

## **Получение олефинов гидрогенизацией смесей оксидов углерода при атмосферном давлении на каталитических системах из наночастиц металлов VIII группы**

© Серов Юрий Михайлович\*<sup>+</sup> и Шешко Татьяна Федоровна<sup>+</sup>

*Кафедра физической и коллоидной химии. Российский университет дружбы народов.*

*Ул. Миклухо-Маклая, б. г. Москва, 117198. Россия.*

*Тел.: (495) 952-07-45. E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru, sheshko@bk.ru*

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

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

### **Аннотация**

Изучены реакции гидрогенизации диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода на биметаллических каталитических системах, содержащих нано частицы Fe, Co и Mn, матрицированных в инертных носителях. Установлено, что соотношение насыщенных и ненасыщенных углеводородов в продуктах гидрогенизации и синергетический эффект 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 различной скоростью спилловера слабосвязанного водорода (H<sub>1</sub>), а также скоростью джамповер-эффекта CНх-радикалов с одних центров на другие, где происходит их дальнейшая гидрогенизация.

### **Введение**

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 [1-5]. 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 нано 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, а также определения влияния состава и характеристик катализаторов, содержащих нано частицы металлов группы железа на их активность и селективность по олефинам.

### **Экспериментальная часть**

Реакцию гидрогенизации диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода изучали в проточной каталитической установке при атмосферном давлении и соотношении компонентов [CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>], [(CO<sub>2</sub>+CO) : H<sub>2</sub>] = 1:2 и 1:4 в интервале температур 423-723 К. Анализ продуктов осуществлялся хроматографически с колонкой из нержавеющей стали, заполненной порпаком Q, при температуре 393К.

Были исследованы две серии катализаторов (табл. 1). Образцы первой серии готовили матрицированием в оксиде кремния SiO<sub>2</sub> нано порошков железа и кобальта, полученных электрохимическим методом<sup>1</sup>. Образцы отличались формой частиц, каждая из которых представляла собой монокристалл

<sup>1</sup> Порошки получены в Новочеркасском политехническом институте.

лический сплав с различным процентным содержанием железа и кобальта. По данным электронной микроскопии, 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.

Вторая серия катализаторов (табл. 1) была получена плазмохимическим методом<sup>2</sup>. При синтезе биметаллических систем, никель или марганец предварительно наносили на оксид алюминия из водных растворов нитратов указанных металлов и подвергались обработке смесью аргона с кислородом при 623 К. Затем оксид алюминия с нанесенным металлом помещался в плазмохимический реактор, где происходило разложение карбониллов железа или кобальта в водородной плазме. Матрицирование металлических частиц в носителе непосредственно в процессе их образования приводило к тому, что нано частицы активной фазы не отделялись от носителя в процессе эксплуатации.

Методом РФА ("Дрон-7") было установлено наличие в образцах катализаторов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз железа,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз кобальта,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз никеля, оксидов FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, небольших количеств твердых растворов состава FeMn<sub>3</sub>, FeMn<sub>4</sub>, а также следы CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Форму и размер частиц порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100Л), в результате чего было установлено, что порошки содержат как отдельные частицы, так и их агломераты. Размер частиц металлической фазы в среднем составил – 20 нм.

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

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.

**Табл. 1.** Состав и поверхностные характеристики исследованных катализаторов

Серия	Катализатор	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
I	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/SiO <sub>2</sub>	4.0
	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/SiO <sub>2</sub>	2.3
	Fe(5%)-Co(5%)/SiO <sub>2</sub>	1.3
	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/SiO <sub>2</sub>	1.0
II	Fe(5%)-Co(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20
	Fe(5%)-Mn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17

### Результаты и их обсуждение

Проведение реакции на биметаллических катализаторах первой серии при соотношениях смеси диоксида углерода и водорода [CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>] от 1:1 до 1:4 показало, что основными продуктами реакции являлись метан, этан, этилен, пропан, пропилен, монооксид углерода и вода. Гидрогенизация диоксида углерода до метана (рис. 1) становится заметной при 540-550 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 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> для катализаторов первой серии проходят через максимум, который несколько смещается в зависимости от содержания кобальта в катализаторе и соотношения CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>.

