

УДК 66.097.3

DOI: 10.15372/ChUR2023505

EDN: XEAVRD

Селективное гидрирование СО в присутствии никельсодержащих углеродных катализаторов

И. С. ЧЕМАКИНА¹, М. И. ИВАНЦОВ², Н. Ю. ТРЕТЬЯКОВ¹, А. В. ЕЛЫШЕВ¹, М. В. КУЛИКОВА²¹Тюменский государственный университет,
Тюмень (Россия)

E-mail: i.s.chemakina@utmn.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Москва (Россия)

Аннотация

Описан процесс метанирования – селективного гидрирования оксидов углерода. Рассмотрены химические основы процесса и особенности формирования продуктов реакции в зависимости от используемого катализатора. Оценены преимущества каталитических систем на основе углеродных материалов и недостатки катализаторов на оксидных подложках для получения синтетического метана. Для процесса селективного гидрирования монооксида углерода (СО) предложены никельсодержащие углеродные катализаторы на основе безрезового активированного угля и микроцеллюлозы, полученные методами пропитки по влагеомкости и гидротермального синтеза. Синтезированные образцы исследованы методами оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа. Изучено влияние подложки и метода синтеза катализатора на конверсию СО и выход метана в ходе реакции селективного гидрирования СО, выявлен оптимальный средний размер кристаллитов NiO и Ni(OH)₂ – прекурсоров активной фазы. Показано, что наилучшие показатели конверсии монооксида углерода и выхода метана в реакции метанирования достигнуты в присутствии никельсодержащего углеродного образца на основе микроцеллюлозы, полученного методом гидротермального синтеза.

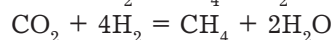
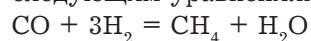
Ключевые слова: углеродные материалы, синтез-газ, гидротермальный синтез, метанирование, никельсодержащие углеродные катализаторы

ВВЕДЕНИЕ

Реакция каталитического гидрирования оксидов углерода позволяет осуществлять превращение СО и СО₂ в углеводороды, что делает данный процесс одним из основных среди процессов утилизации и улавливания углерода [1]. При взаимодействии субстрата на поверхности катализатора может происходить образование различных реакционно-активных фрагментов: насыщенных, ненасыщенных или кислородсодержащих [2]. Процесс катализируется метал-

лами VIII группы и в зависимости от природы металла протекает при разных условиях и с образованием различных продуктов [3]. Так, использование кобальтовых систем предполагает в основном получение *n*-парафинов (низкотемпературный синтез Фишера–Тропша) [4], железных – олефинов (высокотемпературный синтез Фишера–Тропша) [5], а применение никеля позволяет подавить рост углеводородной цепи и получать преимущественно только метан – первый гомолог полимеризационного ряда по реакции метанирования [6].

Селективное гидрирование оксидов углерода (реакция метанирования) протекает согласно следующим уравнениям:



При использовании катализаторов оптимального состава процесс метанирования характеризуется малым набором побочных продуктов, не наблюдается образования оксигенатов и полимеризации с образованием парафинов и олефинов [7]. Селективное образование метана позволяет исследовать особенности процесса непосредственно гидрирования оксидов углерода (сорбцию реагентов, кинетические зависимости), что делает изучение метанирования актуальным для фундаментальных исследований. Отдельно стоит подчеркнуть важность процесса с точки зрения развития “зеленой” распределенной энергетики.

Типичными катализаторами для реакции метанирования являются никельсодержащие системы на оксидных носителях [8], однако сильное взаимодействие металл–носитель, образование трудновосстанавливаемых соединений на основе смешанных оксидов свидетельствуют о том, что поиск альтернативных носителей крайне актуален. Ряд описанных недостатков устраняется путем применения углеродных носителей. В современной литературе описан целый спектр подобных каталитических систем на основе нанотрубок, фуллеренов, наноалмазов и пр. [9, 10]. В особом ряду – углеродсодержащие материалы на основе нативной и вторичной биомассы [11]. Поверхность углеродных носителей насыщена активными кислородсодержащими группами, а углеродная матрица позволяет осуществлять дополнительную функционализацию поверхности, что способствует активному взаимодействию и распределению ионов при нанесении прекурсора активной фазы. Возможно нанесение из раствора соли на углеродный носитель, а также нанесение из раствора прекурсора в субкритических условиях – гидротермальный синтез (ГТС) [12, 13]. Преимуществом методов гидротермальной обработки вторичной биомассы являются мягкие по сравнению с классическими методами (пиролиз, графитизация) условия [14]. Материал, полученный гидротермальной карбонизацией, сохраняет значительное количество активных групп, способных к сорбции ионов металлов и, как следствие, к более равномерному распределению активной фазы на поверхности носителя [15].

