом эквиваленте на порядок превышают нефтяные.

Наряду с использованием монооксида для проведения реакции гидрогенизации возможен и многократно описан синтез углеводородов из смесей, содержащих двуокись углерода [3-6] и водород по уравнению общего вида:



Использование диоксида углерода является одним из перспективных направлений разработки эффективных каталитических систем, позволяющих при атмосферном давлении конвертировать технологические выбросы, содержащие как CO, так и CO₂, в олефины.

Общемировой тенденцией, наиболее ярко выраженной в промышленно-развитых странах, стало ужесточение экологического законодательства. Оно направлено, в первую очередь, на снижение вредных выбросов, что привело к резкому увеличению числа работ, связанных с поиском технологий, способных возратить в хозяйственный оборот побочные газовые продукты. Технологические выбросы содержат в своем составе как моно и диоксид углерода, так и водород. Разработка и внедрение новых и улучшенных катализаторов, позволяющих при атмосферном давлении конвертировать эти выбросы в олефины, является одним из наиболее перспективных направлений развития nano технологий и может внести значительный вклад в решение проблемы снижения техногенного давления на окружающую среду.

Именно поэтому целью данной работы было изучение возможности получения олефинов из смеси оксидов углерода с водородом при атмосферном давлении, а также определения влияния состава и характеристик катализаторов, содержащих наночастицы переходных металлов на их активность и селективность по олефинам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика проведения каталитических экспериментов

Каталитическую активность в реакциях гидрирования диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода определяли, подавая смеси газа с оксидами углерода и водорода при соотношении компонентов [CO₂:H₂], [(CO₂+CO) : H₂] = 1:2 и 1:4. Опыты вели в проточной каталитической установке при атмосферном давлении и объемных скоростях 1,5 – 5,0 л/ч, в интервале температур 423-723 К. Катализаторы (массой 0,3-0,4 г) помещали в кварцевый реактор с впаянным кварцевым фильтром, предотвращающим унос частиц. Анализ продуктов осуществлялся хроматографически с колонкой из нержавеющей стали, заполненной порошком Q, при температуре 393К, используя детекторы по теплопроводности и пламенно-ионизационный. Скорость образования продуктов реакции W (моль/час*Г_{аф}) измерялась после достижения стационарного состояния, о котором судили по постоянству площадей хроматографических пиков и рассчитывали на единицу массы металлической (активной) фазы катализатора.

Перед началом каталитических опытов образцы катализатора подвергались восстановительной обработке потоком водорода при температуре 623 К и объемной скорости водорода 1.5-2.0 л/ч.

2.2 Методы получения катализаторов.

Были исследованы две серии катализаторов (табл. 1). Образцы первой серии готовили матрицированием в оксиде кремния SiO₂ нанопорошков железа и кобальта, полученных электрохимическим методом¹. Использовался кварц высокой чистоты, частицы которого представляли собой сверхтонкие нити длиной 1 мкм и диаметром 20-30 нм.

Катализаторы второй серии (табл. 1) были получены плазмохимическим разложением смеси паров пентакарбониллов металлов с водородом, который являлся носителем и

¹ Порошки получены в Новочеркасском Государственном техническом университете..

плазмообразующим газом². Пары пентакарбониллов металлов подавали в плазмохимический реактор потоком водорода барботирующего через жидкий пентакарбонил, варьируя температуру барботера и скорость потока водорода.

Пентакарбонилы металлов разлагали в плазме импульсного высоковольтного конденсатора, генерируя с частотой до 10 Гц импульсы напряжения от 1 до 5 кВ продолжительностью до 100 мкс. Скорость закалки образующихся ультрадисперсных порошков металлов достигала 107град/с. Размер частиц по данным электронной микроскопии составлял от 2 до 25 нм. При синтезе биметаллических систем, второй компонент (кобальт, никель или марганец) предварительно наносили на оксид алюминия из водных растворов нитратов указанных металлов. До начала разложения пентакарбонила Fe в плазмохимический реактор помещали необходимое количество либо Al₂O₃, либо оксида алюминия с нанесенным металлом.

