

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

С.И. Сулима, В.Г. Бакун, Н.П. Шабельская, А.Н. Салиев, Н.С. Чистякова, А.П. Савостьянов

Сергей Иванович Сулима, Алексей Николаевич Салиев*, Наталья Сергеевна Чистякова, Александр Петрович Савостьянов

Кафедра «Химические технологии», Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская область, Российская Федерация, 346428

E-mail: s_sulima@mail.ru, saliev.aleksei@yandex.ru*, natalie.natalie.98@mail.ru, savostap@mail.ru

Вера Григорьевна Бакун

НИИ «Нанотехнологии и новые материалы», Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская область, Российская Федерация, 346428

E-mail: b23195@mail.ru

Нина Петровна Шабельская

Кафедра «Экология и промышленная безопасность», Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская область, Российская Федерация, 346428

E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Проведены исследования активной фазы и каталитических свойств кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, промотированных марганцем и приготовленных методом пропитки. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ, обладающий монодисперсной структурой со средним диаметром пор, равным 12–16 нм. Содержание кобальта в полученных образцах составило 20,8–21,8 мас.%, марганца – 0,5–2 мас.%. Исследование структурных характеристик катализаторов осуществляли методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, температурно-программированного восстановления и температурно-программированной десорбции водорода. Каталитическую активность и селективность образцов в процессе синтеза углеводородов оценивали в проточном режиме при давлении 0,1 МПа, объемной скорости газа (ОСГ) 100 ч⁻¹, температурах 150–220 °С и соотношении СО к водороду в синтез-газе 2:1. Предварительное восстановление катализаторов осуществляли водородом при температуре 400 °С. В составе образцов с марганцем подтверждено формирование твердых растворов оксидов металлов типа $x\text{Co}_3\text{O}_4(1-x)\text{Mn}_3\text{O}_4$. Показано, что процесс восстановления Co_3O_4 определяется составом и структурой твердых растворов компонентов, являющихся трудновосстанавливаемыми соединениями. Определены особенности промотирующего действия марганца в зависимости от концентрации. Введение 0,5–2 мас.% добавки позволяет регулировать состав и микроструктуру оксидных соединений кобальта, свойства металлического Со, повышает каталитические характеристики: активность, селективность по C_{5+} и снижает выход метана. Показано, что в зависимости от содержания добавки металла усиливаются проявления структурного (при концентрации 0–1 мас.%) или электронного (при концентрации 2 мас.%) промотирующего действия марганца. Оптимальная концентрация марганца составляет 1 мас.%. Катализатор характеризуется минимальным средним размером кристаллитов, наибольшей величиной удельной поверхности металлического кобальта и максимальными каталитическими показателями.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, катализатор, кобальт, марганец, промотор

INFLUENCE OF MANGANESE ON FORMATION OF ACTIVE PHASE OF COBALT CATALYST OF HYDROCARBON SYNTHESIS

S.I. Sulima, V.G. Bakun, N.P. Shabelskaya, A.N. Saliev, N.S. Chistyakova, A.P. Savost'yanov

Sergey I. Sulima, Alexey N. Saliev*, Natalya S. Chistyakova, Alexander P. Savost'yanov

Department of Chemical Technology, Platov South-Russian State Polytechnic University, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, Rostov region, 346428, Russia

E-mail: s_sulima@mail.ru, saliev.aleksei@yandex.ru*, natalie.natalie.98@mail.ru, savostap@mail.ru

Vera G. Bakun

Research Institute of Nanotechnology and New Materials, Platov South-Russian State Polytechnic University, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, Rostov region, 346428, Russia

E-mail: b23195@mail.ru

Nina P. Shabelskaya

Department of Ecology and Industrial Safety, Platov South-Russian State Polytechnic University, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, Rostov region, 346428, Russia