Способы формирования катализаторов влияют на физико-химические свойства получаемых

систем [16]. Варьирование способов и условий синтеза позволяет получать системы с заданными свойствами – фазовым составом, размером частиц, пористостью [17]. Настоящая статья посвящена исследованию влияния способа приготовления катализатора (ГТС и пропитка по влаге-емкости) на основе углеродсодержащих материалов – березового активированного угля (БАУ) и микроцеллюлозы (МКЦ) – на физико-химические и каталитические свойства в процессе каталитического гидрирования монооксида углерода (CO).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез каталитических систем

В качестве углеродсодержащих носителей были выбраны образцы БАУ (“УралХимСорб”, Россия, марка БАУ-А, технический, ТУ 2162-001-38903868-2012) и МКЦ (“РусХим”, Россия, марка М102), а прекурсором активной металлической фазы – раствор гексагидрата нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “ХимРеактивСнаб”, Россия, квалификация “ч. д. а.”, ГОСТ 4055-78). Каталитические системы для каждого носителя были получены двумя различными методами: пропиткой и ГТС.

Синтез катализаторов методом пропитки (П) осуществляли по двухстадийной схеме. Расчетное количество $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 % от массы носителя по никелю) растворяли в 10 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Затем приливали получившийся раствор к навеске носителя. Смесь перемешивали при температуре 50 °С на магнитной мешалке на водяной бане для выпаривания воды до постоянной массы. На второй стадии получившийся порошок подвергали термическому воздействию при 500 °С в токе азота в течение 1 ч. Таким образом были получены образцы никельсодержащих катализаторов – Ni/БАУ-П, Ni/МКЦ-П.

Метод гидротермальной карбонизации (ГТС) заключался в обработке углеродсодержащего субстрата субкритической водой, приводящей к формированию углеродного скелета. Навеску носителя помещали в автоклав из нержавеющей стали. Расчетное количество $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 % от массы носителя по никелю) растворяли в 40 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Далее переносили получившийся раствор в автоклав. Процесс карбонизации проводили при 230 °С в инертной ат-

мосфере в течение 24 ч. После естественного охлаждения автоклава до комнатной температуры образец профильтровали, несколько раз промыв дистиллированной водой, затем сушили при 105 °С в течение 12 ч. Таким образом были получены образцы никельсодержащих катализаторов – Ni/БАУ-ГТС, Ni/МКЦ-ГТС.

Физико-химические методы исследования каталитических систем

Морфологию катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL 6510 LV (Япония). При помощи EDS-приставки Oxford Instruments X-Max (Великобритания) определяли распределение химических элементов в образцах методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Съёмка выполнялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, обработка результатов ЭДС-анализа и построение карты осуществлялось с помощью программы AZtec. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновских дифрактометрах Tongda TD-3700 X-Ray Diffractometer (Китай) и “Дифрей-401” (Россия) с CrK_α -излучением и фокусировкой по Бреггу–Брентано. Содержание металла в образцах определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на атомно-эмиссионном спектрометре Thermo Scientific iCAP 7200

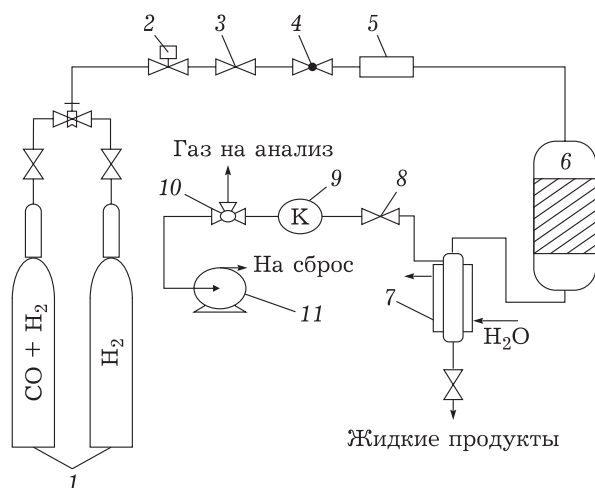


Рис. 1. Схема установки с фиксированным слоем катализатора для каталитического гидрирования СО. Адаптировано из [18]. Обозначения: 1 – баллоны с газами; 2 – редуктор высокого давления; 3 – запорный вентиль; 4 – вентиль тонкой регулировки; 5 – электронный датчик давления; 6 – реактор; 7 – сепаратор с водяным охлаждением; 8 – запорный вентиль; 9 – регулятор давления; 10 – трехходовой кран для отбора газа для анализа; 11 – газовые часы.