Матрицирование металлических частиц в носителе непосредственно в процессе их образования приводило к тому, что наночастицы активной фазы не отделялись от носителя в процессе эксплуатации.

2.3 Методы изучения физико-химических свойств катализаторов.

Состав приповерхностного слоя катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XSAM - 800 фирмы Kratos с магниевым или алюминиевым анодами. Калибровку спектров проводили по C_{1s} - линии углерода (E_{св} = 285,0эВ). Давление в камере анализатора составляло 10-9Па. Идентификацию присутствующих в приповерхностном слое элементов проводили по обзорным спектрам. Для количественного анализа состава поверхности использовали стандартные программы обработки и синтеза спектров.

Форму и размер частиц порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100Л).

Удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Сведения о составе и величине удельной поверхности катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и поверхностные характеристики исследованных катализаторов.

Серия	№	Катализатор	S _{уд} , м ² /г
I	1	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/SiO ₂	4.0
	2	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/SiO ₂	2.3
	3	Fe(5%)-Co(5%)/SiO ₂	1.3
	4	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/SiO ₂	1.0
II	1	Ni(5%)/Al ₂ O ₃	45
	2	Fe(5%)/Al ₂ O ₃	92

² Порошки получены в Московской академии стали и сплавов.

	3	Co(5%)/Al ₂ O ₃	25
	4	Mn(5%)/Al ₂ O ₃	20
	5	Fe(5%)-Ni(5%)/Al ₂ O ₃	65
	6	Fe(5%)-Co(5%)/Al ₂ O ₃	20
	7	Fe(5%)-Mn(5%)/Al ₂ O ₃	17

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии, образцы первой серии отличались формой частиц, каждая из которых представляла собой монокристаллический сплав с различным процентным содержанием железа и кобальта. Образцы катализаторов №1 и №3 представляли собой нитевидные кристаллы длиной от 0.1 до нескольких мкм и диаметром 20 нм, образец №2 имел дендритную структуру из сросшихся кристаллов, а частицы образца №4 характеризовались гексагональной структурой.

Для образцов второй серии было установлено, что порошки содержат как отдельные частицы, так и их агломераты. Размер частиц металлической фазы в среднем составил – 20 нм.

Методом РФА ("Дрон-7") было установлено наличие в образцах катализаторов второй серии α - и γ -фаз железа, α - и γ -фаз кобальта, α - и β -фаз никеля, небольших количеств оксидов FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, CoO, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, NiO, Ni₂O₃ твердых растворов состава FeMn₃, FeMn₄, а также следы CoFe₂O₄. Химический анализ указанных порошков показал, что они содержали до 3% свободного и до 2% связанного углерода, а также около 80% металла.

Проведение гидрирования диоксида углерода при соотношениях [CO₂ : H₂] от 1:1 до 1:4 на биметаллических катализаторах первой серии показало, что основными продуктами являлись метан, этан, этилен, пропан, пропилен, монооксид углерода и вода. Восстановление диоксида углерода до метана (рис. 1) становится заметным при 523-553 К и на всех образцах катализаторов возрастает с ростом температуры, однако для образцов №2 и №4, отличающихся от образцов №1 и №3 структурой частиц металлов, при 613 К наблюдался максимум. Дальнейшее повышение температуры вызывало падение скорости образования метана и появления в продуктах монооксида углерода.

Скорости образования углеводородов C₂-C₄ для катализаторов первой серии проходят через максимум, который несколько смещается в зависимости от содержания кобальта в катализаторе и соотношения CO₂ : H₂.

