

УДК 66.097.3

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА (МЕТАНИРОВАНИЯ)

© 2023 г. И. С. Чемакина^{2,*}, М. И. Иванцов^{1,2}, М. В. Куликова^{1,2,*},
Н. Ю. Третьяков², А. В. Елышев²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия,

² Тюменский государственный университет, Тюмень, 625000, Россия,

E-mail: * i.s.chemakina@utmn.ru; ** m_kulikova@ips.ac.ru,

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 25.04.2023 г.

В обзоре описан процесс метанирования (селективного гидрирования оксидов углерода) и выделена его значимость для экологически чистой и распределенной энергетики. Оценены преимущества катализаторов на основе углеродных материалов с точки зрения подходов зеленой химии и недостатки катализаторов на оксидных подложках. Рассмотрены катализаторы на основе углеродных нанотрубок, нановолокон и производных биомассы. Выделены направления исследования для внедрения катализаторов на основе углеродных материалов в процессе селективного гидрирования оксидов углерода. Сделан вывод о перспективе катализаторов для процессов метанирования на основе производных биомассы.

Ключевые слова: углеродные материалы; метанирование; активированный уголь; углеродные нанотрубки; углеродные нановолокна; гидротермальный синтез

DOI: 10.56304/S2414215823010070; EDN: MNAZQI

Введение

Реалии современного мира диктуют бережное отношение к окружающему миру. По этой причине возникает острая необходимость внедрения принципов зелёной химии в научно-технический прогресс. Несмотря на растущее значение возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в мире, в последние годы наблюдался всплеск глобальных выбросов углекислого газа (CO₂), достигший суммарного значения в 36.57 млрд метрических т [1]. Можно сделать вывод о том, что меры, предпринимаемые для улавливания углерода на сегодняшний день, недостаточны. Поиск новых способов получения ВИЭ являются ключом к сокращению выбросов парниковых газов, позволяя не только снизить содержание CO₂ и угарного газа (CO) в атмосфере, но и преобразовать побочный продукт в значимое звено энергетической цепи. Ранее [2, 3] был рассмотрен потенциал биомассы растительного и животного происхождения для получения CO₂-нейтрального топлива.

Вопреки господствующей в нефтехимии тенденции конвертировать CO₂ и CO в целый ряд углеводородов, начиная с C₂, следует подчеркнуть значимость процесса метанирования для достижения целей декарбонизации. Каталитическое гидрирование CO₂ и CO с образованием метана (CH₄) вызвало интерес среди исследователей во всем мире, поскольку получаемый продукт может использоваться как для хранения химической энергии, так и для непосредственной закачки в существующие газопроводы. Таким образом, процесс получения метана из оксидов углерода идеально подходит для перехода на распределённую энергетику и производство с нулевыми выбросами.

Однако одного только перехода на безотходное производство для оказания существенно значимого влияния на общемировое состояние экологии будет недостаточно. Так, курс на экологичность должен содержать в себе куда более комплексный подход и затрагивать не только выбор типа целевого процесса, но и способ его реализации. Так, подходы

зеленой химии должны распространяться не только на сам процесс, но и на производство катализатора и обеспечивать его экологичность.

Катализаторы на основе Ni [4–6], в т.ч. промотированные Co [7, 8] и Fe [9], являются наиболее часто используемыми в промышленных процессах метанирования из-за их относительно низкой цены и высокой активности. Кроме того, распространение получили катализаторы на основе Ru и Rh за счет высокой активности в процессе метанирования CO [10]. Типичными носителями для данных катализаторов служат оксидные подложки [11], при применении которых наблюдают быстро спекание наночастиц металлов ввиду отсутствия внутренних взаимодействий металл–оксид, а также образование смешанных оксидов, что нарушает гомогенность каталитической системы [1]. В связи с этим идея отказа от оксидных подложек при осуществлении реакций гидрирования оксидов углерода вызывает всё больший интерес у исследователей. Ранее изучалось метанирование монооксида углерода на композитных каталитических системах на основе никеля и поливинилового спирта. Показано, что степень превращения CO в условиях протекания процесса каталитического гидрирования — 29%, а выход метана — 28 г/м³ CO [12].