Duo (США). Анализ отложений углерода проводили с помощью термогравиметрического анализатора Netzsch STA 449 F5 Jupiter (Германия). Структуру пор и площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке для хемосорбции Micrometrics ASAP 2020 Plus (США).

Размер области когерентного рассеяния (ОКР) прекурсоров активной фазы катализаторов (оксида и гидроксида никеля) рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где d – размер ОКР; K – постоянная Шеррера; λ – длина волны; β – ширина пика на середине высоты; θ – угол дифракции.

Испытание каталитических систем в условиях процесса метанирования

Активность различных катализаторов для гидрирования СО оценивали при следующих условиях: давление – 1 атм, объемная скорость подачи газа – 5000 ч^{–1}, температура – 270–390 °С. Молярное соотношение СО/Н₂ в синтез-газе составляло 1 : 3. Процесс проводили в реакторе с фиксированным слоем катализатора (рис. 1). Подъем температуры выполняли ступенчато (20 °С каждый час) со скоростью 1 °С/мин до температуры реакции, после чего осуществляли выдержку в изотермическом режиме в течение 1 ч. В конце каждого изотермического режима выполняли отбор проб газа. Образец катализатора предварительно активировали в токе водорода при температуре 450 °С, атмосферном давлении и нагрузке по сырью 2000 ч^{–1}.

Газообразные продукты синтеза анализировали методом газoadсорбционной хроматографии на хроматографе “Кристаллюкс-4000” (Россия, детектор – катарометр, газ-носитель – гелий). Использовали две колонки: молекулярные сита СаА (3 м × 3 мм, температурный режим – изотермический, 80 °С), Haye Sep R (3 м × 3 мм, температурный режим – программированный, 80–200 °С, 8 °С/мин).

Конверсию СО (X_{CO} , %) определяли по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO(вх)}} - m_{\text{CO(вых)}}}{m_{\text{CO(вых)}}} \cdot 100$$

где $m_{\text{CO(вх)}}$, $m_{\text{CO(вых)}}$ – масса монооксида углерода на входе в реактор и на выходе из него соответственно.

Выход CH_4 определяли по формуле:

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{V_{\text{CT(ВХ)}}}$$

где η_{CH_4} – количество метана, полученного при пропускании через катализатор 1 м^3 синтез-газа, приведенного к нормальным условиям, г; m_{CH_4} – масса метана, г; $V_{\text{CT(ВХ)}}$ – объем синтез-газа, входящего в реактор, приведенный к нормальным условиям.

Активность (A) полученных образцов каталитических систем определяли по формуле:

$$A = \frac{n_{\text{CO(ВХ)}} - n_{\text{CO(ВЫХ)}}}{m_{\text{Ni}} t}$$

где $n_{\text{CO(ВХ)}}$, $n_{\text{CO(ВЫХ)}}$ – количество вещества монооксида углерода на входе и на выходе из реактора соответственно, моль; m_{Ni} – масса никеля, г; t – время проведения процесса при заданной температуре, с (3600 с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы исследовали методом РФА. Все синтезированные образцы проявляют рефлексы от кристаллических фаз. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 2. Для образца Ni/БАУ-П зарегистрированы дифракционные пики, соответствующие гранецентрированному кубическому оксиду никеля (NiO)

при 37.2° (111), 43.3° (200) и 62.9° (220) по 2 θ [JCPDS 075-0269], при этом образец отличается обширным гало, связанное с аморфной природой субстрата – БАУ. В случае образца Ni/БАУ-ГТС наблюдаются узкие пики, что указывает на формирование хорошо окристаллизованной фазы в ходе ГТС. Положение дифракционных пиков при 18.8 , 33.1 , 38.4 , 52.2 , 59.3 , 62.9° по 2 θ свидетельствует о присутствии в образце фазы гексагонального Ni(OH)_2 [JCPDS 14-0117] [18]. Образование фазы оксида свидетельствует о разложении нитрата никеля, тогда как формирование гидроксида – о протекающем в условиях ГТС гидролизе.