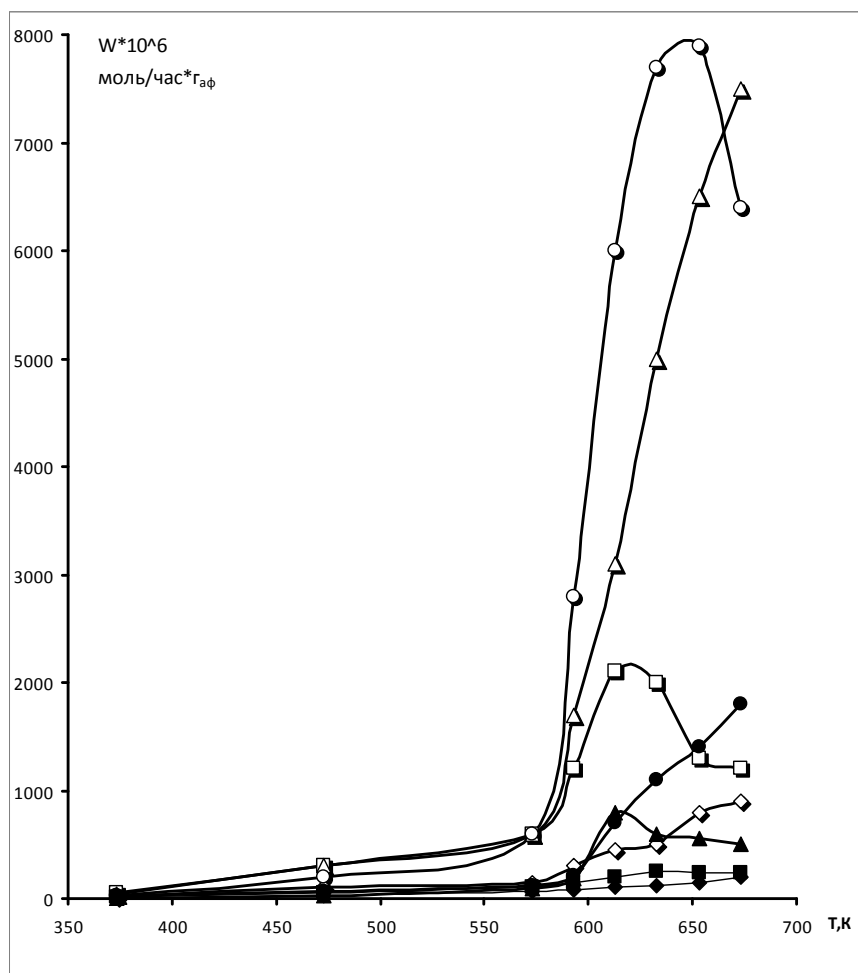
Снижение соотношения CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> от 1:4 до 1:1 приводило к увеличению количества образующихся олефинов и снижению парафинов. Данные закономерности представлены на рис. 2 на примере образца №3, содержащего эквивалентные количества железа и кобальта.

Суммарная селективность по олефинам была наиболее высокой для катализатора №2 и составляла 30.2% при 573 К 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 как метана (рис. 1), так и олефинов (табл. 2). Вероятно, при возрастании содержания кобальта в монокристаллической структуре железо-кобальтового сплава происходит увеличение числа активных центров и, как следствие, скорости образования углеводородов. Изменение кристаллической структуры катализаторов (образцы №2 и №4), по видимому, приводит к созданию на поверхности кристаллов большего числа

<sup>2</sup> Порошки получены в Московском институте стали и сплавов.

высокоэнергетических активных центров, на которых идет при более низких температурах диссоциативная адсорбция диоксида углерода, протекающая с образованием активного углерода, который, в свою очередь, являясь чрезвычайно реакционноспособным, вступает в реакцию с водородом [6, 7]. Однако, с повышением температуры может происходить зауглероживание поверхности катализатора [7, 8] и, как следствие, ингибирование активных центров вызывающее падение каталитической активности.



**Рис. 1.** Температурные зависимости скорости образования метана на катализаторах I группы: при соотношениях  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$  на  $\text{Fe}(7.5\%)\text{-Co}(2.5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{Fe}(6.5\%)\text{-Co}(3.5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{Fe}(5\%)\text{-Co}(5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Fe}(2.5\%)\text{-Co}(7.5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\bullet$ ); при соотношениях  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$  на  $\text{Fe}(7.5\%)\text{-Co}(2.5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\diamond$ ),  $\text{Fe}(6.5\%)\text{-Co}(3.5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\square$ ),  $\text{Fe}(5\%)\text{-Co}(5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\triangle$ ),  $\text{Fe}(2.5\%)\text{-Co}(7.5\%)/\text{SiO}_2$  ( $\circ$ ).

