

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА
НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ В СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ**

**А.Х. Аль Хазраджи^{1,2,@}, аспирант, А.В. Крылов¹, доцент, М.В. Куликова³,
заведующий сектором, В.Р. Флид¹, заведующий кафедрой,
О.Ю. Ткаченко¹, доцент**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

²Дияла университет, Ирак

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева РАН,
Москва, 119991 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: ahnhkm@yahoo.com

Исследовано влияние добавок синтетических полимеров различной природы на реакционную способность наноструктурированных железных катализаторов в трехкомпонентной системе Fe-парафин-полимер в синтезах Фишера-Тропша (FTS) в сларри-реакторе. В качестве полимеров использовали: полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт (ПВС), полистирол, шиштый с дивинилбензолом (ПС-ДВБ), полиамид 6 (ПА). На реакционную способность катализаторов, полученных методом капельного термоллиза, влияет природа стабилизирующего полимера. Помимо этого, конверсия синтез-газа зависит от времени контакта и составляет от 10 до 80%. Наибольшая скорость FTS наблюдается в системе Fe-парафин-ПАН. В условиях синтеза в системах Fe-парафин-полимер образуется широкий спектр предельных и непредельных соединений. Установлено, что природа стабилизирующего полимера влияет также на соотношение олефин/парафин. На основании экспериментальных данных проведен анализ кинетических моделей для расхода CO, получены кинетические и термодинамические характеристики процесса. Установлена связь между значениями энергий активации и природой стабилизатора.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, наноструктурированные железные катализаторы, полимеры, кинетика реакции..

**KINETIC MODEL FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS
OVER NANOPARTICLES IRON CATALYSTS WITH POLYMER MATRIX
IN A SLURRY REACTOR**

A.H. Al-Khazraji^{1,2,@}, A.V. Krylov¹, M.V. Kulikova³, V.R. Flid¹, O.Yu. Tkachenko¹

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²University of Diyala, Iraq

³A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, 119991 Russia

@ Corresponding author e-mail: ahnhkm@yahoo.com

Influence of additives of synthetic polymers of various natures on reactionary ability of the nanostructured iron catalysts in the three-component Fe-paraffin-polymer system in Fischer-Tropsch (FTS) in the slurry reactor was studied. The polymers used: polyacrylonitrile (PAN), polyvinyl alcohol (PVA), polystyrene, cross-linked with divinylbenzene (PS-DVB), polyamide-6 (PA). The catalysts obtained by droplet thermolysis is influenced by, the nature of the stabilizing polymer. Besides the conversion of the synthesis gas depends on the contact time and is between 10 to 80%. The highest rate of FTS is observed in the Fe-paraffin- PAN. The conditions of synthesis in Fe-paraffin-polymer systems produced a wide range of saturated and unsaturated

compounds. It is found that the nature of the stabilizing polymer also affects the olefin / paraffin ratio. Based on experimental data the analysis of kinetic models for the flow of CO is carried out, a kinetic and thermodynamic characteristics of the process was obtained. The relationship between the values of the activation energies and the nature of the stabilizer was established.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, nanocomposite iron catalysts, polymers, reaction kinetics.

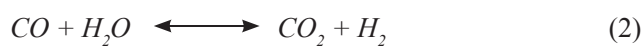
Введение

Через несколько лет человечество отметит 100-летие выдающегося достижения в области катализа и химической технологии – синтеза Фишера-Тропша (FTS). Этот процесс имеет огромное практическое значение благодаря поистине необозримому количеству продуктов – парафинов, олефинов, спиртов и др. Технологически и коммерчески доступный синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) образует целый спектр углеводородов от C_1 до C_{100} , в связи с чем FTS является основным способом получения искусственного жидкого топлива [1]. Этот процесс может быть представлен в виде двух параллельных реакций [2]:

синтеза Фишера-Тропша (FTS):



и конверсии водяного газа (WGS) :



где n – среднее число атомов углерода в цепи, m – среднее число атомов водорода в углеводородном продукте.