Образцы на основе МКЦ (Ni/МКЦ-П, Ni/МКЦ-ГТС), аналогично Ni/БАУ-П, характеризуются наличием на дифрактограммах рефлексов при 37.2° (111), 43.3° (200) и 62.9° (220) по 2 θ , соответствующих гранецентрированному кубическому оксиду никеля NiO. Различие возникает в положении рефлексов в области 2 θ : 42.6° (200) NiO для Ni/МКЦ-ГТС и 44.8° (220) NiO для Ni/МКЦ-П. Таким образом, можно заметить, в ходе синтеза образцов на основе МКЦ наблюдается полное разложение нитрата никеля с образованием наночастиц оксида никеля. Отметим, что при гидротермальной обработке целлюлозы (ГТС) формируется оксидная система,

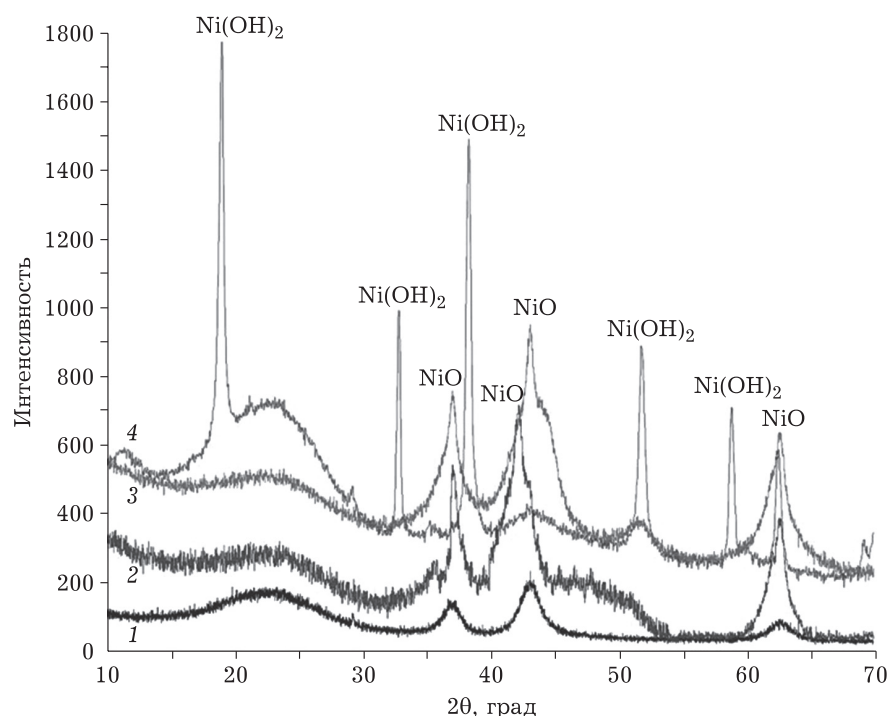


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов: Ni/БАУ-П (1); Ni/МКЦ-П (2); Ni/МКЦ-ГТС (3); Ni/БАУ-ГТС (4).

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики образцов катализаторов

Образец	Содержание Ni, мас. %	Удельная площадь по БЭТ, м ² /г	Прекурсор активной фазы	Размер ОКР*, нм
Ni/БАУ-П	12	456	NiO	39
Ni/МКЦ-П	17	183	NiO	16
Ni/БАУ-ГТС	15	114	Ni(OH) ₂	27
Ni/МКЦ-ГТС	19	260	NiO	4

* Область когерентного рассеяния.

что может быть связано с отсутствием восстановительных агентов [19], выделяющихся при приготовлении катализатора методом пропитки на стадии термической обработки. Вероятнее всего, продукты разложения нитрата никеля (NO_2 , O_2) окисляют полимерную молекулу (целлюлозу) с возможным выделением полупродуктов окисления – предположительно, CO и CN .

Количественное физико-химическое описание полученных образцов было выполнено методами ИСП-ОЭС, низкотемпературной адсорбции азота, а также вычислением размера ОКР прекурсоров активной фазы (оксида или гидроксида никеля в зависимости от образца) каталитических систем по уравнению Дебая–Шерера (табл. 1). Содержания никеля варьировалось от 12 до 19 мас. %, площадь по БЭТ – от 114 до 456 м²/г, а размер области когерентного рассеяния – от 4 до 39 нм.