Как было установлено, удельные поверхности катализаторов первой группы близки (табл. 1), поэтому, можно предположить, что их свойства определяются только числом активных центров и кристаллической структурой.

Как известно, образование олефинов в реакции гидрогенизации диоксида углерода при атмосферном давлении не является характерным для нанесенных кобальтовых катализаторов [4, 9, 10], а для железных катализаторов образование олефинов заметно при повышенных давлениях [4, 10]. Однако, технология приготовления ультрадисперсных катализаторов первой группы такова, что образующиеся частицы обладают большим количеством дефектов, и, кроме того, при матрицировании этих порошков в инертном носителе практически отсутствует взаимодействие металл-носитель, что, вероятно, и приводит к образованию значительных количеств олефинов. Еще более существенно то, что при атмосферном давлении при любом соотношении  $\text{CO}_2 : \text{H}_2$  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 ответственного за образование олефинов железа и обладающего

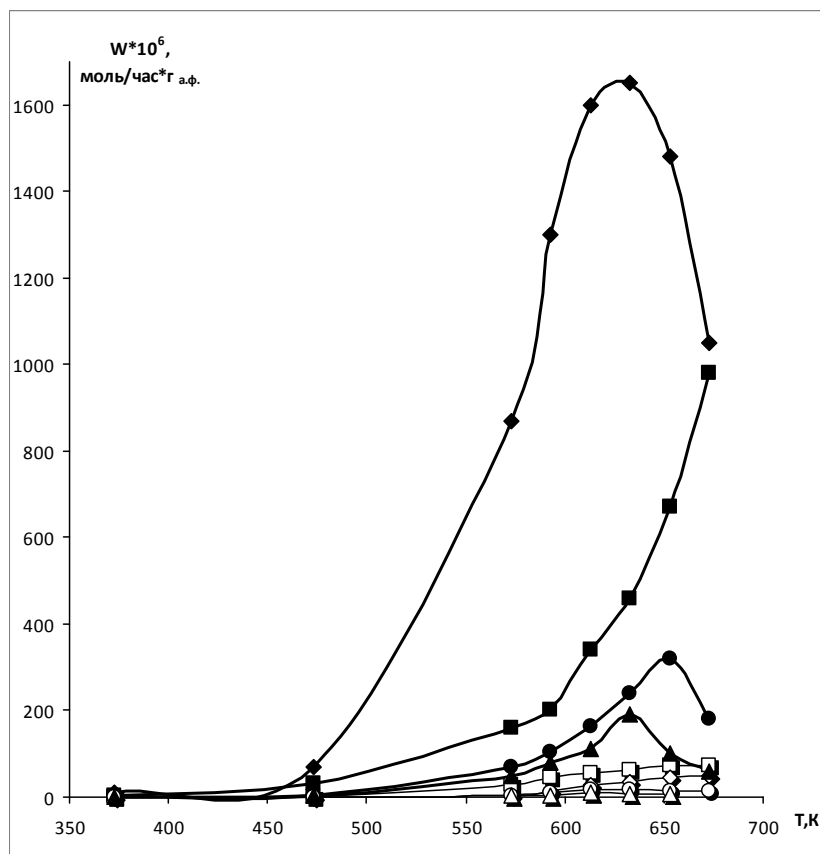
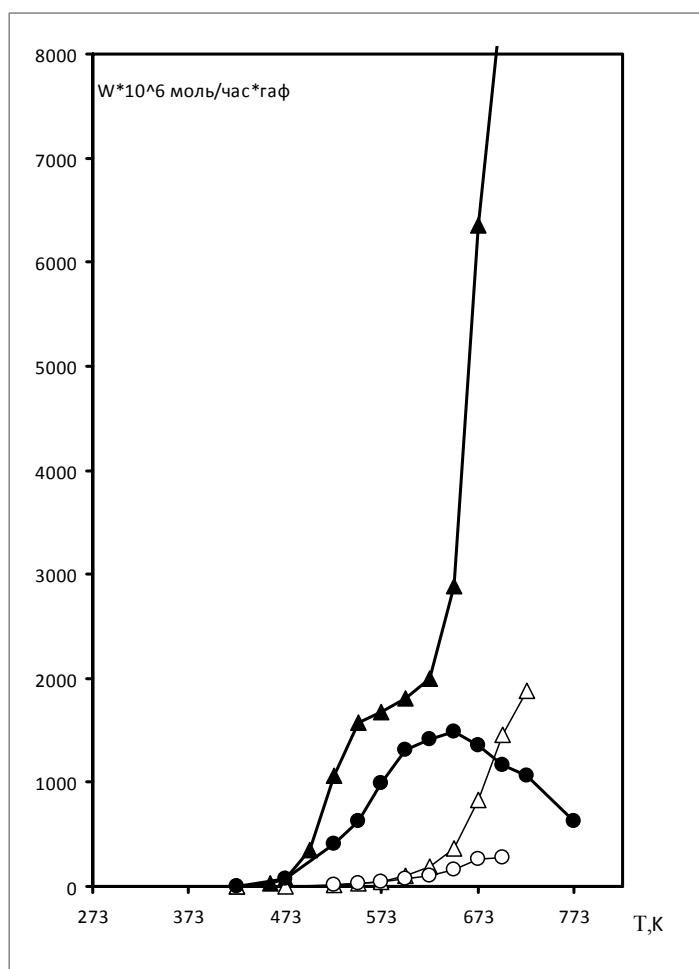