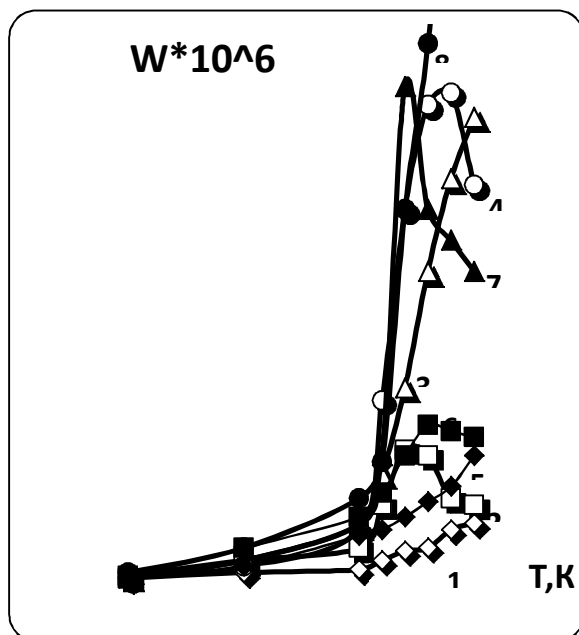


Рис. 1. Температурные зависимости скорости образования метана на катализаторах I группы:

при соотношениях $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$ на образцах № 1 (1), №2 (2), №3 (3), №4(4);

при соотношениях $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1: 4$ на №1 (5), №2 (6), №3 (7), №4(8).

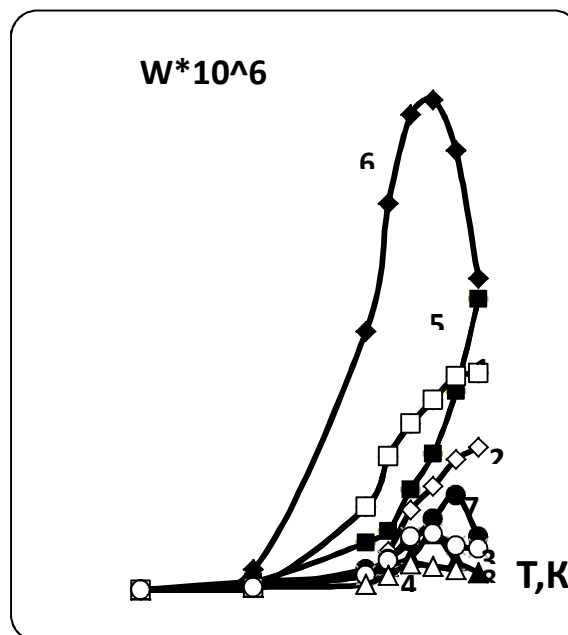


Рис. 2. Температурные зависимости выхода углеводородов C2-C3 на образце №3

при соотношении $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$ C_2H_4 (1), C_2H_6 (2), C_3H_6 (3), C_3H_8 (4),

при соотношении $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ C_2H_4 (5), C_2H_6 (6), C_3H_6 (7), C_3H_8 (8).

При проведении реакции в недостатке водорода ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:1$) количество образующихся олефинов возрастало, а парафинов - снижалось. Данные закономерности представлены на рис. 2 на примере образца №3, содержащего эквивалентные количества железа и кобальта.

Суммарная селективность по олефинам была наиболее высокой для катализатора №2 и составляла 30.2% при 573 K в недостатке водорода (табл. 2). Увеличение содержания водорода в смеси до 1:4 приводило к росту количества образующихся углеводородов, но падению селективности по олефинам.

Увеличение содержания кобальта в составе катализатора приводила к росту скорости образования всех продуктов: как парафинов, так и олефинов (рис. 1, табл. 2). Вероятно, при возрастании содержания кобальта в монокристаллической структуре железо-кобальтового сплава происходит увеличение числа активных центров (рост $\ln k_0$). Изменение кристаллической структуры катализаторов (образцы №2 и №4) приводит к созданию на поверхности кристаллов большего числа высокоэнергетических активных центров, на которых идет при более низких температурах диссоциативная адсорбция диоксида углерода с образованием активного углерода, вступающего в реакцию с водородом [6, 7]. Однако для образца №3 со стехиометрическим содержанием обоих металлов и имеющего нитевидную кристаллическую структуру, некоторое снижение скорости образования олефинов, вероятно,

связано с энергетическим фактором (табл. 2). Так как, удельные поверхности катализаторов первой группы близки (табл. 1), то можно предположить, что их свойства определяются только числом активных центров и кристаллической структурой.