Отдельно следует отметить, что катализаторы на оксидных подложках уступают катализаторам на основе углеродных материалов с точки зрения воздействия на окружающую среду, так как их синтез требует применения высоких температур и большого числа токсичных растворителей (бензол, толуол, диэтиловый эфир), что делает их получение далёкими от принципов зеленой химии. Более того, углерод как прекурсор может принимать различные формы, от графитового порошка до сложных упорядоченных структур, что открывает новые перспективы для каталитического дизайна. Таким образом, повышение интереса к разработке катализаторов на основе углеродных материалов для процесса метанирования решило бы сразу несколько актуальных задач, а именно: переход к распределённой энергии, снижение E-фактора производства и уход от нежелательного взаимодействия металл–носитель.

Металлические частицы, нанесённые на активированный уголь (АУ), — пример классического катализатора на основе углеродного материала, активно исследуемого с 80-х гг., однако в этот исторический период в фокусе были процессы олигомеризации углеводородов, а не метанирования. Так, авторы [13] показывают эффективность углеродсодержащих железо–кобальтовых и калий–железо–кобальтовых карбонильных кластерных катализаторов в реакции

гидрирования CO с образованием олефинов. Катализаторы на основе АУ имеют сложную пористую структуру с большим количеством микропор, что способствует хорошему диспергированию металлов, обеспечивая высокую каталитическую активность [14]. Известно, что более структурированные углеродные материалы, такие как нанотрубки, нановолокна, а также карбонизированная биомасса обладают уникальными свойствами, которые показали многообещающие результаты в области катализа нефтехимических реакций [15–18].

На сегодняшний день ученые находят только в начале пути замены оксидных подложек на углеродные материалы. В данном обзоре авторы освещают те небольшие сведения, посвященные получению метана на этих катализаторах, которые в данный момент присутствуют в научной литературе. Настоящая статья посвящена катализаторам на основе следующих углеродных материалов: нанотрубок, нановолокон и биомассы для процесса метанирования; подчеркиваются уникальные характеристики катализаторов на основе углерода. В обзоре также обсуждаются текущие разработки и потенциальные области применения катализаторов на основе углерода для процессов метанирования.

Катализаторы на основе углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) — полые графеновые структуры цилиндрической формы. Графен, в свою очередь, представляет собой структуру из правильных шестиугольников, в вершинах которого находятся атомы углерода. В течение последних нескольких лет было опубликовано множество работ, посвященных применению катализаторов на основе УНТ в синтезе Фишера–Тропша [19–21]. К катализаторам данного процесса предъявляется ряд требований, которым успешно удовлетворяют УНТ: развитая площадь поверхности, высокая дисперсия металлической фазы, механическая стойкость, активность, стабильность и селективность. Более того, именно УНТ являются наиболее распространенными углеродными структурами, изученными в каталитическом метанировании CO₂ [1]. УНТ представляют интерес для каталитических реакций получения углеводородов, поскольку они химически инертны, механически стабильны, а их поверхностные свойства могут быть модифицированы за счет искусственно созданных дефектов. Катализаторы, нанесенные на УНТ, показали во много раз более высокую активность, чем катализаторы на оксидных носителях [22, 23]. В работе Wang и др. [24] был синтезирован катализатор на основе наночастиц ни-

келя, выращенных на УНТ, легированными азотом (Ni/N-CNT), который продемонстрировал многообещающие результаты в реакции метанирования при 360°C с конверсией CO₂ в 80% и селективностью по метану в 99%. Gonçalves и др. [11] подтвердили значимость легирования, проведя сравнительный анализ каталитических свойств образцов на основе на основе N-легированных (Ni/N-CNT) и нелегированных (Ni/CNT) УНТ в реакции метанирования. Сопоставление показало, что Ni/N-CNT достиг более высокой конверсии CO₂, равной 81.2% при селективности по CH₄, равной 99.2% при более низкой температуре в 400°C, демонстрируя удовлетворительную стабильность в течение 48 ч по сравнению с Ni/CNT.

Фактически, УНТ — первый и единственный структурированный углеродный наноматериал, производимый в промышленных масштабах, поскольку он получил широкое распространение в электрохимии и применяется для создания композитных материалов [25, 26] ввиду своей инертности, стабильности и возможности легирования. Тем не менее, на сегодняшний день существует ряд ограничений, не позволяющих полноценно внедрить УНТ в каталитическую промышленность: высокая цена, неоднородность, низкая насыпная плотность, а также деструкция под воздействием повышенных температур в агрессивных средах [27]. Одним из решений выше обозначенных проблем является окислительная функционализация УНТ, позволяющая иммобилизовать карбоксильные и гидроксильные группы и создавать дефекты на поверхности структуры. Данная модификация позволяет при помощи дефектов предотвратить миграцию частиц при высоких температурах, а кислородсодержащим группам закрепить ионы металлов во время пропитки за счет электростатического взаимодействия. Помимо этого, такая функционализация увеличивает насыпную плотность УНТ [28]. Li и др. [29] сообщали о применении наночастиц Ni, промотированных Mn, нанесенных на функционализированные кислородом УНТ для процесса метанирования. Предварительную обработку УНТ проводили путем кипячения в концентрированной азотной кислоте при 140°C в течение 14 ч. Полученный катализатор показал высокую селективность по метану, достигающую почти 100%, степень конверсии CO₂ 71.6%, а также стойкость к спеканию в течение более 140 ч. Кроме того, за счет растущих объемов производства УНТ, их стоимость постоянно снижается [15].