Кобальт и железо были первыми катализаторами, которые использовали Фишер и Тропш для конверсии синтез-газа, они же были применены и в промышленном синтезе углеводородов. FTS проводят при повышенном давлении. В присутствии железного катализатора основными продуктами являются углеводороды бензиновой фракции и более легкие соединения [3]. Почти вся вода, образующаяся в FTS, расходуется в реакции (2). При этом вода мало влияет на скорость FTS, очевидно, из-за более слабой адсорбции на поверхности катализатора по сравнению с CO [4].

Использование новых методов получения металл-полимерных композитов явилось важным фактором развития гетерогенного катализа. Наноразмерные частицы значительно изменяют физические и химические свойства полимеров, керамики, технологические особенности получения и применения катализаторов [5, 6]. Например, катализаторы могут формироваться путем термолиза железного прекурсора при обжиге полимер-парафинового расплава. Преимущество этого метода заключается в том, что частицы сразу же оказываются включенными в ма-

трицу и благодаря этому не агломерируются [7, 8]. Описано влияние полимеров, используемых в качестве стабилизаторов, на получение наночастиц Co и Fe [9]. Продуктами первичной реакции FTS являются олефины. Парафины образуются преимущественно за счет последующей гидрогенизации. На соотношение олефин/парафин влияют природа катализатора и условия проведения процесса [10, 11].

Ранее нами показано [7], что при проведении FTS в присутствии трехкомпонентной системы Fe–парафин–полимер в сларри-реакторе образуется широкий спектр предельных и непредельных соединений.

В настоящей работе основное внимание уделено изучению влияния природы полимерного стабилизатора на каталитическую активность наноразмерных частиц железа в синтезах Фишера-Тропша. Добавление полимеров к наноразмерным металлсодержащим суспензиям позволяет предотвратить седиментацию и приводит, в целом, к образованию совершенно новой активной каталитической системы с уникальными свойствами.

Экспериментальная часть

Катализаторы синтезировали методом термического разложения раствора солей металлического прекурсора в дисперсной среде парафина и полимера в атмосфере инертного газа. В качестве добавки, стабилизирующей наноразмерные частицы, использовали: полиакрилонитрил (ПАН) с молекулярной массой 220000, поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярными массами 5000–20000, полистирол, сшитый с дивинилбензолом (ПС-ДВБ), полиамид (ПА) с массами 20000–50000.

Предварительно готовили расплав, содержащий 10 г полимера в 100 мл парафина (Марка-2) при 100°C. Затем его нагревали до 280°C при перемешивании в токе аргона. Железосодержащие суспензии получали введением в горячую суспензию по каплям раствора нитрата железа (из расчета 6 г железа на 100 мл суспензии). Наноразмерные частицы железа получали восстановлением каталитической системы монооксидом углерода в течение 24 ч при 300°C.

Аттестацию размера наночастиц каталитической суспензии осуществляли методом динамического светорассеивания (ДРС). В спектре ДРС реакционных систем наблюдали бимодальное распределение [7]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средние размеры частиц для каталитических систем в зависимости от природы вводимого полимера

Введенный полимер	Средний размер частиц, нм		Распределение частиц Fe, %	
	Область I	Область II	Область I	Область II
ПВС	680	136	14	86
ПА	932	236	55	45
ПС-ДВБ	669	180	17	83
ПАН	872	274	26	74

Полученные результаты указывают на принципиальное отличие влияния природы полимеров, стабилизирующих наночастицы железа. В случае ПВС, ПАН и ПС-ДВБ содержание железа в частицах со средним размером 136–274 нм превалирует (74–86%) над более крупными агрегатами (14–26%). Другая картина наблюдается для ПА, где из-за низкой стабилизирующей способности существенно возрастает доля железа в крупных агрегатах (55%), что негативно сказывается на каталитической активности.

