|  |
| --- |
|  |

Estudo de catalisadores de Fe/Nb2O5 promovidos por Mn e K na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

Ana Gabriela Martins Silva¹, Gabriel Garcia Silva², Hídila Souza Teixeira da Silva¹; Diogo Pimentel de Sá da Silva¹; Nicolas Peterson Ferreira Brito1, Guilherme Silva Vizzotto1; Ricardo Reis Soares¹,\*

¹ Faculty of Chemical Engineering – Federal University of Uberlandia – Uberlândia. MG. ²Institute of Chemistry – Federal University of Uberlandia – Uberlândia. MG.

\*Corresponding author: rrsoares@ufu.br

|  |
| --- |
| Abstract |

RESUMO - A Síntese de Fischer-Tropsch tem sido usada para a produção de biocombustíveis a partir da biomassa. Catalisadores promovidos com manganês podem favorecer um crescimento da cadeia carbônica, além de gerar produtos de maiores valores agregados. Desse modo, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de ferro suportados em óxido de nióbio promovidos com diferentes concentrações de manganês (1, 3 e 5 % m/m) para a produção de hidrocarbonetos líquidos através da reação de Fischer-Tropsch. Os resultados demonstraram que a adição de manganês em catalisadores de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch favorece o crescimento da cadeia carbônica, redução na formação de CH4 e CO2, aumento da seletividade para C5+ e aumento na proporção olefina/parafina. Potássio foi adicionado (1, 3 e 5 % m/m) ao catalisador 15%Fe-3%Mn/Nb2O5 com objetivo de promover este. Catalisadores não contendo Mn também foram preparados e caracterizados. Mn e K modificam a natureza das espécies suportadas de Fe e o grau de interação destas com o suporte levando a processos de redutibilidade distintos. Os testes demonstram um sinergismo dos efeitos promotores dos dois metais ao catalisador de Fe/Nb2O5. Logo, este trabalho abre espaço para estudos futuros visando a isomerização desses produtos para produção de bioquerosene a partir de catalisadores/rotas industriais mais seletivas.

*Keywords: Ferro, Nióbio, promovidos por Mn e K, Caracterização por TPR-DRX-UV-Vis-BET-TPD, Síntese de Fischer-Tropsch.*

## Introdução

A síntese Fischer – Tropsch, consiste na transformação de uma mistura gasosa de CO e H2, denominada como gás de síntese, em hidrocarbonetos multi-carbonados, que podem ser combustíveis líquidos e produtos químicos. Devido a STF ser considerada uma reação que possui a utilização de várias fontes de carbono não petrolíferas (como carvão, gás natural, biomassa e CO2) para fornecer energia e produtos químicos, principalmente combustíveis “limpos”, como a gasolina, diesel e querosene (1), o desenvolvimento de catalisadores eficientes recebeu uma renovação muito interesse nos últimos anos (2-4).

Os catalisadores mais comumente utilizados são de cobalto, ferro e rutênio suportados em óxidos irredutíveis como Al2O3, SiO2 e redutíveis como TiO2 e Nb2O5. O ferro é um metal mais abundante e menos tóxico que o cobalto, o que o torna mais econômico e ambientalmente amigável para produção de catalisadores. Além disso, o ferro é capaz de produzir hidrocarbonetos mais leves do que o cobalto, o que pode ser vantajoso para a produção de gasolina (5).

No entanto, o catalisador de ferro também apresenta algumas limitações, como a formação de carbono na superfície do catalisador, o que pode reduzir sua atividade catalítica. Para mitigar esse efeito, os catalisadores de ferro são frequentemente promovidos com outros metais para melhorar sua seletividade e estabilidade. Geralmente os metais nobres, são utilizados para promoção do Ferro, porém, isso pode encarecer o catalisador e inviabilizar sua aplicação comercial (1).