Катализаторы на основе нановолокон

Углеродные нановолокна (УНВ) состоят из переплетенных графитовых волокон с высокой химической инертностью, чистотой и механической прочностью, что делает их очень перспективным прекурсором для синтеза катализаторов, применяемых в процессах метанирования. УНВ превосходят УНТ с экономической точки зрения благодаря более простому и дешевому процессу синтеза, более высокому выходу и результирующей чистоте [30]. Кроме того, УНВ отличает развитая площадь поверхности, высокая теплопроводность и химическая инертность [16]. В работе Jimenez и др. [31] были исследованы каталитические характеристики Ru-катализаторов, нанесенных на УНВ, для процессов метанирования CO, CO₂ и их смеси. Показано, что при метанировании газов по отдельности превращение происходит полностью и селективно при 340°C, а при комбинированном гидрировании смесей CO/CO₂ каталитические характеристики всех исследованных катализаторов являются низкими, достигая наилучшего результата конверсии в 53%, поскольку они способствуют нежелательной реакции обратного сдвига вода–газ. Однако добавление 30% водяного пара в сырье ингибирует обратный переход вода–газ, тем самым усиливая гидрирование CO. Ну и др. [32] разработали катализатор на основе наночастиц Ni, заключенных в высоко мезопористые нановолокна с кислородными вакансиями методом совместного электроформования, показавшего удовлетворительные каталитические характеристики с конверсией CO₂ 50.6% и 82.3% при низкой температуре в 250°C и 300°C, соответственно, а также отличную стабильность в течение 60 ч при высокой температуре в 400°C.

Новые катализаторы на основе биомассы

В последние годы в области нефтехимии особый интерес вызывают работы, посвященные катализаторам на основе производных биомассы (биоуголь, микроцеллюлоза) с наноразмерными частицами металла, поскольку было показано, что размер частиц может влиять на активность и селективность процесса [33]. Так, использование наночастиц металлов потенциально может повысить активность современных гетерогенных катализаторов, которые на сегодняшний день доминируют в области катализа. Основное преимущество наночастиц заключается в том, что при их использовании увеличивается площадь поверхности активных центров катализаторов, что позволяет реагентам легче взаимодействовать с этими центрами. Вместе с тем, на использование

таких катализаторов накладывается ограничение, связанное с особенностью большинства нефтехимических процессов, в т. ч. метанирования, – крайне высокой экзотермичностью реакций. Непринятие мер по обеспечению дополнительной термостабильности катализаторов может приводить к агломерации и спеканию частиц, что впоследствии приводит к низкой селективности по продукту.

Существует несколько подходов к улучшению долгосрочной стабильности металлической каталитической системы на углеродном носителе, включая создание сильного взаимодействия металл–носитель [34] и инкапсуляцию частиц металла внутри носителя [35].

Инкапсулированные наночастицы представляют собой новый тип наноструктурированного углеродного материала. Наночастицы имеют типичную структуру металлическое ядро – углеродная оболочка и обладают уникальными магнитными и электрическими свойствами при высокой термической и химической стабильности. Данные катализаторы могут быть получены такими трудоемкими и плохо поддающимися контролю методами, как высокотемпературный отжиг, дуговой разряд или химическое осаждение из паровой фазы. Основным недостатком вышеобозначенных методов синтеза – непредсказуемость выхода продукта. В последние годы сообщалось о получении сырья для данного типа катализаторов из производных биомассы, что привлекательно как с экономической, так и с экологической точек зрения, методом гидротермального синтеза, что подробно рассматривалось в [36]. Данный метод предполагает использование реактора периодического действия, обеспечивающего необходимые высокие температуры для карбонизации, удерживая при этом все выделяющиеся пары для повышения давления реакции. Автогенное высокое давление увеличивает время нагрева без потери объема при испарении, тем самым повышая эффективность конверсии биомассы. Например, в работе Yan и др. [37] был разработан метод синтеза инкапсулированных углеродом наночастиц железа, полученных гидротермальной карбонизацией, где в качестве источника углерода применялась древесина. Эти наночастицы показали отличные каталитические характеристики при использовании в качестве катализаторов для процесса синтеза Фишера–Тропша. При проведении реакций с синтез-газом, полученным из биомассы, при температуре 290°C было обнаружено, что степень конверсии CO на этом катализаторе составляет 89.5%, а селективность по углеводородам – 65%.