Как видно из табл. 1, приготовление катализаторов методом ГТС способствует формированию частиц меньшего размера, что может быть связано с более равномерным распределением

ионов никеля по поверхности углеродного материала, а также способствует более полному нанесению активной фазы никеля на носитель в отличие от систем, полученных методом пропитки по влагоемкости. Другим фактором, влияющим на размер получаемых в синтезе наночастиц, является различие в принципе формирования катализатора: при использовании метода пропитки прекурсор активной фазы преимущественно распределяется по носителю благодаря капиллярным взаимодействиям и структурным особенностям материала. Тогда как при использовании метода ГТС в основе распределения прекурсора лежит взаимодействие с активными группами носителя, которые связывают ионы посредством образования кислородных мостиков.

Морфологию образцов исследовали методом СЭМ (рис. 3). На примере образца Ni/БАУ-П визуально видно, что каталитическая система представляет собой неоднородную поверхность с невыраженным поровым пространством, что может быть причиной меньшей каталитической

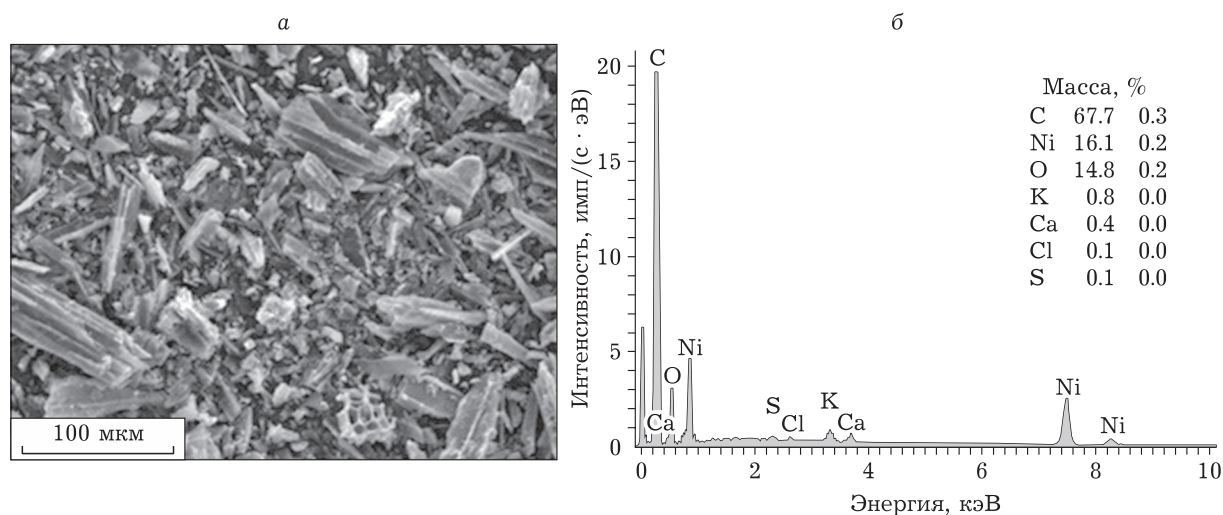


Рис. 3. Характерная фотография поверхности образца катализатора: а – поверхность образца Ni/БАУ-П; б – результаты энергодисперсионной спектроскопии.