E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

The active phase and catalytic properties of cobalt catalysts of Fischer-Tropsch synthesis promoted with manganese and prepared by impregnation were studied. KSKG silica gel having a monodisperse structure with an average pore diameter of 12–16 nm was used as a support. The cobalt content in the obtained samples was 20.8–21.8 wt.%, manganese content was 0.5–2 wt.%. The structural characteristics of the catalysts were investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, temperature-programmed reduction and temperature-programmed hydrogen desorption. The catalytic activity and selectivity of the samples in the process of hydrocarbon synthesis were researched in the flow mode at a pressure of 0.1 MPa, at a Gas Hourly Space Velocity (GHSV) of 100 h⁻¹, at the temperatures of 150–220 °C and a ratio of CO to hydrogen in synthesis gas of 2:1. Preliminary reduction of catalysts was carried out with hydrogen at a temperature of 400 °C. In the composition of the studied samples with manganese the formation of solid solutions of metals such as $x\text{Co}_3\text{O}_4(1-x)\text{Mn}_3\text{O}_4$ was confirmed. It is shown that the reduction process of Co_3O_4 is determined by the composition and structure of solid solutions of components that are hard-to-recover compounds. The features of the promoting action of manganese depending on the concentration are determined. The introduction of 0.5–2 wt.% manganese allows to regulate the composition and microstructure of cobalt oxide compounds, the properties of metallic Co, increases the catalytic characteristics: activity, selectivity for C₅₊ and reduces the yield of methane. It is shown how, depending on the content of the metal additive, the manifestations of the structural (at a concentration of 0–1 wt.%) or electronic (at a concentration of 2 wt.%) promoting action of manganese increase. The optimum concentration of manganese is 1 wt.%. The catalyst is characterized by the minimum average size of crystallites, the highest value of the specific surface of cobalt metal and the maximum catalytic indicators.

Key words: Fischer–Tropsch synthesis, catalyst, cobalt, manganese, promoter

Для цитирования:

Сулима С.И., Бакун В.Г., Шабельская Н.П., Салиев А.Н., Чистякова Н.С., Савостьянов А.П. Влияние марганца на формирование активной фазы кобальтового катализатора синтеза углеводородов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 70–75

For citation:

Sulima S.I., Bakun V.G., Shabelskaya N.P., Saliev A.N., Chistyakova N.S., Savost'yanov A.P. Influence of manganese on formation of active phase of cobalt catalyst of hydrocarbon synthesis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 5. P. 70–75

ВВЕДЕНИЕ

Каталитический синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша (ФТ) известен как перспективный процесс получения моторных топлив из углеродсодержащего сырья [1, 2]. Селективный синтез продуктов C_{5+} ведут на кобальтовых катализаторах [3, 4], промотированных металлами (Ru, Re и др.) [5], оксидами щелочных [6], тугоплавких (Al_2O_3 , MgO и др.) [7] и переходных металлов с переменной валентностью, в том числе марганца. При этом структурные промоторы оказывают влияние на образование и стабильность активной фазы катализаторов, тогда как электронные – напрямую на элементарные стадии каталитического взаимодействия.

Кобальтовые катализаторы, включающие марганец, содержат смешанные оксидные фазы металлов с неопределенными стехиометрией и кристаллической структурой наночастиц. В связи с этим механизм действия марганца на свойства катализаторов и границы этого влияния в значительной мере остаются неясными [8-10]. В литературе указывается на структурное и (или) электронное стимулирующее действие металла, которое повышает общую эффективность синтеза ФТ [11]. Однако в большинстве этих публикаций рассматриваются катализаторы, методы их приготовления и условия синтеза ФТ [8,10], которые значительно отличаются от представленных в настоящей работе. Каталитические системы характеризуются меньшим (от 5 до 15 мас.%) содержанием кобальта [9, 10, 12], тогда как для стабильной работы катализаторов и получения жидких и твердых продуктов синтеза предпочтительно использовать высокие концентрации металла (не менее 20 мас.%) и различные соотношения кобальта и промотора [8]. Исследования были проведены на катализаторах с носителями разной химической природы. Например, активированном угле для селективного образования олефинов [11], силикагеле HMS [10], оксиде с эффектом сильного взаимодействия с кобальтом TiO_2 [9, 12] и т.п.