К сожалению, на данный момент применение катализаторов такого типа в процессах метанирования

изучено слабо. Дальнейшей проработки требуют методики синтеза пригодных для метанирования катализаторов, а именно изучение влияния условий их формирования, а также оценка селективности и активности тех или иных металлов в реакциях гидрирования оксидов углерода.

Заключение

Таким образом, авторы статьи обозначили несколько перспективных направлений для будущих исследований катализаторов на основе углеродных материалов для процессов метанирования. Во-первых, необходимо подбирать такую структуру подложки катализатора, чтобы размерность ее пор (мезо- и микро) позволяла удерживать металлические частицы нанометрового размера; при этом они должны быть равномерно диспергированы по всей его поверхности. Во-вторых, следует усовершенствовать методы нанесения металлических частиц на углеродную основу для более полного контроля размера частиц металла, дисперсности и каталитических характеристик. Помимо традиционных методов получения, таких как пропитка, соосаждение и золь-гель технология необходимо разработать новые методы, касающиеся введения металлических частиц в носители на основе углерода для получения однородно диспергированных кристаллических наночастиц. По мнению авторов данного обзора, для процессов метанирования наиболее перспективными с точки зрения зеленой химии будут являться катализаторы на основе углеродного материала, который получен из биомассы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и при финансовой поддержке правительства Тюменской области в рамках реализации Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии некоммерческим организациям № 89-ДОН от 07.12.2020 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Чемакина Ирина Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1745-1735>
Иванцов Михаил Иванович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>

Куликова Майя Валерьевна, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Третьяков Николай Юрьевич, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9949-7384>