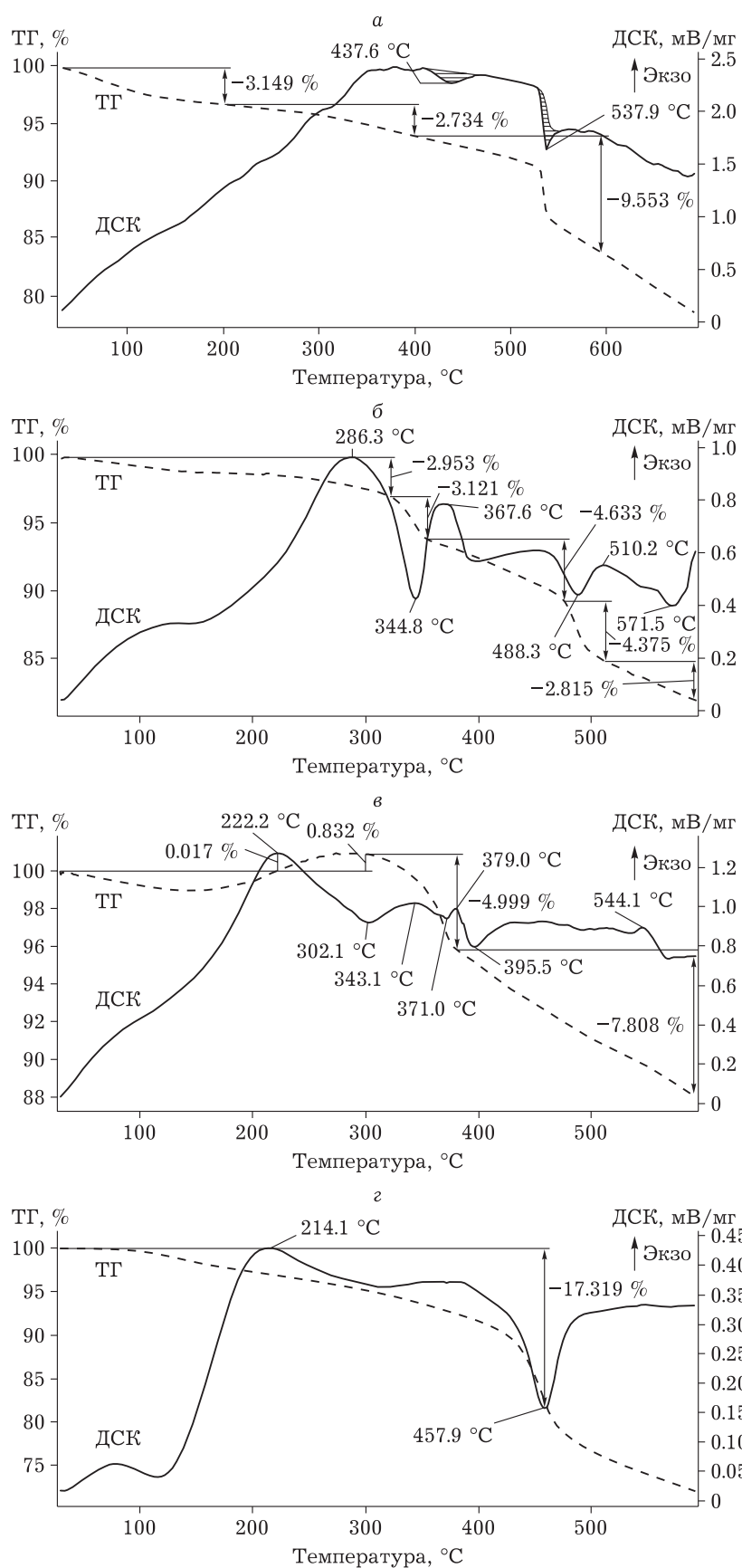


Рис. 4. Термограммы образцов: Ni/BAU-II (а); Ni/BAU-GTC (б); Ni/MKC-II (в), Ni/MKC-GTC (г).

ТАБЛИЦА 2

Результаты оценки каталитической активности полученных образцов в реакции селективного гидрирования СО

Образец	Конверсия СО, %	Выход CH_4 , г/м ³
Ni/БАУ-П	8	10
Ni/МКЦ-П	24	69
Ni/БАУ-ГТС	12	14
Ni/МКЦ-ГТС	100	127

активности данного катализатора по сравнению с другими образцами.

Характер распределения элементов в образцах оценивали методом ЭДС: содержание никеля на поверхности БАУ составляет 14–16 мас. %, МКЦ – 18–20 мас. %.

Термическую стабильность образцов в инертной среде исследовали с помощью термогравиметрического анализа (рис. 4). Термограмма образца Ni/БАУ-П демонстрирует четкий пик при 537.9 °С, который, вероятнее всего, свидетельствует о взаимодействии оксида никеля с углеродной подложкой (разложение углерода на носителе). Незначительный пик при 78.9 °С свидетельствует о десорбции воды, а пик при 437.6 °С – об отщеплении воды из остатков полисахаридных цепей.

Термограмма образца Ni/БАУ-ГТС характеризуется серией пиков на кривых ДСК, которые сопровождают изменения в массе при повышении температуры (266.3, 344.8, 367.6, 488.3, 510.2 и 571.5 °С). Пики могут соответствовать превращениям, происходящим в системе “Ni(OH)₂ – углерод”.