Рис. 2. Температурные зависимости выхода углеводородов C2-C3 на образце №3 при соотношении CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (□), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◇), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (○), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Δ), при соотношении CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (■), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (●), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (▲).

Табл. 2. Выход этилена и пропилена, суммарная селективность по олефинам при 573К

Группа	Катализатор	W <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> *10 <sup>6</sup> моль/час*Г <sub>акт.ф</sub>	W <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> *10 <sup>6</sup> моль/час*Г <sub>акт.ф</sub>	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> = 1:1				
I	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/SiO <sub>2</sub>	2.0	0.5	10.3
	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/SiO <sub>2</sub>	10.5	5.0	3.2
	Fe(5%)-Co(5%)/SiO <sub>2</sub>	79.0	5.0	20.9
	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/SiO <sub>2</sub>	41	16.2	18.8
II	Fe(5%)-Co(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
	Fe(5%)-Mn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.7	0	6.8
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> = 1:4				
I	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/SiO <sub>2</sub>	4.9	1.0	4.6
	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/SiO <sub>2</sub>	29.8	10.1	7.95
	Fe(5%)-Co(5%)/SiO <sub>2</sub>	20.1	9.8	2.8
	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/SiO <sub>2</sub>	95.1	100.5	4.3
II	Fe(5%)-Co(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
	Fe(5%)-Mn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.1	6.9	7.1

На Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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\*10<sup>6</sup> моль/Г<sub>акт.ф</sub>\*ч, а дальнейшее повышение температуры приводило к дезактивации катализатора (рис. 3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости скорости образования метана при гидрогенизации CO<sub>2</sub> на катализаторах Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○); при гидрогенизации смеси CO+CO<sub>2</sub> на Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲), Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△)

Замена Co на Mn в катализаторах II группы приводила к появлению в продуктах реакции непредельных соединений. При увеличении соотношения CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> до стехиометрического наблюдалась как увеличение скорости образования олефинов, так и селективности по олефинам (табл. 2).