Целью данной работы явилось исследование микроструктуры кобальтового катализатора с добавкой марганца, промотирующего действия марганца на его каталитические свойства и условия формирования активной системы на поверхности силикагелевого носителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализаторы получали пропиткой силикагеля [13] с монодисперсной структурой (объем пор 0,76-0,93 $см^3/г$, средний диаметр пор 12-16 нм,

удельная поверхность 360-370 $м^2/г$) смесью растворов нитрата кобальта (II) и ацетата марганца (II). Образцы с содержанием 20,8-21,8 мас.% кобальта соответствовали формуле $Co-xMn/SiO_2$, где расчетное содержание $x = 0; 0,5; 1; 2$ мас. %. Катализатор восстанавливали водородом 1 ч при температуре 400 °С и активировали синтез-газом. Синтез ФТ вели 120 ч при давлении 0,1 МПа, объемной скорости газа 100 $ч^{-1}$, температурах 150-220 °С, используя газ состава, % об.: $CO - 33, H_2 - 67$ [14].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Scientific с $CuK\alpha_{1,2}$ -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0,01°, время накопления в точке 2 с) в интервале 2θ от 10° до 90°. Размер и дисперсность частиц кобальта определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi HT7700 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Исследования методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) выполняли на анализаторе Micromeritics ChemiSorb 2750 водородно-азотной смесью (10% об. H_2) в интервале температур 20-800 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Исследования методом температурно-программированной десорбции водорода (ТПД- H_2) выполняли на анализаторе Micromeritics ChemiSorb-2750. Образцы восстанавливали водородом при 20-500 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин, ТПД- H_2 – в атмосфере азота в интервале температур 20-500 °С. Степень восстановления кобальта определяли по результатам импульсного окисления образцов кислородом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оксидный предшественник активного компонента катализаторов содержит Co_3O_4 с кубической структурой шпинели (Fd3m). Отмечено увеличение параметра элементарной ячейки Co_3O_4 – уширение и смещение отдельных линий оксида на дифрактограммах (рис. 1).

SiO_2 рентгеноаморфен. Фаз MnO_x не обнаружено, но при термической диссоциации прекурсора марганца может образовываться MnO_2 [11]. Оксиды марганца имеют низкую степень кристалличности, часто аморфны или находятся в виде мелких наночастиц, диспергируются на поверхности носителя катализатора или кластеров частиц Co_3O_4 [9].

Замещение Co^{3+} в октаэдрической позиции решетки шпинели Co_3O_4 на Mn^{3+} ведет к образованию твердых растворов типа $xCo_3O_4 \cdot (1-x)Mn_3O_4$ – структур, включающих катион металла с выраженным эффектом Яна–Теллера в октаэдрической

координации [15]. Mn^{3+} снижает точечную симметрию и вызывает искажение локального окружения координационного многогранника Co_3O_4 , параметр элементарной ячейки увеличивается (таблица). Структурные изменения влекут за собой повышение дефектности, например, создание кислородных вакансий [15]. Как следствие, формируются дополнительные активные центры катализа. Возникновение неустойчивого состояния с повышенной каталитической активностью возможно и при флуктуации валентности марганца, связанной с фрустрацией структуры кристаллов [16].

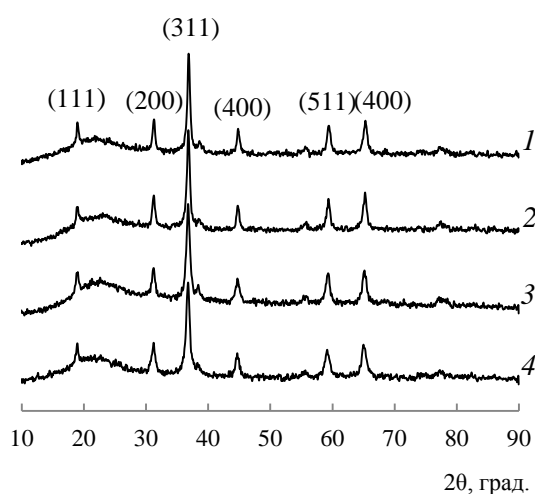


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов $Co-xMn/SiO_2$ с содержанием Mn (x): 0 мас. % (спектр 1), 0,5 мас. % (спектр 2), 1 мас. % (спектр 3), 2 мас. % (спектр 4)