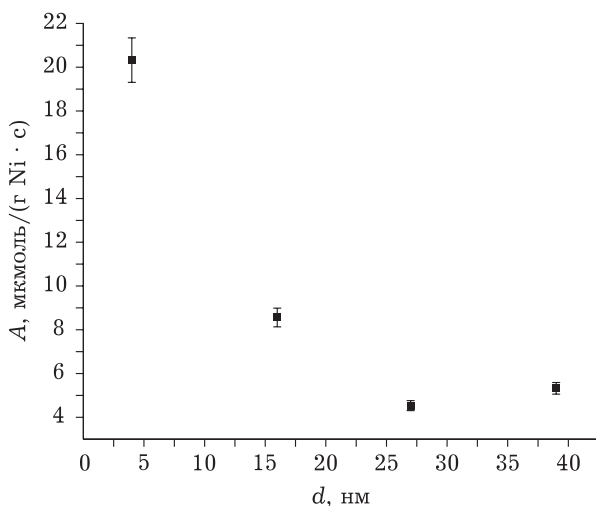


Рис. 5. Зависимость активности исследуемых катализаторов от значения ОКР прекурсора активной фазы.

Термограмма образца Ni/МКЦ-П указывает на его высокую стабильность при температуре до 371 °С. Это может свидетельствовать о том, что МКЦ является наиболее предпочтительной подложкой катализатора при его применении для высокотемпературных реакций. Увеличение массы образца при 300 °С может быть связано с частичным окислением никеля следами воздуха в аргоне. При 371 °С, вероятнее всего, происходит разложение остатков целлюлозы, а при 395 °С – превращения в системе “NiO – Ni”.

Термограмма образца Ni/МКЦ-ГТС демонстрирует его чрезвычайно высокую стабильность при температуре до 450 °С, которая намного превышает температуру рассматриваемого процесса, что подтверждает пригодность данной подложки для приготовления каталитической системы для селективного гидрирования СО.

На катализаторах достигнуты различные значения конверсии СО (от 8 до 100 %) в зависимости от выбранной подложки и метода синтеза (табл. 2). Показано, что в зависимости от применяемого метода приготовления катализатора формируются системы, проявляющие различные каталитические свойства. Наибольшие показатели процесса были получены в присутствии Ni/МКЦ-ГТС. Одной из основных физико-химических характеристик является размер образующейся фазы, так как свойства наночастиц зависят от их размера [20]. Как известно, изменение размера частиц влияет на удельную активность в узком диапазоне величин [21]. В случае исследуемых катализаторов удельная активность в процессе гидрирования СО представлена на рис. 5.

Значительный рост удельной активности наблюдается при уменьшении размера частиц прекурсоров активного компонента от 16 до 4 нм, тогда как увеличение размера от 16 нм до 27 и 39 нм не приводит к значительному изменению величины удельной активности. Оптимальный размер частиц, характеризуемый наибольшей активностью в рассматриваемом случае, составляет 4 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что способ формирования каталитически активных систем “Ni – углерод” влияет на фазовый состав, термическую устойчивость и средний размер наночастиц прекурсоров активного компонента. Применение метода ГТС способствует образованию частиц меньшего размера, фазовый состав которых представлен либо