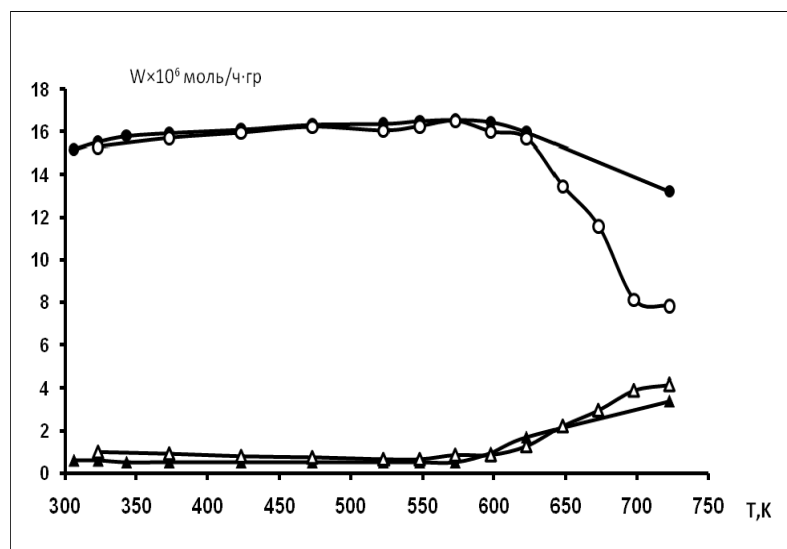
Анализ состава и количества компонентов реакционной смеси в приповерхностном слое катализаторов при проведении реакции с диоксидом углерода показал, что уже при комнатной температуре идет интенсивная как молекулярная, так и диссоциативная адсорбция CO<sub>2</sub> на поверхности катализатора, о чем свидетельствует присутствие CO в газовой фазе (рис. 4). Повышение температуры до 523K не изменяло соотношения оксидов углерода в газовой фазе.

Следует также отметить, что в до каталитической области установление адсорбционного равновесия достигается за то же время, что и при совместной адсорбции оксидов углерода, что может свидетельствовать о неконкурентной адсорбции обоих оксидов, т.е. за адсорбцию CO и CO<sub>2</sub> отвечают различные центры поверхности.

В каталитической области повышение температуры приводит к тому, что количество CO<sub>2</sub> в газовой фазе плавно уменьшалось, а CO возрастало. Этот результат подтверждает предположение о том, что в синтезе углеводородов участвует поверхностно-активный углерод, образующийся в результате диссоциативной адсорбции CO<sub>2</sub> на поверхности катализатора.

Введение CO в реакционную смесь CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> позволило увеличить выход олефинов как на железомарганцевом, так и на железокобальтовом катализаторах II серии (таблица 3). Однако, на железомарганцевом катализаторе, селективность по олефинам в четыре раза превосходила результаты, полученные на железокобальтовых образцах. Известно [13-16], что

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ СМЕСЕЙ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА... 42-49  
 марганец преимущественно отвечает за образование олефинов, в тоже время Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не проявил заметной каталитической активности при гидрогенизации смеси оксидов углерода (табл. 3). Однако, добавление Mn к Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вызвало значительное увеличение селективности по олефинам, в частности до 50% при 573 К, что свидетельствует о синергетическом эффекте. Такой же эффект наблюдался, но в меньшей степени для Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 3).



**Рис. 4.** Содержание моно- (▲,△) и диоксида (●,○) углерода в газовой фазе в реакции гидрогенизации CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:2 (▲,●) и CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:4 (△,○) на катализаторе Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Табл. 3.** Выход метана (W<sub>CH<sub>4</sub></sub>) и олефинов (W<sub>олефины</sub>), селективность по олефинам (S<sub>олефины</sub>) при гидрогенизации смеси в соотношении [(CO<sub>2</sub>+CO) : H<sub>2</sub>] = 1:2 при 573К

	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [11, 12]	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [6]	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [6]	Fe-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
W(CH <sub>4</sub> )*10 <sup>6</sup> моль/ч*Г <sub>а.ф.</sub>	80	9.2	0	808	20.8
W(олефины)*10 <sup>6</sup> моль/ч*Г <sub>а.ф.</sub>	0	0.5	0	138.8	24.7
S <sub>олефины</sub> , % <sub>573 К</sub>	11.8	5.1	0	14.0	54.3

Анализ содержания реагентов в газовой фазе у поверхности катализаторов, при совместной гидрогенизации оксидов углерода, показал, что при комнатной температуре идет интенсивная адсорбция как CO, так CO<sub>2</sub> на поверхности катализатора, причем характер кривых идентичен для всех изученных образцов и представлен на примере Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5). После установления адсорбционного равновесия и вплоть до температуры 573 К состав газовой фазы (CO+CO<sub>2</sub>)+H<sub>2</sub> практически не изменялся, а переход в каталитическую область температур сопровождался снижением количества CO и образованием CO<sub>2</sub> (рис. 5).