FTS проводили в проточном каталитическом блоке с суспензией катализатора в жидкости (сларри) при давлении 2 МПа в температурном интервале 220–320°C. Скорость потока синтез-газа (H₂, CO и N₂) составляла 1-2 л/кг·ч. Инертный газ N₂ добавляли для увеличения давления в системе. Эквимольное соотношение CO:H₂ во всех опытах поддерживали постоянным. Программируемый рост температуры составлял 20°C в течение 12 ч. При достижении конечной температуры проводили отбор проб газа и жидкости для анализа. Состав газа на входе и выходе из автоклава определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000 с датчиком по теплопроводности, в качестве газа-носителя использовали гелий. Для анализа CO и N₂ применяли насадочную колонку (3 м × 3 мм) с молекулярным ситами СаА в изотермическом режиме при 80°C. Для анализа CO₂ и C1–C4 углеводородов использовали набивную колонку NaueSep (3 м × 3 мм), программируемый температурный режим от 80 до 200°C при шаге 8°C/мин.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что при выдерживании системы в течение пяти дней при температуре 220–320°C и давлении 2 МПа, скорости потока синтез-газа (CO:H₂ = 1:1) 1-2 л/(г кат)·ч размер частиц Fe увеличивается, достигая значений от 100 нм до 1.6 мкм.

Конверсия синтез-газа

Зависимость конверсии газа CO (KCO) от температуры реакции при соотношении компонентов 1:1 представлены на рис. 1. Конверсия синтез-газа имеет максимальное значение для образца с ПАН (80%) и минимальное – для образца с ПА (10%), остальные

образцы имеют промежуточные показатели при таких же условиях.

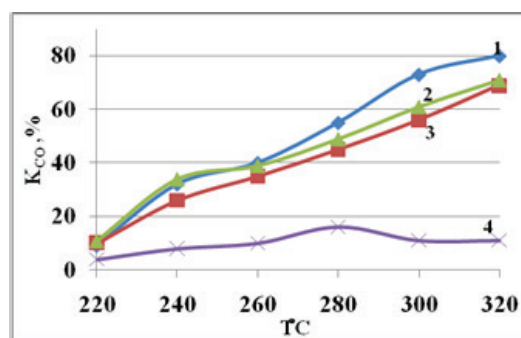


Рис. 1. Зависимость конверсии CO от температуры синтеза, полученная в присутствии каталитической системы Fe-парафин-полимер: 1 – ПАН, 2 – ПС-ДВБ, 3 – ПВС, 4 – ПА.

Влияние природы полимера на состав продуктов FTS

Применение стабилизирующих полимеров различной природы существенно влияет на соотношение алкен/алкан в продуктах FTS (рис. 2). Катализатор на основе ПАН проявляет более высокую селективность по алкану. Наибольшее соотношение алкен/алкан для продуктов фракции C₂–C₆ также наблюдается для этой системы. Природа полимера практически не влияет на соотношение алкен/алкан для продуктов фракции C₈–C₁₁. Интересно, что для C₇ и углеводородов C₁₂–C₁₇ соотношение алкен/алкан заметно больше для системы с ПС-ДВБ (~5), в то время как для остальных полимеров наблюдается их меньшее содержание (2–2.5). Полученный результат, вероятно, связан с характером разложения полимерных молекул [7, 8, 12], которые уже в диапазоне исследуемых температур подвергаются частичной деструкции. Деструкция ПВС [13] и ПС [12] сопровождается образованием непредельных соединений, которые также могут участвовать в FTS. Для полистирола они состоят главным образом из мономера, димера и тримера стирола.

При нагревании ПАН до 250°C полимер меняет окраску от светлого до темно-коричневого цвета, что связано с образованием сопряженных связей в результате полимеризации нитрильных групп по радикальному механизму [12]. Параллельно выделяется

аммиак – из концевых иминогрупп NH сопряженных структур и циановодород.

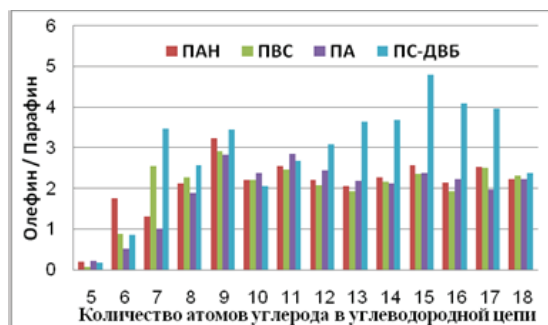


Рис. 2. Соотношение алкен/алкан для различных углеводородов в каталитической системе Fe–парафин–полимер при использовании различных полимеров.