Fig. 1. XRD patterns of catalysts $Co-xMn/SiO_2$ with Mn (x) content: 0 wt. % (spectrum 1), 0.5 wt. % (spectrum 2), 1 wt. % (spectrum 3), 2 wt. % (spectrum 4)

Результаты ПЭМ представлены в виде микрофотографий и гистограмм распределения наночастиц Co^0 по размерам (рис. 2). Введение 1 мас. % Mn способствует образованию наночастиц размером 5-13 нм со средним размером 8,7 нм.

Идентификацию образующихся поверхностных фаз и структур проводили методом ТПВ- H_2 . Как правило [9], переходу $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ соответствует первый пик (рис. 3), переходу $CoO \rightarrow Co^0$ – второй, соотношение площадей второго и первого пиков близко к 3 [17]. Для исследованных катализаторов пик 195-210 °C более выражен у образцов с 0,5-2 мас. % марганца и наибольшей дисперсностью (таблица) и связан с известным [18] завершением фазового перехода в оксидное состояние прекурсоров металлов. Восстановление Co_3O_4 образца Co/SiO_2 проходит в рамках тради-

ционной схемы [19]. Процесс восстановления Co_3O_4 для образцов с марганцем определяется составом и структурой твердых растворов компонентов (как известно, трудновосстановимых соединений [20]). Соотношение площадей пиков образцов Co/SiO_2 и с 0,5-1 мас. % марганца изменяется в пределах 2,7-2,8, с 2 мас. % – снижено до 2,0 (катион Co^{3+} менее связан в структуре твердого раствора).

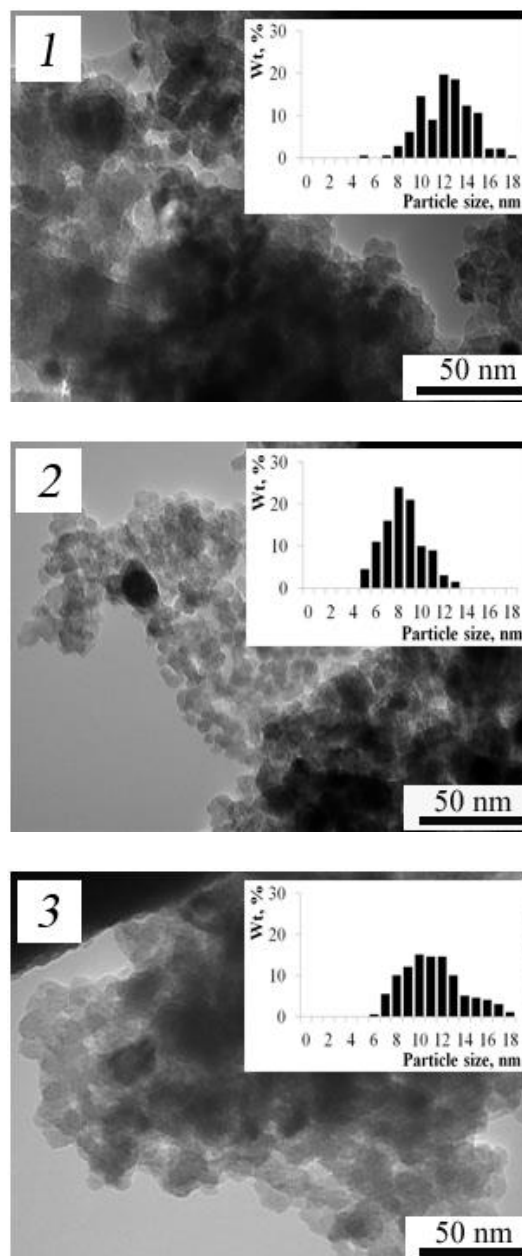


Рис. 2. ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размерам частиц кобальта катализаторов $Co-xMn/SiO_2$ с содержанием Mn (x): 0 мас. % (1), 1 мас. % (2), 2 мас. % (3)