Таблица 2. Скорость образования, суммарная селективность по олефинам при 573К, энергии активации образования олефинов и логарифм предэкспоненты.

серия	№	Катализатор CO ₂ :H ₂ =	W _{CnH2n} *10 ⁶ моль/час*Г _{ак.ф}		S _{CnH2n} , %		Ea(C _n H _{2n}), kJ/mol		lnk ₀	
			1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4
I	1	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/SiO ₂	2,50	5,90	10,3	4,6	27,6	32,3	-5,9	-5,1
	2	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/SiO ₂	15,50	39,90	30,2	7,95	27,3	38,7	-5,4	-3,2
	3	Fe(5%)-Co(5%)/SiO ₂	84,00	29,90	20,9	2,8	60,0	44,2	1,9	1,1
	4	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/SiO ₂	57,20	100,50	18,8	4,3	33,2	29,2	-3,4	-4,2
II	5	Fe(5%)-Ni(5%)/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	Fe(5%)-Co(5%)/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
	7	Fe(5%)-Mn(5%)/Al ₂ O ₃	3,7	2,3	6,8	7,0	55,8	36,5	-2,4	1,0

Как известно, образование олефинов в реакции гидрогенизации диоксида углерода при атмосферном давлении не является характерным для нанесенных кобальтовых катализаторов [4, 8-10], а для железных катализаторов образование олефинов заметно при повышенных давлениях [4, 10]. Однако, в результате электрохимического синтеза образцов первой группы образуются наночастицы обладающие большим количеством дефектов, а при матрицировании этих порошков в инертном носителе практически отсутствует взаимодействие металл-носитель, что, вероятно, и приводит к образованию активных форм углерода. Еще более существенно то, что при атмосферном давлении при любом соотношении CO₂ : H₂ наибольшую селективность по непредельным углеводородам проявляли катализаторы с большим содержанием железа (табл. 2), а увеличение содержания кобальта вызывало рост скоростей образования всех продуктов. Сочетание в монокристалле активной фазы катализатора железа, ответственного за образование олефинов, и кобальта, обладающего высокой каталитической активностью, позволяло получать значительную скорость образования продуктов реакции и высокую селективность.

На Fe-Co/Al₂O₃ из II серии катализаторов проведение реакции гидрогенизации диоксида углерода в тех же условиях и при тех же соотношениях реагентов, что и для образцов I группы показало, что основными продуктами реакции являлись только насыщенные углеводороды – метан, этан и пропан. Максимальное количество метана на Fe-Co-образце наблюдалось при 648К и составляло 1489*10⁶ моль/Г_{акт.ф}*ч, а дальнейшее повышение температуры приводило к дезактивации катализатора (рис. 3).