Образование диоксида углерода возможно при взаимодействии адсорбированного атома кислорода, освобождающегося при диссоциативной адсорбции молекулы CO, с монооксидом углерода, адсорбированным в молекулярной форме: CO<sub>адс</sub> + O<sub>адс</sub> → CO<sub>2</sub>.

Также велика вероятность и протекания реакции диспропорционирования монооксида углерода: 2CO → CO<sub>2</sub> + C.

Наиболее интенсивно эти процессы протекали при проведении реакции на железо-марганцевом катализаторе (рис. 5). Замена марганца на кобальт вызывает снижение количества образующегося CO<sub>2</sub> (рис. 5), что может быть связано с различным количеством линейных и мостиковых форм адсорбированного CO. В работах [17, 18] отмечено, что в металлах, содержащих четное число электронов на внешнем уровне (Fe-3d<sup>6</sup>, Ni-3d<sup>8</sup>) преобладают линейные формы адсорбированного CO. Переходные металлы, имеющие нечетное число валентных электронов (Co-3d<sup>7</sup>, Mn-3d<sup>5</sup>) образуют биядерные карбонильные комплексы (мостиговые

Полная исследовательская публикация \_\_\_\_\_ Серов Ю.М. и Шешко Т.Ф. формы). Вероятно, реакция дипропорционирования CO, а также окисление CO [19] легче протекает в случае, если на поверхности преобладают полиядерные, а не моноядерные карбонильные комплексы.

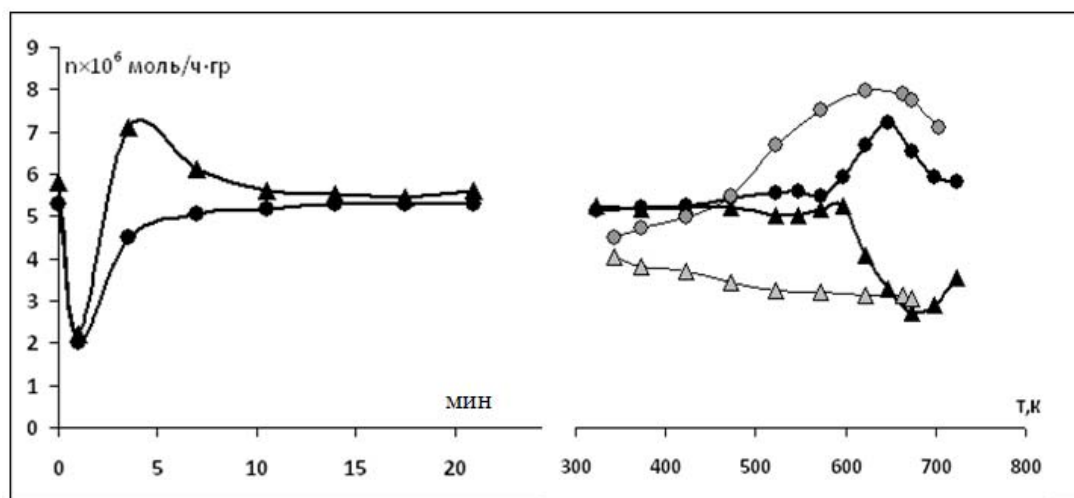


Рис. 5. Содержание моно- и диоксида углерода в газовой фазе в ходе адсорбции и реакции гидрогенизации при соотношении  $(CO+CO_2): H_2 = 1:4:CO$  на Fe-Co /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲), Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲); CO<sub>2</sub> на Fe-Co /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●)

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.

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<sub>I</sub>), а другая – прочно-адсорбированная (H<sub>II</sub>) – с несколькими. Образование C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>-радикалов идет через стадию формирования активного углерода, однако селективность процесса по олефинам, вероятно, определяется соотношением H<sub>I</sub>:H<sub>II</sub> на поверхности катализатора.

Различия в каталитической активности биметаллических образцов могут быть связаны с различной скоростью диффузии слабосвязанного водорода (H<sub>I</sub>) по поверхности катализаторов через границы контакта между частицами Fe, Co, Mn (спилловерный эффект), так и с существованием джамповер-эффекта [6, 11, 13] когда образующиеся на одних центрах C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>-радикалы переносятся через газовую фазу, на другие, где происходит их дальнейшая гидрогенизация атомарным водородом.