Состав жидких фракций углеводородов C_nH_m в FTS также зависит от типа полимера (рис. 3).

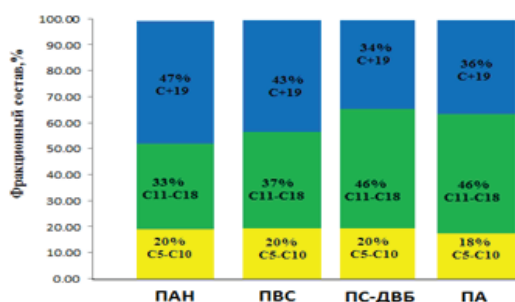


Рис. 3. Фракционный состав продуктов FTS, полученных в системе Fe–парафин–полимер при температуре 320°C.

Небольшие отличия в составе фракций для различных полимеров наблюдаются только для фракций C19+.

Определение скоростей реакций в синтезе Фишера-Тропша

Скорость реакции Фишера-Тропша (r_{FTS}) определяли по разности скоростей расходования CO (r_{CO}) и образования CO_2 (r_{CO_2}) по уравнению:

$$r_{FTS} = r_{CO} - r_{CO_2}$$

В табл. 2 и на рис. 4 показаны зависимости r_{FTS} от температуры для различных каталитических систем. Эти результаты согласуются с данными других исследователей [14, 15].

Описание кинетической модели реакции Фишера-Тропша

Для описания механизма реакции Фишера-Тропша предложен ряд схем, различающихся адсорбционной способностью реагентов и продуктов

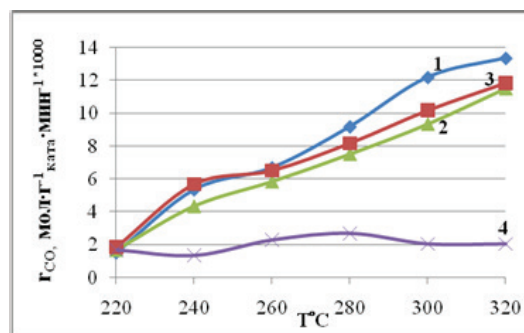


Рис. 3. Фракционный состав продуктов FTS, полученных в системе Fe–парафин–полимер при температуре 320°C.

[2, 4, 7, 14–16]. Уравнения, учитывающие адсорбцию воды на поверхности наночастиц железа, практически мало используются, так как почти вся H_2O расходуется в лимитирующей стадии образования CO_2 по реакции WGS. Наибольшее распространение получили два механизма и соответствующие им уравнения для скорости расходования CO, для которых рассматривается либо преимущественная адсорбция только CO или последовательная адсорбция на поверхности железа и CO, и H_2 [14].

Механизм I



Уравнение скорости: $r_{CO} = k_{набл} P_{CO} P_{H_2} / (1 + aP_{CO})$, где S – реакционный центр на поверхности катализатора.

Механизм II



Уравнение скорости: $r_{CO} = k_{набл} P_{CO} P_{H_2} / (1 + aP_{CO})^2$

Уравнения скорости получены при условии, что стадия 3 для обоих механизмов является лимитирующей, и слагаемым в знаменателе, учитывающим адсорбцию H_2 , можно пренебречь из-за существенного различия в теплотах адсорбции CO и H_2 на поверхности железа.