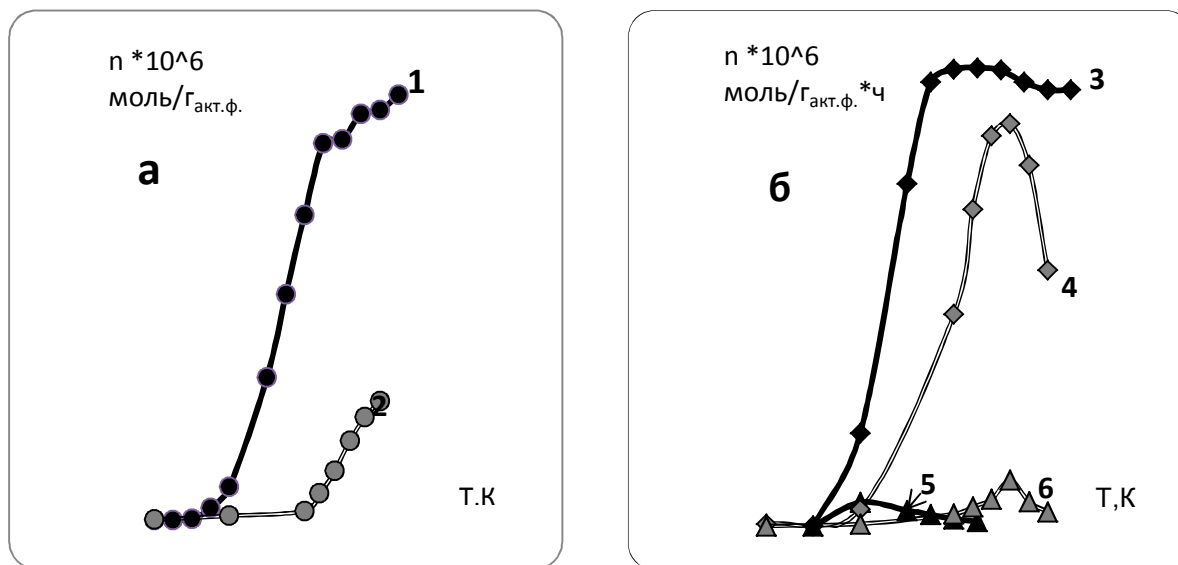


Рис. 3. Температурные зависимости выхода углеводородов при соотношении $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$: а) метана на катализаторе Fe-Co/Al₂O₃ (1), на катализаторе №3 Fe-Co/SiO₂ (2); б) этана(3, 4) и пропана(5,6) на катализаторах Fe-Co/Al₂O₃(3,5) и Fe-Co/SiO₂(4,6).

Замена Co на Mn в катализаторах II группы приводила к появлению в продуктах реакции непредельных соединений. При увеличении соотношения $\text{CO}_2:\text{H}_2$ до стехиометрического наблюдалась увеличение как скорости образования олефинов, так и селективности по олефинам (табл. 2). Следует отметить, что на образцах второй серии со сферическими частицами металлов, матрицированными в Al₂O₃, количества всех образующихся углеводородов было выше, чем на образцах первой серии с SiO₂ в качестве носителя.

Введение CO в реакционную смесь $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ позволило увеличить выход олефинов как на железомарганцевом, так и на железокобальтовом катализаторах II серии (таблица 3). Количественные характеристики продуктов гидрогенизации определялись составом катализатора (таблица 3). Наибольший выход метана наблюдался при использовании Fe-Co/Al₂O₃. Замена кобальта на никель или марганец приводила к снижению активности в отношении образования метана в ряду Fe-Co/Al₂O₃ - Fe-Ni/Al₂O₃ - Fe-Mn/Al₂O₃.

Несмотря на невысокую каталитическую активность железомарганцевого катализатора в отношении образования углеводородов, селективность по олефинам в среднем в 4-4,5 раза превосходила данные, полученные на железокобальтовом и железоникелевом образцах.

Сравнение кажущихся энергий активаций образования метана и этилена, а также логарифмов предэкспоненты $\ln K_0$, косвенно характеризующих число активных центров поверхности, с данными по активности и селективности Fe-Co, Fe-Ni и Fe-Mn нанодисперсных бинарных систем показало, что отличия в каталитических свойствах, вероятно, обусловлены различным числом и природой активных центров поверхности, а также влиянием природы второго компонента (таблица 3). Так, согласно [3, 11-15], марганец преимущественно отвечает за образование олефинов, а никель и кобальт активирует метанообразование, это, по-видимому, и объясняет столь заметное повышение селективности по непредельным продуктам при замене

Со или Ni на Mn. В тоже время Mn/Al₂O₃ не проявил заметной каталитической активности при гидрогенизации оксидов углерода. Однако, добавление Mn к Fe/Al₂O₃ вызывало значительное увеличение селективности по олефинам, в частности до 50% при 573K.

Таблица 3 Выход метана (W_{CH₄}) и олефинов (W_{олефины}), селективность по олефинам (S_{олефины}) при гидрогенизации смеси [(CO₂+CO) : H₂] = 1:2 при 573K.