## Выводы

1. В синтезе углеводородов участвует поверхностно-активный углерод, образующийся в результате диссоциативной адсорбции оксидов углерода на поверхности катализатора.
2. Соотношение насыщенных и ненасыщенных углеводородов в продуктах гидрогенизации диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода на биметаллических каталитических системах, содержащих нано частицы Fe, Co и Mn, матрицированных в инертных носителях и синергетический эффект определяются, в основном, количеством атомарного водорода, способного мигрировать от одних активных центров к другим, а так же структурой этих центров.
3. Различия в каталитической активности и селективности биметаллических образцов обусловлены различной скоростью спилловера слабосвязанного водорода (H<sub>I</sub>), а также скоростью джамповер-эффекта C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>-радикалов с одних центров на другие, где происходит их дальнейшая гидрогенизация.

## Литература

- [1] Gerard P. Van der Laan , Beenackers A.A. *Catal. Rev.-Sci.Eng.* **1999**. Vol.4. №3-4. P.255-318.
- [2] Навалихина В.Е., Крылов О.В. *Успехи химии.* **1998**. Т.67. №7. С.656-687.
- [3] Лapidус А.Л., Павлова В.А., Чинь Н.К. и др. *Нефтехимия.* **2009**. Т.49. №4. С.319-323
- [4] Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. [mch5.chem.msu.ru/rus/journals/jvho/2000-1/43.pdf](http://mch5.chem.msu.ru/rus/journals/jvho/2000-1/43.pdf)
- [5] Беспалко Ю.Н. Синтез и исследование композитных носителей и катализаторов на основе сплавов Ni(Cr), FeZr и их гидридов в алюминий-оксидной матрице. *Дис. ... канд.хим.наук. Новосибирск.* **2008**. 142с.
- [6] Серов Ю.М. Композитные мембраны для извлечения водорода из газовых смесей, каталитические системы для паровой и углекислотной конверсии метана, детоксикации выхлопных газов и гидрогенизации оксидов углерода. *Автореф. Дис. ...док. хим. наук. М.: РУДН.* **1999**.
- [7] Mochoki A. *Appl. Catal.* **1991**. Vol.70. No.2. P253-267
- [8] Rabo J.A., Risck A.P., Poutsma M.L. *J. Catal.* **1978**. Vol.53. P.295-311.
- [9] Катализ в C1-химии. Под ред. Кайма В., перев. с англ. под. ред. Моисеева И.И. *Л.: Химия.* **1987**. Пер. изд.: *Нидерланды.* **1983**. 296с.
- [10] Pijolot M., Perrichon, Buisson P. *J. Catal.* **1987**. Vol.107. P.82-91.
- [11] Шешко Т.Ф., Серов Ю.М. *Журнал физической химии.* **2011**. Т.85. №1. С.1-4.
- [12] Серов Ю.М., Шешко Т.Ф. Современные проблемы химической физики. Труды конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика НАН РА А.Б. Налбандяна, Ереван, 21-24 октября. **2008** г. С.31-32.
- [13] Кузнецова Л.И., Нгуен Куанг Гуинь, Суздорф А.Р., Бейлин Л.А., Шпиро Е.С., Миначев Х.М. *Кинетика и катализ.* **1989**. Т.30. С.944.
- [14] Wenter J., Kaminsky M., Geoffroy G.L., Vannice M.A. *J. Catal.* **1987**. Vol.5. P.155.
- [15] Venter J.J., Vannice M.A. *Catal. Lett.* **1999**. Vol.7. P.219.
- [16] Сливинский Е.В., Клигер Е.А., Кузьмин Л.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. *Журнал Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева.* **2003**. Т.XLVII. No.6. P.14-20.
- [17] Itoh H., Kikuchi E. *Appl. Catal.* **1990**. Vol.67. P.1.
- [18] Шешко Т.Ф., Серов Ю.М. *Журнал физической химии.* **2011**. Т.85. №5. С.???
- [19] Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н. *Кинетика и катализ.* **2010**. Т.51. №2. С.317-329.
- [20] Vanhove D., Makambo L., Blanchard M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**. P. 605.
- [21] Arakawa H., Kusama H., Sayama K., Okade K. ICCOR-2: 2-nd Int. Conf.
- [22] Carbon Dioxide Remov. *Kyoto.* **1994**. P.91.