Fig. 2. TEM images and histograms of the particle size distribution of catalysts $Co-xMn/SiO_2$ with Mn (x) content: 0 wt. % (1), 1 wt. % (2), 2 wt. % (3)

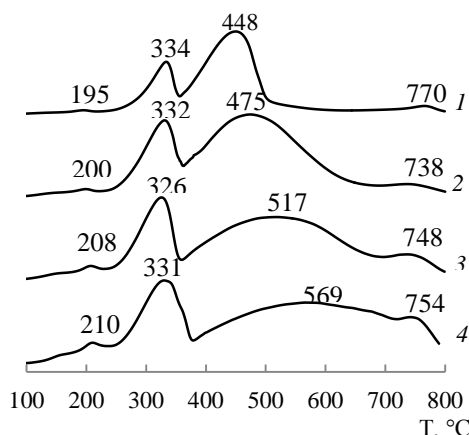


Рис. 3. ТПВ- H_2 спектры катализаторов $Co-xMn/SiO_2$ с содержанием $Mn(x)$: 0 мас. % (1), 0,5 мас. % (2), 1 мас. % (3), 2 мас. % (4)

Fig. 3. H_2 -TPR-spectra of $Co-xMn/SiO_2$ catalysts with $Mn(x)$ content: 0 wt. % (1), 0.5 wt. % (2), 1 wt. % (3), 2 wt. % (4)

Наблюдаемое увеличение поглощения водорода в высокотемпературной области при повышении концентрации марганца связано с различием состава и структур трудновосстановимых соединений и флуктуацией валентности катионов металлов. Максимумы ТПВ- H_2 близки к температурам восстановления оксидов марганца, которое идет последовательно от MnO_2 до Mn_3O_4 и MnO [8]. Вероятно, перестройка структуры оксидов марганца индуцирует восстановление катионов кобальта из твердых растворов. Таким образом, до активации синтез-газом в структуре катализаторов, кроме наночастиц Co^0 , могут присутствовать оксиды кобальта и марганца с разной степенью окисления, а также твердые растворы переменного состава, соответствующего содержанию марганца.

Микроструктура и число активных центров катализатора [17] зависят не только от условий, степени восстановления и размера кристаллитов, но и удельной поверхности Co^0 . Результаты определения свойств Co^0 методом ТПВ- H_2 коррелируют с данными ПЭМ (таблица). Изменение характеристик Co^0 , как и основной части свойств катализаторов, в том числе каталитических (рис. 4), носит экстремальный характер и, вероятно, является проявлением структурного и электронного воздействия марганца.

Так, добавка марганца, препятствуя агрегации наночастиц Co^0 , в целом, способствует увеличению стабильности активной фазы катализаторов. Наибольшие значения поверхности и дисперсности Co^0 соответствуют катализатору с 1 мас. % марганца. Активность и селективность этого образца в синтезе ФТ максимальны, растет

образование углеводородов C_{5+} , метанирование снижается (рис. 4). Изменение указанных каталитических характеристик является результатом структурного промотирующего действия марганца.

Таблица
Характеристики поверхности и микроструктуры катализаторов
Table. Surface and microstructure characteristics of catalysts

Содержание $Mn(x)$, мас. %	0	0,5	1	2	
Размер кристаллитов, нм ^a	Co_3O_4	15	14	11	12
	Co^0	11	10	9	9
Параметр элементарной ячейки Co_3O_4 , нм ^a	0,8080	0,8081	0,8097	0,8110	
Размер частиц Co^0 , нм ^b	12	-	9	12	
Степень восстановления катализатора, % ^c	62,4	43,4	53,6	38,6	
Удельная поверхность Co^0 , м ² /г ^c	5	5	8	3	
Дисперсность, % ^c	6,0	8,1	10,8	6,5	
Размер частиц Co^0 , нм ^c	14	10	8	13	

Примечание: а - определено РФА, b - определено ПЭМ, c - определено ТПВ- H_2 .