Ельшиев Андрей Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8277-2626>

Список литературы

- Mohanty A., Viet C. D., Roger A. C., Adam A., Mertz D., Baaziz W., Janowska I. Structural impact of carbon nanofibers/few-layer-graphene substrate decorated with Ni for CO-methanation via inductive heating // *Appl Catal B*. Elsevier. 2021. V. 298. P. 120589. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120589>
- Куликова М. В., Крылова А. Ю., Жазфаров Ф. Г., Крысанова К. О. Животная биомасса как сырье для производства продуктов основного органического синтеза // *Химия и технология топлив и масел*. 2022. Т. 630. № 2. С. 46–50. <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2022-630-2-46-50> [Kulikova M. V., Krylova A. Yu., Zhagfarov F. G., Krysanova K. O. Animal biomass as a raw material for obtaining products of basic organic synthesis the review considers biomass of // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022. V. 630. N 2. P. 46–50. <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2022-630-2-46-50>].
- Куликова М. В., Крылова А. Ю., Жазфаров 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. <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2022-629-1-50-56> [Kulikova M. V., Krylova A. Yu., Zhagfarov F. G., Krysanova K. O., Lapidus A. L. Plant biomass as a raw material for obtaining products of basic organic synthesis // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022. V. 629. N 1. P. 50–56. <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2022-629-1-50-56>].
- Kristiani A., Takeishi K. CO₂ methanation over nickel-based catalyst supported on yttria-stabilized zirconia // *Catal Commun*. Elsevier. 2022. V. 165. P. 106435. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2022.106435>
- Zhang W., Liu Y., Dong Y., Hao Y., Chen L., Li J., Zeng S., Wang H. Ceria engineering in nickel catalysts to improve CH₄ selectivity and yield for CO methanation // *Appl Surf Sci*. North-Holland. 2022. V. 598. P. 153802. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153802>
- Zhang Y., Chen Y., Liu Q. Green synthesis of MCM-41 derived from renewable biomass and construction of VO_x-modified nickel phyllosilicate catalyst for CO₂ methanation // *Int J Hydrogen Energy*. Pergamon. 2021. V. 46. N 63. P. 32003–32016. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.06.209>
- 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 CO/methanation // *Appl Mater Today*. Elsevier. 2021. V. 25. P. 101211. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2021.101211>
- Liu Q., Bian B., Fan J., Yang J. Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance // *Int. J. Hydrogen Energy*. Pergamon. 2018. V. 43. N 10. P. 4893–4901. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.01.132>
- 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. of CO₂ Utilization*. Elsevier. 2022. V. 62. P. 102093. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.102093>
- Gómez L., Martínez I., Navarro M. V., García T., Murillo R. Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane // *Chem. Engineering J.* Elsevier. 2022. V. 440. P. 135842. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.135842>
- Gonçalves L. P. L., Meledina M., Meledin A., Petrovykh D. Y., Sousa J. P. S., Soares O. S. G. P., Kolen'ko Y. V., Pereira M. F. R. Understanding the importance of N-doping for CNT-supported Ni catalysts for CO₂ methanation // *Carbon N Y*. Pergamon. 2022. V. 195. P. 35–43. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.03.059>
- Popandopulo M. V., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Zhagfarov F. G. Hydrogenation of Carbon Monoxide on Composite Catalytic Systems Based on Nickel and Polyvinyl Alcohol // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. TUMA GROUP. 2022. V. 629. N 1. P. 29–33. <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2022-629-1-29-33>
- Chen A. A., Kaminsky M., Geoffroy G. L., Vannice M. A. CO hydrogenation over carbon-supported iron-cobalt and potassium-iron-cobalt carbonyl cluster-derived catalysts // *J. of Physical Chemistry*. Am. Chem. Soc. 1986. V. 90. N 20. P. 4810–4819. https://doi.org/10.1021/J100411A020/ASSET/J100411A020.FP.PNG_V03
- Liu J., Chen Y., Wei J., Duyar M. S., Ordonsky V. Y., Khodakov A. Y. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis † // *Chem. Soc. Rev*. V. 50. P. 2337. <https://doi.org/10.1039/d0cs00905a>
- de Volder M. F. L., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications // *Science* (1979). American Association for the Advancement of Science. 2013. V. 339. N 6119. P. 535–539. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1222453/SUPPL_FILE/DEVOLDER.SM.PDF
- Gao X., Liu G., Wei Q., Yang G., Masaki M., Peng X., Yang R., Tsubaki N. Carbon nanofibers decorated SiC foam monoliths as the support of anti-sintering Ni catalyst for methane dry reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. Pergamon. 2017. V. 42. N 26. P. 16547–16556. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.05.164>
- Zacharopoulou V., Lemonidou A. A. Olefins from biomass intermediates: A Review // *Catalysts*. 2018. V. 8.