Нами сделана попытка сопоставления двух уравнений и механизмов для каталитических систем на основе наночастиц железа с полимерными стабилизаторами с учетом температурных зависимостей

Таблица 2. Экспериментальные данные для различных каталитических систем Fe–парафин–полимер

Катализатор	Температура, °C	p_{CO} , атм	p_{H_2} , атм	K_{CO} , %	r_{CO} , мол·г ⁻¹ кат·мин ⁻¹
Fe–парафин+ПАН	220	9.2	9.6	9	0.0015
	240	8.15	9.3	32	0.005333
	260	7.6	9.0	40	0.006667
	280	6.6	8.33	55	0.009167
	300	4.6	7.25	73	0.012167
	320	3.74	6.81	80	0.013333
Fe–парафин+ПВС	220	8.86	9.92	10	0.001667
	240	7.95	9.65	26	0.004333
	260	7.5	9.08	35	0.005833
	280	6.9	9.02	45	0.0075
	300	6.0	8.45	56	0.009333
	320	4.6	7.98	69	0.0115
Fe–парафин+ПС-ДВБ	220	8.55	10.22	11	0.001833
	240	7.48	9.5	34	0.005667
	260	7.18	9.29	39	0.0065
	280	6.7	8.78	49	0.008167
	300	5.57	8.19	61	0.010167
	320	4.58	7.5	71	0.011833
Fe–парафин+ПА	220	8.88	10.1	4	0.000667
	240	8.86	10.09	8	0.001333
	260	8.7	10.1	10	0.002067
	280	8.6	9.97	16	0.002667
	300	8.6	10.12	11	0.001933
	320	8.6	10.08	11	0.001933

константы скорости:

$$k_{\text{набл.}} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Для механизма реакции с предшествующими равновесными стадиями и лимитирующей стадией 3 наблюдаемая E_a содержит энергию лимитирующей стадии $E_{a,\text{лим.}}$ и изменение энтальпии предшествующей равновесной стадии адсорбции CO:

$$E_a = E_{a,\text{лим.}} + \Delta H_{\text{адс.}}$$

В этом случае уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$k_{\text{набл.}} = A \cdot e^{-(E_{a,\text{лим.}} + \Delta H_{\text{адс.}})/RT}$$

Для коэффициентов адсорбции можно записать:

$$a = a_0 \cdot e^{(-\Delta H_{\text{адс.}})/RT}$$

Уравнение скорости для механизма I преобразуется следующим образом:

$$r_{CO} = k_{\text{набл.}} \cdot P_{CO} P_{H_2} / (1 + a P_{CO})$$

$$P_{CO} P_{H_2} / r_{CO} = 1/k_{\text{набл.}} + a P_{CO} / k_{\text{набл.}}$$

$$P_{CO} P_{H_2} / r_{CO} = 1/[A \cdot e^{-(E_{a,\text{лим.}} - \Delta H_{\text{адс.}})/RT}] + * a_0 P_{CO} \cdot e^{(-\Delta H_{\text{адс.}})/RT} / [A \cdot e^{(-E_{a,\text{лим.}} - \Delta H_{\text{адс.}})/RT}]$$

$$P_{CO} P_{H_2} / r_{CO} = 1/[A \cdot e^{(-E_{a,\text{лим.}}) - \Delta H_{\text{адс.}}/RT}] + * a_0 P_{CO} \cdot e^{(-\Delta H_{\text{адс.}})/RT} / [A \cdot e^{(-E_{a,\text{лим.}}) - \Delta H_{\text{адс.}}/RT}]$$

После упрощения получим:

$$[e^{(\Delta H_{\text{адс.}})/RT} + a_0 P_{CO}] / (P_{CO} P_{H_2} / r_{CO}) = [A \cdot e^{(-E_{a,\text{лим.}}/RT)}]$$

Введем обозначение:

$$Y = [e^{(\Delta H_{\text{адс.}})/RT} + a_0 P_{\text{CO}}] / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})$$

$$Y = A \cdot e^{-(E_{\text{а, лим.}}/RT)}$$

И после логарифмирования получим уравнение прямой линии:

$$\ln Y = \ln A - (E_{\text{а, лим.}}/R) \cdot (1/T)$$

Аналогично преобразуем уравнение для механизма II:

$$(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})^{1/2} = 1/k_{\text{набл.}}^{1/2} + a/k_{\text{набл.}}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}}$$