Note: a - was determined with RFA, b - was determined with TEM, c - was determined with H_2 -TPR

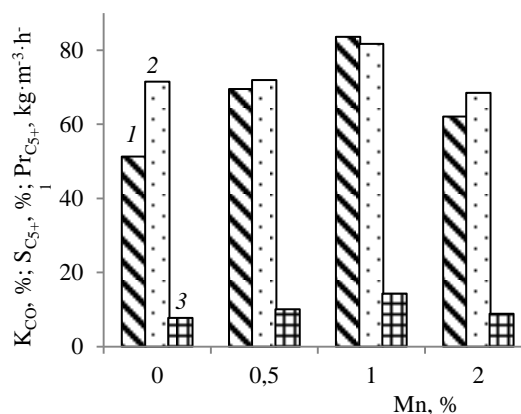


Рис. 4. Каталитические свойства образцов с различным содержанием марганца при температуре 200 °C: K_{CO} – конверсия CO (1), $S_{C_{5+}}$ – селективность по C_{5+} (2) и $Pr_{C_{5+}}$ – производительность по C_{5+} (3) катализаторов

Fig. 4. Catalytic properties of samples with different manganese content at a temperature of 200 °C: K_{CO} – conversion of CO (1), $S_{C_{5+}}$ – selectivity on C_{5+} (2) and $Pr_{C_{5+}}$ – productivity on C_{5+} (3) of catalysts

В то же время, катализаторы с 0,5 и 2 мас. % марганца, значительно отличаясь по характеристикам Co^0 , по конверсии CO и производительности по C_{5+} , превосходят образец Co/SiO_2 . Скорость реакции (TOF) по расчетам согласно [21] для образцов с 0-1 мас. % марганца является относительно постоянной – $0,22-0,29 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, с 2 мас. % марганца – в 1,6 раза выше, чем у образца с оптимальным содержанием промотора. Отмеченное увеличение TOF отражает усиление электронного промотирующего влияния марганца.

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлена связь между концентрацией и промотирующим действием марганца на каталитические свойства кобальтового катализатора ФТ. Влияние структурного промотирующего действия добавки при проявлении эффекта Яна–Теллера с увеличением концентрации марганца до 0,5-1 мас.% растет, затем ослабевает. Введение 2 мас.% марганца сопровождается флуктуацией валентности катионов металлов, модифицированием структуры катализатора и формированием неустойчивого состояния с повышенной каталитической активностью, а марганец начинает действовать как электронный промотор.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6, с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ). Электронно-микроскопические исследования были выполнены в отделе структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