- Page 2. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2017. V. 8. N 1. P. 2.
<https://doi.org/10.3390/CATAL8010002>
18. 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. Pergamon. 2015. V. 83. P. 85–95. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2015.09.002>
 19. Almkhelfe H., Li X., Thapa P., Hohn K. L., Amama P. B. Carbon nanotube-supported catalysts prepared by a modified photo-Fenton process for Fischer–Tropsch synthesis // J. Catal. Academic Press. 2018. V. 361. P. 278–289. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2018.02.009>
 20. Chernyak S. A., Ivanov A. S., Maksimov S. V., Maslakov K. I., Isaikina O. Y., 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. Academic Press. 2020. V. 389. P. 270–284. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2020.06.011>
 21. Chew L.M., Xia W., Duedder H., Weide P., Ruland H., Muhler M. On the role of the stability of functional groups in multi-walled carbon nanotubes applied as support in iron-based high-temperature Fischer–Tropsch synthesis // Catal Today. Elsevier. 2016. V. 270. P. 85–92. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.09.023>
 22. Bai S., Huang C., Lv J., Li Z. Comparison of induction behavior of Co/CNT and Co/SiO₂ catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis // Catal Commun. Elsevier. 2012. V. 22. P. 24–27. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2012.02.006>
 23. Ali S., Zabidi N. A. M., Al-Marri M. J., Khader M. M. Effect of the support on physicochemical properties and catalytic performance of cobalt based nano-catalysts in Fischer–Tropsch reaction // Mater Today Commun. Elsevier. 2017. V. 10. P. 67–71. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2017.01.004>
 24. Wang W., Duong-Viet C., Ba H., Baaziz W., Tuci G., Caporali S., Nguyen-Dinh L., Ersen O., Giambastiani G., Pham-Huu C. Nickel nanoparticles decorated nitrogen-doped carbon nanotubes (Ni/N-CNT): A Robust catalyst for the efficient and selective CO₂ methanation // ACS Appl Energy Mater. American Chemical Society. 2019. V. 2. N 2. P. 1111–1120. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B01681/SUPPL_FILE/AE8B01681_SI_001.PDF
 25. Bohnenberger T., Schmid U. Layer-by-layer approach for deposition of pure carbon nanotubes and composite films for use as electrodes in electrochemical devices // Thin Solid Films. Elsevier. 2014. V. 565. P. 116–121. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2014.05.055>
 26. Kaushik P., Kumar Rastogi C., Channegowda M., Patel A., Gyanprakash M. Investigating electrochemical properties of iron oxide-carbon nanotube composite for supercapacitor application // Mater Today Proc. Elsevier. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.08.258>
 27. Chernyak S., Burtsev A., Maksimov S., Kupreenko S., Maslakov K., Savilov S. Structural evolution, stability, deactivation and regeneration of Fischer–Tropsch cobalt-based catalysts supported on carbon nanotubes // Appl Catal A Gen. Elsevier. 2020. V. 603. P. 117741. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2020.117741>
 28. Schulte H.J., Graf B., Xia W., Muhler M. Nitrogen- and oxygen-functionalized multiwalled carbon nanotubes used as support in iron-catalyzed, high-temperature Fischer–Tropsch synthesis // ChemCatChem. John Wiley & Sons, Ltd. 2012. V. 4. N 3. P. 350–355. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201100275>
 29. Li J., Zhou Y., Xiao X., Wang W., Wang N., Qian W., Chu W. Regulation of Ni-CNT interaction on Mn-promoted nickel nanocatalysts supported on oxygenated CNTs for CO₂ selective hydrogenation // ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society. 2018. V. 10. N 48. P. 41224–41236. https://doi.org/10.1021/ACSAAMI.8B04220/SUPPL_FILE/AM8B04220_SI_001.PDF
 30. Popov M. V., Bannov A. G. Growth of carbon nanofibers by the catalytic decomposition of methane over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst // Mater Today Proc. Elsevier. 2020. V. 31. P. 489–491. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.05.728>
 31. Jiménez V., Sánchez P., Panagiotopoulou P., Valverde J. L., Romero A. Methanation of CO, CO₂ and selective methanation of CO, in mixtures of CO and CO₂, over ruthenium carbon nanofibers catalysts // Appl Catal A Gen. Elsevier. 2010. V. 390. N 1–2. P. 35–44. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2010.09.026>
 32. Hu F., Ye R., Jin C., Liu D., Chen X., Li C., Lim K. H., Song G., Wang T., Feng G., Zhang R., Kawi S. Ni nanoparticles enclosed in highly mesoporous nanofibers with oxygen vacancies for efficient CO₂ methanation // Appl Catal B. Elsevier B.V.. 2022. V. 317. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121715>
 33. Torres Galvis H. M., Bitter J. H., Khare C. B., Ruitenbeek M., Dugulan A. I., de Jong K. P. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins // Science (1979). American Association for the Advancement of Science. 2012. V. 335. N 6070. P. 835–838. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1215614/SUPPL_FILE/TORRESGALVIS.SOM.PDF
 34. Kwon K., Jin S. A., Pak C., Chang H., Joo S. H., Lee H. I., Kim J. H., Kim J. M. Enhancement of electrochemical stability and catalytic activity of Pt nanoparticles via strong metal-support interaction with sulfur-containing ordered mesoporous carbon // Catal Today. Elsevier. 2011. V. 164. N 1. P. 186–189. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2010.10.030>
 35. Le T. H., Kim S. J., Bang S. H., Lee S. H., Woo Choi Y., Kim P., Kim Y. H., Min J. Phenol degradation activity and reusability of Corynebacterium glutamicum coated with NH₂-functionalized silica-encapsulated Fe₃O₄

- nanoparticles // *Bioresour Technol.* Elsevier. 2012. V. 104. P. 795–798.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.10.064>
36. Куликова М. В., Крылова А. Ю. Новый виток развития углехимии // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30, № 5. С. 581–588.
<https://doi.org/10.15372/KHUR2022417>
[*Kulikova M. V., Krylova A. Yu. A New Round of Coal Chemistry Development // Chemistry for Sustainable Development.* 2022. V. 30. N 5. P. 581–588.
<https://doi.org/10.15372/KHUR2022417>].
37. 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.* Pergamon. 2015. V. 83. P. 85–95.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2015.09.002>