После упрощения получим:

$$\{[1/e^{(-1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT}] + P_{\text{CO}} a_0 \cdot [e^{(-1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT}]\} / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})^{1/2} = [A^{1/2} \cdot e^{(-1/2 \cdot E_{\text{а, лим.}})/RT}]$$

Введем обозначение:

$$Y^* = \{e^{(1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT} + P_{\text{CO}} \cdot a_0 \cdot e^{(-1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT}\} / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})^{1/2}$$

Окончательно:

$$Y^* = A^{1/2} \cdot e^{-(E_{\text{а, лим.}})/2RT}$$

или в логарифмической форме:

$$\ln Y^* = 1/2 \cdot \ln A - (1/2 \cdot E_{\text{а, лим.}}/R) \cdot (1/T)$$

$\Delta H_{\text{адс., CO}}$ – теплота адсорбции CO на поверхности железа. Из ряда работ известно [14], что это величина постоянная и равная -47 кДж/моль, а величина a_0 составляет $8.3 \cdot 10^{-8}$ ммоль/г·атм, поэтому для сравнения механизмов мы использовали постоянное значение теплоты адсорбции CO на поверхности железа

$\Delta H_{\text{адс.}} = -47$ кДж/моль. Значение a_0 варьировали в широком пределе. Минимальные отклонения от экспериментальных данных наблюдали для значения $a_0 = 8.3 \cdot 10^{-8}$ ммоль/г·атм.

Полученные зависимости функции $\ln Y$ от $1/T$ для обоих механизмов приведены на рис. 5.

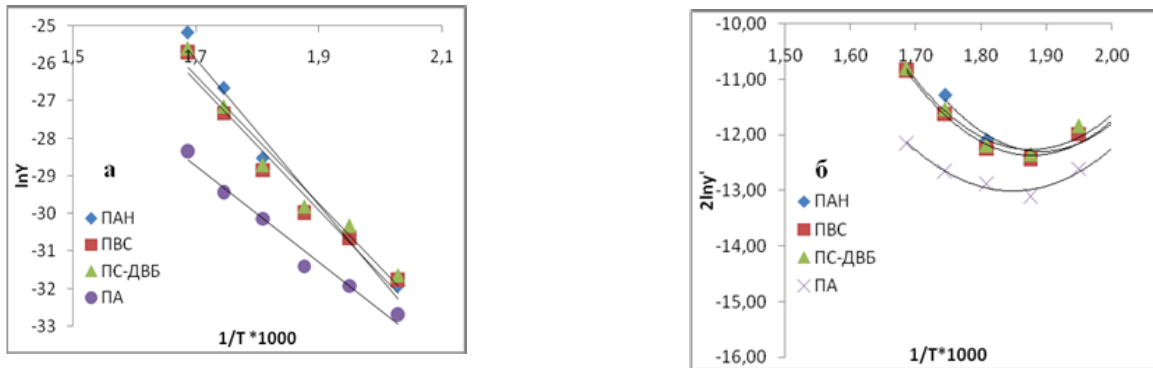


Рис. 5. Зависимости функции $\ln Y$ от $1/T$: а) механизм I; б) механизм II .

Как видно из представленных результатов обработки, механизм I хорошо описывает экспериментальные данные, в отличие от механизма II.

Данные статистической обработки прямых для различных полимеров по механизму I позволили оценить кинетические характеристики реакции FTS в системе Fe–парафин–полимер (табл. 3).

В табл. 3 добавлены обобщенные значения энергии активации, которые хорошо коррелируют с литературными данными [14, 16]:

$$E_{\text{а, общ.}} = E_{\text{а, лим.}} + \Delta H_{\text{адс., CO}}$$

Анализ экспериментальных данных позволяет определить наиболее адекватную кинетическую модель механизма реакции с преимущественной адсорбцией только CO и взаимодействием с H_2 из газовой реакционной смеси.