	Ni/Al ₂ O ₃	Fe/Al ₂ O ₃	Co/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃	Fe-Ni/Al ₂ O ₃	Fe-Co/Al ₂ O ₃	Fe-Mn/Al ₂ O ₃
S _{уд} , м ² /г	45	92	25	20	65	20	17
W(CH ₄) мкмоль/ час•г _{акт.ф}	241	80	9,2	0	243	808	20,8
W(олефины) мкмоль/ час•г _{акт.ф}	12,2	0	0,5	0	14,3	138,8	24,7
S _{олефины} , %, 573K	0	11,8	5,1	0	5,6	14,0	54,3
Ea(CH ₄), кДж/моль	54,0	57,0		-	86,8	65,2	58,3
lnK ₀	5,69	2,9		-	9,38	6,42	3,46
Ea (олефины), кДж/моль	-	63		-	64,6	48,9	31,7
lnK ₀	-	2,5		-	5,2	1,32	-4,0

Анализ содержания реактантов в газовой фазе, при совместном гидрировании оксидов углерода, показал, что при комнатной температуре идет интенсивная адсорбция как СО, так СО₂ на поверхности катализатора, причем характер кривых идентичен для всех изученных образцов и представлен на примере Fe-Co/Al₂O₃ (рис. 4). После установления адсорбционного равновесия и вплоть до температуры 523 К состав газовой фазы (СО+СО₂)+Н₂ практически не изменялся, а переход в каталитическую область температур сопровождался снижением количества СО и образованием СО₂ (рис. 5).

Образование диоксида углерода возможно при взаимодействии адсорбированного атома кислорода, освобождающегося при диссоциативной адсорбции молекулы СО, с монооксидом углерода, адсорбированным в молекулярной форме: СО_{адс} + О_{адс} → СО₂.

Также велика вероятность и протекания реакций диспропорционирования монооксида углерода: 2СО → СО₂ + С и паровой конверсии СО: СО + Н₂О = СО₂ + 3Н₂.

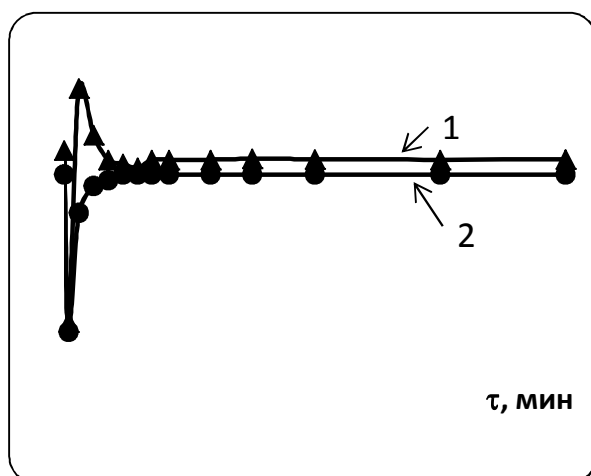


Рис. 4 Содержание моно- (1) и диоксида (2) углерода в газовой фазе в ходе адсорбции на Fe-Co/Al₂O₃

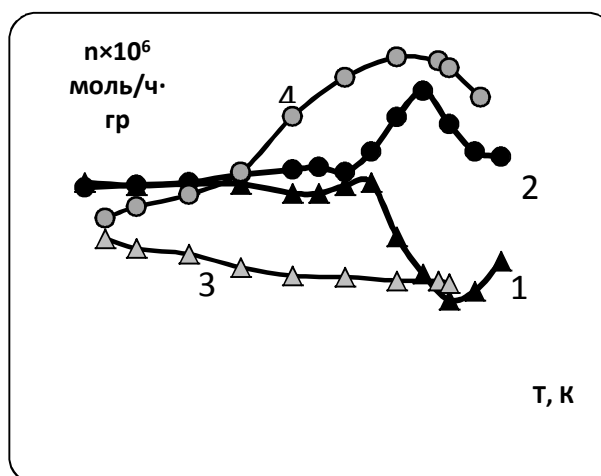


Рис. 5. Содержание CO (1,3) и CO₂ (2, 4) в газовой фазе в ходе реакции гидрогенизации при соотношении (CO+CO₂): H₂ = 1:4 на Fe-Co /Al₂O₃ (1,2) и Fe-Mn/Al₂O₃ (3,4).