гидролизованной формой соли прекурсора, либо оксидом никеля. Сформированные образцы проявили активность в процессе гидрирования СО даже без дополнительного внесения в систему промотирующих частиц, а наибольшая активность отмечена для систем, полученных методом ГТС. Использование различных методов синтеза и типов углеродных носителей позволило получить широкую выборку никельсодержащих катализаторов с различными средними размерами частиц прекурсоров активной фазы для процесса гидрирования СО. Дополнительно следует отметить, что исследования процесса селективного гидрирования монооксида углерода актуальны и для других активных металлов – кобальта, железа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3) и в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guo Z., Bian X., Du Y., Zhang W., Yao D., Yang H. Recent advances in integrated carbon dioxide capture and methanation technology // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. Vol. 51, No. 3. P. 293–302.
- Minyukova T. P., Dokuchits E. V. Hydrogen for CO₂ processing in heterogeneous catalytic reactions // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023. Vol. 48, No. 59. P. 22462–22483.
- Summa P., Świrk K., Wang Y., Samojeden B., Rønning M., Hu C., Motak M., Da Costa P. Effect of cobalt promotion on hydrotalcite-derived nickel catalyst for CO₂ methanation // *Appl. Mater. Today.* 2021. Vol. 25. Art. 101211.
- Borshch V. N., Zhuk S. Ya., Pugacheva E. V., Dipheko T. D., Andreev D. E., Agafonov Yu. A., Eliseev O. L. Co–Cu–La catalysts for selective CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons // *Mendeleev Commun.* 2023. Vol. 33, No. 1. P. 55–57.
- Wang C., Zhang J. L., Gao X. H., Zhao T. S. Research progress on iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain linear α -olefins // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. Vol. 51, No. 1. P. 67–85.
- Spennati E., Riani P., Garbarino G. A perspective of lanthanide promoted Ni-catalysts for CO₂ hydrogenation to methane: Catalytic activity and open challenges // *Catal. Today.* 2023. Vol. 418. Art. 114131.
- Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation – From fundamentals to current projects // *Fuel.* 2016. Vol. 166. P. 276–296.
- Riani P., Spennati E., Garcia M. V., Escibano V. S., Busca G., Garbarino G. Ni/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: Effect of silica and nickel loading // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023. Vol. 48, No. 64. P. 24976–24995.
- Chernyak S. A., Ivanov A. S., Maksimov S. V., Maslakov K. I., Isaikina O. Ya., Chernavskii P. A., Kazantsev R. V., Eliseev O. L., Savilov S. S. Fischer–Tropsch synthesis over carbon-encapsulated cobalt and iron nanoparticles embedded in 3D-framework of carbon nanotubes // *J. Catal.* 2020. Vol. 389. P. 270–284.
- Chen Y., Wei J., Duyar M. S., Ordonsky V. V., Khodakov A. Y., Liu J. Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Vol. 50. P. 2337–2366.
- Куликова М. В., Крылова А. Ю., Жарфаров Ф. Г., Крысанова К. О. Растительная биомасса как сырье для производства продуктов основного органического синтеза // *Химия и технология топлив и масел.* 2022. Т. 629, № 1. С. 50–56.
- Kulikova M. V., Chudakova M. V., Ivantsov M. I., Dementyva O. S., Maksimov A. L. Hydrocarbon synthesis from CO₂ and H₂ using the ultrafine iron-containing catalytic systems based on carbonized cellulose // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2022. Vol. 24, No. 2. P. 149–156.
- Ivantsov M. I., Krysanova K. O., Grabchak A. A., Kulikova M. V. Hydrogenation of CO in the presence of Fe-containing materials based on carbon supports // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2022. Vol. 24, No. 4. P. 303–311.
- Yu G., Sun B., Pei Y., Xie S., Yan S., Qiao M., Fan K., Zhang X., Zong B. Fe_xO_y@C spheres as an excellent catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, No. 3. P. 935–937.
- Yan Q., Street J., Yu F. Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles from wood derived sugars by hydrothermal carbonization (HTC) and their application to convert bio-syngas into liquid hydrocarbons // *Biomass Bioenergy.* 2015. Vol. 83. P. 85–95.
- Nguyen-Quang M., Azzolina-Jury F., Thibault-Starzyk F., Travert A., Ziabka M., Samojeden B., Motak M., Da Costa P. Unveiling the potential of surfactant Pluronic-P123 application during the synthesis of Ni-hydrotalcite-derived catalysts for low-temperature CO₂ methanation: A novel approach // *Appl. Mater. Today.* 2023. Vol. 32. Art. 101805.
- Summa P., Da Costa K. S., Gopakumar J., Samojeden B., Motak M., Rønning M., Van Beek W., Da Costa P. Optimization of Co–Ni–Mg–Al mixed-oxides CO₂ methanation catalysts with solution combustion synthesis: On the importance of Co incorporation and basicity // *Appl. Mater. Today.* 2023. Vol. 32. Art. 101795.
- Попандуло М., Иванцов М. И., Куликова М. В., Жарфаров Ф. Г. Гидрирование монооксида углерода на композитных каталитических системах на основе никеля и поливинилового спирта // *Химия и технология топлив и масел.* 2022. Т. 1, № 629. С. 29–33.
- Li J., Zhao W., Huang F., Manivannan A., Wu N. Single-crystalline Ni(OH)₂ and NiO nanoplatelet arrays as supercapacitor electrodes // *Nanoscale.* 2011. Vol. 3, No. 12. P. 5103–5109.
- Rahmani F., Haghighi M., Mohammadkhani B. Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in CO₂-oxydehydrogenation of ethane // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 242. P. 34–49.
- Li Y. T., Zhou L., Cui W. G., Li Z. F., Li W., Hu T. L. Iron promoted MOF-derived carbon encapsulated NiFe alloy nanoparticles core-shell catalyst for CO₂ methanation // *J. CO₂ Util.* 2022. Vol. 62. Art. 102093.