Assim, metais que proporcionem efeitos similares dos metais nobres, são frequentemente estudados. O manganês aparece como uma alternativa, pois esse metal pode interagir fortemente com a fase ativa, formando uma estrutura catalítica mais estável, o que pode melhorar a sua atividade e seletividade (6).

Deste modo, neste trabalho, relatamos a síntese de um catalisador de Ferro, promovido com manganês. As caracterizações, indicaram que esse material aparece com uma alternativa promissora para aplicações de efeito promotor, permitindo a obtenção de catalisadores mais eficientes e economicamente viáveis ​​para processos químicos industriais.

## Experimental

*Preparação de Catalisadores*

A impregnação do ferro (15% Fe m/m) foi realizada pelo método de precipitação-deposição (12), utilizando uma solução aquosa de nitrato de ferro (III) nonahidratado. Uma solução contendo o suporte Nb2O5, foi aquecida até 70 ºC. E sob agitação, foi adicionado lentamente o hidróxido de amônia 30% até a obtenção de um pH = 9.5. Após 6 minutos de agitação e o material foi filtrado à vácuo e lavado até a obtenção de pH neutro. O filtrado foi seco em estufa a 100 ºC, *overnight*, E calcinado a 400 ºC com uma taxa de aquecimento de 5 ºC/min. Após o peneiramento (200 mesh) foi obtido um pó de cor vermelha denominado 15Fe/Nb2O5

A adição do manganês (1, 3 e 5% m/m) foi feita a partir do método de impregnação por via seca e, posteriormente, o material foi seco e calcinado sob as mesmas condições descrita para a fase ativa, obtendo-se os catalisadores com 1, 3 e 5% de manganês que foram denominados 1Mn-15Fe/Nb2O5, 3Mn-15Fe/Nb2O5 e 5Mn-15Fe/Nb2O5. Ao final de cada etapa, os materiais obtidos foram peneirados em peneiras com um Mesh Tyler de 200 (0,075 mm). O mesmo processo foi realizado para o potássio a partir do catalisador 3Mn-15Fe/Nb2O5 gerando os catalisadores 1K-3Mn-15Fe/Nb2O5, 3K-3Mn-15Fe/Nb2O5 e5K-3Mn-15Fe/Nb2O5.

Além disso, foi sintetizado as misturas físicas dos componentes dos catalisadores fazendo a calcinação de todos os componentes separadamente e macerando-os com as mesmas proporções dos catalisadores.

*Caracterização de Catalisadores*

As áreas de superfície BET foram determinadas a partir da adsorção-dessorção física de N2 a -196°C. As isotermas de adsorção foram obtidas em Micromeritics ASAP 2020. Aproximadamente 0,2 g de amostra foram pré-tratados in situ sob vácuo a 200ºC por 3 horas. A área superficial (SBET) foi calculada pelo método BET, a área externa (SExt), a área microporosa (SMicro) e o volume microporoso (VMicro) pelo método t-plot. O volume total de poros (VPore) foi medido pela quantidade de N2 adsorvido a uma pressão relativa próxima à unidade (P/P0 = 0,995). O diâmetro médio dos poros (DPore) e o tamanho dos poros foram determinados pelo método BJH.

A análise de difração de raios X foi realizada em difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuKα (λ = 0,1542 nm), filtro de Ni, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 1–10° e 3–40°, com velocidade do goniômetro de 2°.min-1 e passo de 0,02°. A equação de *Scherrer* (1) foi utilizada para calcular o tamanho do cristalito.

|  |  |
| --- | --- |
| $$d\_{hkl}=\frac{K.λ}{β\_{\frac{1}{2}}.cos⁡(θ\_{hkl})}$$ | (1) |

Onde $d\_{hkl}$ é a dimensão do cristal perpendicular ao plano $hkl$ de difração, $β\_{\frac{1}{2}}$ é a largura da meia altura corrigida da linha de difração, expressa em radianos, $θ\_{hkl}$ é o ângulo do pico de difração, K é a constante de Scherrer que tem o valor de 0,89 e $λ$ é o comprimento de onda da radiação empregada (0,15418 nm para radiação de CuK).