Наиболее интенсивно эти процессы протекали при проведении реакции на железо-марганцевом катализаторе (рис. 5). Замена марганца на кобальт вызывает снижение количества образующегося CO₂ (рис. 5), что может быть связано с различным количеством линейных и мостиковых форм адсорбированного CO [16-18]. Ход кривых, описывающих температурные зависимости содержания оксидов углерода в реакционной смеси как в случае проведения реакции в недостатке водорода, так и в его стехиометрическом количестве на исследованных катализаторах существенно не отличался. Это, вероятно, связано с участием в реакции только углеродных частиц, образовавшихся в результате диссоциативной адсорбции оксидов углерода.

Таким образом, логично предположить, что если введение CO в реакционную смесь способствует снижению выходов предельных углеводородов и увеличению количеств образующихся олефинов, то, вероятнее всего, при протекании процесса адсорбции оксидов углерода на поверхности образуются атомы углерод с различной каталитической активностью: одни – возникают преимущественно при диссоциативной адсорбции CO и их взаимодействие с поверхностным водородом, приводят к образованию непредельных углеводородов, а центры возникающие при хемосорбции CO₂ ответственны за образование как парафинов, так и олефинов.

Соотношение в продуктах гидрогенизации насыщенных и ненасыщенных углеводородов определяется в основном количеством слабосвязанного атомарного водорода, способного мигрировать от одних активных центров поверхности к другим и структурой этих центров [3, 6, 19]. При адсорбции водорода на металлах, способных его растворять, на поверхности возможно образование двух форм [6], одна из которых связана только с одним атомом металла (H_I), а другая – прочно-адсорбированная (H_{II}) – с несколькими. Образование СН₃-радикалов идет через стадию формирования активного углерода, однако селективность процесса по олефинам,

вероятно, определяется соотношением $H_I:H_{II}$ на поверхности катализатора и возрастание концентрации водорода в форме H_I увеличивает выход олефинов.

Кроме того, переход от массивных образцов к наночастицам и увеличение дисперсности катализатора при распределении его на носителе приводит к увеличению координационной ненасыщенности атомов металла [20] и, как следствие, к изменению энергии связи металла не только с углеродом, но и водородом и перераспределению соотношения $H_I:H_{II}$ в пользу слабосвязанного водорода, что вызывает появление дополнительных форм адсорбции диоксида углерода и увеличению селективности по олефинам.

Различия в каталитической активности биметаллических образцов могут быть связаны как с различной скоростью диффузии слабосвязанного водорода (H_I) по поверхности катализаторов через границы контакта между частицами Fe, Co, Mn (спилловый эффект), так и с существованием джамповер-эффекта [2, 3, 6, 11, 16] когда образующиеся на одних центрах CN_x -радикалы переносятся через газовую фазу, на другие, где может происходить их дальнейшее гидрирование атомарным водородом до метана. А при взаимодействии этих CN_x -радикалов между собой возможно образование, как парафинов, так и олефинов. Высокая селективность по олефинам железомарганцевого катализатора может быть связана с тем, что на поверхности марганца практически отсутствует сорбированный водород [9,12, 16], что способствует взаимодействию CN_x -радикалов между собой.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В синтезе углеводородов участвует активный углерод, образующийся в результате диссоциативной адсорбции оксидов углерода на поверхности катализатора. Различия в каталитической активности и селективности биметаллических образцов обусловлены, вероятно, различной скоростью спилловера слабосвязанного водорода (H_I), а также скоростью джамповер-эффекта CN_x -радикалов с одних центров на другие, где происходит их дальнейшее гидрирование. Увеличение дисперсности катализатора может приводить к перераспределению соотношения $H_I:H_{II}$ в пользу слабосвязанного водорода, что вызывает рост селективности по олефинам.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Van der Laan and A. A. C. M. Beenackers, 1999, "Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review," *Catalysis Reviews*, vol. 41, no. 3-4, pp. 255–318.
2. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. "О механизме образования жидких углеводородов из CO и H_2 на кобальтовых катализаторах" <<http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2000-1/43.pdf>>
3. Qinghong Zhang, Jincan Kang, Ye Wang. 2010, "Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. Review". vol. 2, no. 9, pp. 1030–1058.
4. Tomoyuki T., Inui T. 1991 "Effective conversion of carbon dioxide." *Catal. Today*, vol.10, no 1, pp.95-106
5. Suzuki T., Mayama Y., Nayashi S. 1991. "Hydrogenation of carbon dioxide over iron catalyst". *Kinet and Catal Lett*. vol. 44. no 2. pp. 78-93
6. Серов Ю.М. 1999. "Композитные мембраны для извлечения водорода из газовых смесей, каталитические системы для паровой и углекислотной конверсии метана, детоксикации

Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3

- выхлопных газов и гидрогенизации оксидов углерода”. *Автореф. Дис. ...док. хим. наук. М.: РУДН.*
7. Mochoki A. 1991. “Formation of carbonaceous deposit and its effect of carbon monoxide hydrogenation on iron-based catalyst”. *Appl. Catal.* vol.70. no.2. pp. 253-267
 8. Rabo J.A., Risck A.P., Poutsma M.L 1978. “Reactions of carbon monoxide and hydrogen on Co,Ni,Ru and Pd metals”. *J. Catal.* vol.53. pp.295-311.
 9. Катализ в С1-химии. Под ред. Кайма В., перев. с англ. под. ред. Моисеева И.И. Л.: Химия. 1987. Пер. изд.: Нидерланды. 1983. 296с.
 10. Gordon D., Watherbey C., Calvin H.B. 1987. “Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals”. *J. Catal.* vol.77. pp.82-91.
 11. Babenkova L V, Popova N M, Blagoveshchenskaya I N, 1985 "The Mechanism of the Reaction of Hydrogen with the Metals of the Iron Sub-group", *Russ. Chem. Rev.*, vol.54. no2, pp. 105–116.
 12. Wenter J., Kaminsky M., Geoffroy G.L., Vannice M.A. 1987. “Carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn clusters for the synthesis of C₂-C₄ olefins from CO and H₂. Activity and selectivity maintenance and regenerability”. *J. Catal.* vol. 105. pp.155-160.
 13. Andrew Campos, Nattaporn Lohitharn, Amitava Roy, Edgar Lotero, James G. Goodwin Jr., James J. Spivey 2010, “An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer–Tropsch catalysts”. *Appl. Catal. A: General*, Vol.375, pp. 12-16
 14. F. Morales, E. de Smit, F. M. F. de Groot, T. Visser, B. M. Weckhuysen. 2007. “Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts”. *J.Catal.* № 246, pp.91 –99.
 15. Сливинский Е.В., Клигер Е.А., Кузьмин Л.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. 2003, “Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии”. *Журнал Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева.* . Т. XLVII, №6, С.14-20.
 16. T.F. Sheshko, Yu.M. Serov, 2011, “Interaction of Carbon Oxides with the Surface of Catalysts Containing Iron and Nickel Nanoparticles”. *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 85, no. 5, pp. 867–873.
 17. Исмаилов М.А., Ахвердиев Р.Б., Гаджи-Касумов В.С., Матышак В.А. 1992. "Структура и реакционная способность поверхностных комплексов, образующихся в условиях окисления СО кислородом и NO на катализаторах на основе активированного Al₂O₃". *Кинетика и катализ.* Т.33, №3, С.611-617.
 18. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н. 2010. “Окисление СО в присутствии водорода на оксидах CuO, CoO и Fe₂O₃, нанесенных на ZrO₂”. *Кинетика и катализ.* Т.51. №2. С.317-329.
 19. F. Morales, E. de Smit, F. M. F. de Groot, T. Visser, B. M. Weckhuysen 2007. “Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts”. *J.Catal.* № 246, pp.91 –99.
 20. Левшин Н.Л. 2000. "Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на фазовые переходы в твердых телах" Дис. ...док. физ. -мат. наук М.:МГУ.