Как видно из табл. 3, полученные значения $E_{\text{а, лим.}}$ зависят от строения полимерного стабилизатора, что согласуется с полученными данными и подтвер-

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции Фишера-Тропша в системе Fe–парафин–полимер

Полимер	$\Delta H_{\text{адс.}}$, кДж/моль	a_0 , ммоль/г·мин·атм	$E_{\text{а. лим.}}$, кДж/моль	$E_{\text{а. общ.}}$, кДж/моль
ПАН	-47000*	$8.30 \cdot 10^{-8}$ *	105.98	58.98
ПВС			140.69	93.69
ПС-ДВБ			142.78	95.78
ПА			161.01	114.01

ждают высокие скорости реакции Фишера-Тропша с ПАН и наименьшую реакционную способность ПА. Сравнение систем для различных полимеров показывает, что энергия лимитирующей стадии 3 (см. механизм реакции) меняется в 1.6 раза при переходе от ПАН к ПА, что согласуется с кинетическими данными и изменением размеров наноразмерных частиц железа в присутствии полимерных стабилизаторов (см. табл. 1).

На основании проведенных исследований можно сделать выводы, что реакционная способность катализатора существенно зависит от природы стабилизирующего полимера, и нанокатализатор Fe, стабилизированный полимерами, проявляет актив-

ность в синтезе жидких углеводородов из CO и H₂. Различие в реакционной способности систем с полимерными стабилизаторами во многом связана с характером разложения полимеров при температурах выше 250°C.

На основании обработки кинетических данных по расходованию CO в синтезе FTS в трехкомпонентной системе Fe–парафин–полимер была выбрана оптимальная модель механизма образования углеводородов с преимущественной адсорбцией молекул CO на поверхности наноразмерных частиц железа. Влияние природы полимерного стабилизатора согласуется с величинами энергии активации лимитирующей стадии механизма.

Список литературы:

1. Pirola C., Fronzo A., Galli F., Bianchi C., Comazzi A., Manenti F. // Chem. Eng. Trans. 2014. V. 37. P. 595–600.
2. Zimmerman W., Bukur D. // Canadian J. Chem. Eng. 1990. V. 68. P. 292–301.
3. Khodakov A., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
4. Ledakowicz S., Nettelhoff L., Kokuun R., Deckwer W. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. V. 24. P. 1043–1049.
5. Yurkov G., Kozinkin A., Koksharov Y., Fionov A., Taratanov N., Vlasenko V., Pirog I., Shishilov O., Popkov O. // Composites. Part B. 2012. V. 43. P. 3192–3197.
6. Ushakov N., Yurkov G., Gorobinskii L., Popkov O., Kosobudskii I. // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 2336–2343.
7. Куликова М., Аль Хазраджи А., Дементьева О., Иванцов М., Флид В., Хаджиев С. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. С. 391–395.
8. Al-Khazraji A., Tsvetkov V., Dementyeva O., Kulikova M., Flid V., Khadzhiev S. // Catalysis, Balancing the use of Fossil and Renewable Resources. Kazan (Russia), 30 August – 4 September 2015. P. 1373–1374.
9. Guala A., Godard C., Castillon S., Curulla-Ferred D., Claver C. // Catalysis Today. 2012. V. 183. P. 154–171.
10. Mukenz Th. Graphical methods for the representation of the Fischer-Tropsch reaction: Towards understanding the mixed iron-cobalt catalyst systems: thesis PhD. Johannesburg, 2010.

References:

11. Pour A., Housaindokht M., Tayyari S., Zarkesh J. // *J. Natural Gas Chem.* 2010. V.19. P. 362–368.
12. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. 2-е изд., стер.* М.: Изд. центр «Академия», 2005. 368 с.
13. Просанов И.Ю. // *Физика твердого тела.* 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 824–827.
14. Mirzaei A., Arsalanfar M., Ebrahimzadeh F., Atashi H., Moghaddam S. // *Phys.Chem. Res.* 2013. V. 1. P. 69–80.
15. Nakgul A., Narataruksa Ph., Tungkamani S., Phongaksorn M. // *Catalyst.* 2012. V. 43. P. 87–92.
16. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. // *J. Catalysis.* 2010. V. 272. P. 287–297.