A redução a temperatura programada (TPR-H2) foi realizada para avaliar as espécies presentes e o grau de interação da fase ativa e promovida com o suporte. Aproximadamente 150 mg de catalisador, foi submetido taxa de aquecimento de 10 ºC.min-1 até 1000 ºC sob fluxo de 30 mL.min-1 de 2% H2/Ar.

A composição elementar das amostras foi estimada utilizando a espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) modelo *Bruker S8 Tiger*. Onde, 100 mg de amostra foi homogeneizada e fundida em uma prensa hidráulica manual Herzog em pastilhas contendo óxido de boro (Sigma Aldrich).

*Teste catalítico*

As reações de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo. Em cada teste catalítico foram adicionados 500 mg de catalisador diluídos em 500 mg de areia de quartzo (50 ─ 70 mesh, Sigma-Aldrich).

Antes da reação de Fischer-Tropsch, o catalisador foi reduzido in situ sob fluxo de hidrogênio ultra puro (White Martins, 99,99%) a 50 mL·min-1, em pressão atmosférica e aquecido da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de 1 °C·min-1 por 12 h. Após redução, o reator foi resfriado sob fluxo de hidrogênio até 250 °C e pressurizado a 20 bar. Então, para a reação, o gás de síntese (H2:CO=2) foi introduzido no reator e a reação foi conduzida por 36 h, a 20 bar e 250 °C. Os testes foram realizados em baixas conversões (GHSV ⁓ 1600 h-1) e altas conversões (GHSV ⁓ 500 h-1) para avaliar possível aplicação do catalisador.

## Resultados e Discussão

As áreas superficiais e outras informações das propriedades texturais dos catalisadores podem ser encontradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades texturais dos catalisadores.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Catalisadores** | **Área superficial BET (m2/g)** | **Volume de poros (cm3/g)** | **Diâmetro de poros (nm)** |
| **Nb2O5** | 33,20 | 0,08 | 10,20 |
| **15Fe/Nb2O5** | 43,10 | 0,12 | 11,40 |
| **1Mn-15Fe/Nb2O5** | 41,50 | 0,10 | 9,91 |
| **3Mn-15Fe/Nb2O5** | 39,50 | 0,11 | 12,10 |
| **5Mn-15Fe/Nb2O5** | 37,30 | 0,12 | 13,00 |

Os resultados do XRF podem ser encontrados na Tabela 2. Percebe-se que os catalisadores foram preparados com as quantidades de materiais muito próximas das desejadas teoricamente. Nas análises de XRF também foram identificadas quantidades muito pequenas de contaminantes, como titânio, silício e cloro.

**Tabela 2.** Composição mássica dos catalisadores quantificados através do XRF.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Catalisadores** | **% Nióbio** | **% Ferro** | **% Manganês** |
| **15Fe/Nb2O5** | 84,06 | 15,35 | - |
| **1Mn-15Fe/Nb2O5** | 83,11 | 15,03 | 1,22 |
| **3Mn-15Fe/Nb2O5** | 81,17 | 15,02 | 3,33 |
| **5Mn-15Fe/Nb2O5** | 78,83 | 14,24 | 6,48 |

A Figura 1 mostra o perfil de redução dos catalisadores. O primeiro pico de redução dos catalisadores corresponde à redução do Fe2O3 para Fe3O4. Nos catalisadores sintetizados, a temperatura para essa redução varia entre 365 e 457 ºC. Percebe-se que houve um aumento na temperatura dessa redução com o aumento do teor de manganês do catalisador. Um segundo pico característico varia entre 571 e 625 ºC que corresponde à redução de Fe3O4 para FeO, que também aumenta a temperatura de redução com o aumento do teor de manganês. O terceiro pico da redução do ferro acontece entre 898 e 969, que corresponde à redução de FeO para ferro metálico (Fe) (7).