- Lapidus A.L., Golubeva I.A., Krylov I.F., Zhagfarov F.G. Production of alternative motor fuels based on natural gas. *Chem. Tech. Fuels Oils*. 2009. V. 45. N 5. P. 305-312. DOI: 10.1007/s10553-009-0152-4.
- Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H₂. *Mendeleev Commun*. 2018. V. 28. N 4. P. 345-351. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.001.
- Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev*. 2007. V. 107. N 5. P. 1692-1744. DOI: 10.1021/cr050972v.
- Tian H., Li X., Zeng L., Gong J. Recent advances on the design of group VIII base-metal catalysts with encapsulated structures. *ACS Catal*. 2015. V. 5. N 8. P. 4959-4977. DOI: 10.1021/acscatal.5b01221.
- Rytter E., Tsakoumis N.E., Holmen A. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Today*. 2016. V. 261. P. 3-16. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.020.
- Eliseev O.L., Tsapkina M.V., Dement'eva O.S., Davydov P.E., Kazakov A.V., Lapidus A.L. Promotion of cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis with alkali metals. *Kinet. Catal*. 2013. V. 54. N 2. P. 207-212. DOI: 10.1134/S0023158413020055.
- Pedersen E.Ø., Svenum I.-H., Blekkan E.A. Mn promoted Co catalysts for Fischer–Tropsch production of light olefins – An experimental and theoretical study. *J. Catal*. 2018. V. 361. P. 23-32. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.02.011.
- Zheng J., Cai J., Jiang F., Xu Y., Liu X. Investigation of the highly tunable selectivity to linear α -olefins in Fischer–Tropsch synthesis over silica-supported Co and CoMn catalysts by carburization–reduction pretreatment. *Catal. Sci. Technol*. 2017. V. 7. N 20. P. 4736-4755. DOI: 10.1039/C7CY01764B.
- Morales F., Grandjean D., Mens A., de Groot F.M.F., Weckhuysen B.M. X-ray Absorption spectroscopy of Mn/Co/TiO₂ Fischer–Tropsch catalysts: relationships between preparation method, molecular structure, and catalyst performance. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 17. P. 8626-8639. DOI: 10.1021/jp0565958.
- Salazar-Contreras H.G., Martínez-Hernández A., Boix A.A., Fuentes G.A., Torres-García E. Effect of Mn on Co/HMS-Mn and Co/SiO₂-Mn catalysts for the Fischer–Tropsch reaction. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2019. V. 244. P. 414-426. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.067.
- Iqbal S., Davies T.E., Morgan D.J., Karim K., Hayward J.S., Bartley J.K., Taylor S.H., Hutchings G.J. Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalyst. *Catal. Today*. 2015. V. 275. P. 35-39. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.041.
- Morales F., Weckhuysen B.M. Promotion Effects in Co-based Fischer–Tropsch Catalysis. *Catalysis (R. Soc. Chem.)*. 2006. V. 19. P. 1-40. DOI: 10.1039/9781847555229-00001.
- Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Today*. 2017. V. 279. P. 107-114. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.037.
- Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. Unexpected increase in C₅₊ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst. *Catal. Commun*. 2017. V. 99. P. 25-29. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.05.021.
- Santos M.E.dos, Castro A., Martínez L., Lisboa-Filho P.N., Peña O. Mechanosynthesis of the multiferroic cubic spinel Co₂MnO₄: Influence of the calcination temperature. *Ceram. Int*. 2014. V. 40. N 5. P. 7185-7193. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.12.057.
- Ríos E., Lara P., Serafini D., Restovic A., Gautier J.L. Synthesis and characterization of manganese-cobalt solid solutions prepared at low temperature. *J. Chil. Chem. Soc*. 2010. V. 55. N 2. P. 261-265. DOI: 10.4067/S0717-97072010000200026.
- Jacobs G., Ji Y., Davis B.H., Cronauer D., Kropf A.J., Marshall C.L. Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles. *Appl. Catal. A: General*. 2007. V. 333. N 2. P. 177-191. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.027.
- Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E., Shabel'skaya N.P., Saliev A.N., Narochnyi G.B., Savost'yanov A.P. The microstructure of cobalt silica gel catalyst in the presence of Al₂O₃ additive. *Kinet. Catal*. 2018. V. 59. N 2. P. 218-228. DOI: 10.1134/S0023158418020131.
- Jacobs G., Ma W., Davis B.H., Cronauer D.C., Kropf J.A., Marshall C.L. Fischer–Tropsch synthesis: TPR-XAFS analysis of Co/Silica and Co/Alumina catalysts comparing a novel NO calcination method with conventional air calcination. *Catal. Lett*. 2010. V. 140. N 3-4. P. 106-115. DOI: 10.1007/s10562-010-0453-6.
- Morales F., de Smit E., de Groot F., Visser T., Weckhuysen B. Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Catal*. 2007. V. 246. N 1. P. 91-99. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.11.014.
- Fratolocchi L., Visconti C.G., Lietti L., Fischer N., Claeys M. A promising preparation method for highly active cobalt based Fischer–Tropsch catalysts supported on stabilized Al₂O₃. *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 556. P. 92-103. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.02.002.

Поступила в редакцию (Received) 25.11.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 24.03.2020