**Figura 1.** Gráficos da Redução a Temperatura Programada dos catalisadores, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb2O5, (B) 1Mn-15Fe/Nb2O5, (C) 3Mn-15Fe/Nb2O5, (D) 5Mn-15Fe/Nb2O5 e (E) Mistura física 15Fe/Nb2O5.



Além dos picos de redução do ferro, percebe-se dois outros picos de redução em torno de 270 ºC e 500 ºC. Esses picos são evidenciados na mistura física, e indica a redução de MnO2 para Mn2O3 e de Mn2O3 para MnO respectivamente (13). É possível perceber que a primeira redução do manganês é pouco expressa nos catalisadores calcinados, e a segunda redução aumenta gradativamente a intensidade de acordo com a quantidade do metal no catalisador.

Os perfis DRX dos catalisadores calcinados podem ser vistos na Figura 2. Perfis de difração mais acentuados em torno de 2θ igual a 22, 28, 37, 46, 51, 56, 59, 64 ° são observados em todas as amostras e são indexados a estrutura ortorrômbica do óxido de nióbio (Nb2O5) (ICSD n° 025765). Além disso, as análises de DRX mostram a formação das fases Fe2O3 (na forma de hematita ou magnetita) (ICSD n° 024791) e MnO2 (ICSD n° 80-1098), sugerindo que as nanopartículas de óxido de ferro e manganês estão bem distribuídas e incorporadas no suporte. Observa-se ainda que, com a incorporação da fase promovida há a formação de um pico em torno de 2θ igual a 30º e é indexado ao complexo FeNb2O6 (ICSD n° 201962). Esses resultados sugerem que o manganês aumentou a dispersão do óxido de ferro no suporte levando a uma maior interação entre o ferro e o nióbio (6).

**Figura 2.** Padrões de difração pó de raios-X dos catalisadores calcinados, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb2O5, (B) 1Mn-15Fe/Nb2O5, (C) 3Mn-15Fe/Nb2O5 e (D) 5Mn-15Fe/Nb2O5.



Para os cálculos dos diâmetros de partícula de Fe2O3, utilizou-se o pico de 2θ igual a 33º, e aplicou-se a equação 34. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 4. Observa-se que o diâmetro das partículas nas misturas físicas é maior que nos catalisadores calcinado, o que indica que as partículas no catalisador estão bem dispersas.

**Tabela 3.** Tamanho das partículas de óxido de ferro presentes nos catalisadores

|  |  |
| --- | --- |
| **Catalisadores** | **Tamanho de partícula Fe2O3 (nm)** |
| **Calcinados** | **Mistura física** |
| **5Mn-15Fe/Nb2O5** | 20.3 | 24,1 |
| **3Mn-15Fe/Nb2O5** | 24.0 | 23,2 |
| **1Mn-15Fe/Nb2O5** | 22.0 | 24,1 |
| **15Fe/Nb2O5** | 20.0 | 24,1 |

O comportamento da redução dos catalisadores através da RTP-H2 pode ser observado na Figura 3, onde tem-se a presença de três estágios de redução: (1) entre 320 a 435 °C ocorrendo a redução de α-Fe2O3 em Fe3O4; (2) entre 490 a 662°C, observa-se a redução de Fe3O4 em FeO; (3) Acima de 720°C o FeO se reduz a Fe metálico.

Além disso, é importante ressaltar, que comparado com outros trabalho (9) o catalisador apresentou uma redução de aproximadamente 100°C em todas as reduções nos catalisadores de ferro, entretanto, com a adição de potássio e manganês outros autores (10) também apresentaram a mesma redução apresentada nos perfis. Podendo assim, atribuir a redução dos picos a interação dos promotores com a fase ativa.

Ainda, a diminuição da temperatura de redução, como apresentado pelo teor de 3%Mn, indica que as partículas de Ferro presente nas amostras promovida apenas por Mn foram mais facilmente reduzidas, isso se deve ao fato da presença de maior dispersão do óxido de ferro. A adição do potássio, foi responsável por atrasar a redução dos catalisadores (11).

**Figura 3.** TPR-H2 dos catalisadores 15%Fe-3%Mn-x%K/Nb2O5 calcinados.



Além disso, através da Tabela 4 é visível que a adição de K e Mn modificam a área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros. Assim, a adição de potássio aumentou a área superficial e foi responsável pela diminuição dos diâmetros dos poros, sendo possível a justificação devido ao fato do potássio melhorar a aglomeração do FeOOH e aumentar o tamanho dos cristais de f-Fe2O3 causando a queda na área superficial. Assim, a perda de área superficial pode ser devido ao crescimento do cristalito (11).

 **Tabela 4.** Propriedades texturais dos catalisadores x%K-3Mn-15Fe/Nb2O5.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostras** | **Sbeta (m2/g)** | **Smesob (m2/g)** | **Vtotalc (cm3/g)** | **Vmesod (cm3/g)** | **De (nm)** |
| **Nb2O5** | 33,25 | 30,11 | 0,0849 | 0,0838 | 10,21 |
| **15Fe/ Nb2O5** | 30,24 | 25,31 | 0,1083 | 0,0964 | 14,32 |
| **1K-3Mn-15Fe/ Nb2O5** | 26,08 | 17,46 | 0,0996 | 0,0958 | 15,28 |
| **3K-3Mn-15Fe/ Nb2O5** | 34,92 | 30,06 | 0,1099 | 0,1079 | 12,59 |
| **5K-3Mn-15Fe/ Nb2O5** | 42,95 | 36,08 | 0,1087 | 0,0798 | 10,12 |
|  |  |  |

*aÁrea de superfície específica determinada pelo método BET. bÁrea mesoporosa. cVolume total de poros. dVolume de mesoporos. eDiâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH*).

Além disso, é perceptível através da Tabela 4, a diminuição do diâmetro dos poros proporcional a adição de fase ativa ao catalisador, podendo ser associada a melhor incorporação do óxido de ferro dentro dos poros do suporte.

**Figura 4** - Seletividade na reação de Fischer-Tropsch à 250 ºC, 20 bar e GHSV = 1600 h-1.



A seletividade dos catalisadores aplicados na SFT à 250 ºC, 20 bar e 1600 h-1 de GHSV estão presentes na Figura 4. A seletividade para os produtos obtidos na SFT demonstra que a presença do manganês como fase promovida em catalisador de ferro reduz a formação de metano (CH4) (de aproximadamente 30% em 15Fe/Nb2O5 para aproximada-mente 16% em 1Mn-15Fe/Nb2O5 e para dióxido de carbono (CO2). Além disso, há um aumento da seletividade para hidrocarbonetos pesados (C5+).

**Tabela 5** – Resultados dos testes catalíticos realizados à 250 ºC e 20 bar de pressão.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catalisador** | **GHSV (h-1)** | **Conversão de CO (%)** | **Seletividade (%)** | **Razão Oleofina/ Parafina** |
| **CO2** | **CH4** | **C2-4** | **C5+** | **Oxigenado** |
| **15Fe/Nb2O5** | 500  | 31  | 11.9  | 27.5  | 13.0  | 44.4  | 3.2  | 0,44 |
| 1600  | 13  | 12.3  | 29.7  | 14.5  | 40.4  | 3.1  | 0,38 |
| **1Mn-15Fe/Nb2O5** | 500  | 32  | 8.8  | 17.9  | 10.5  | 59.9  | 2.9  | 0,75 |
| 1600 | 11  | 9.8  | 20.1  | 13.5  | 54.2  | 2.4  | 0,73 |
| **3Mn-15Fe/Nb2O5** | 500  | 31  | 8.6  | 14.3  | 11.5  | 63.1  | 2.5  | 1,9 |
| 1600  | 10.5  | 16.2  | 12.5  | 58.2  | 2.6  | 1,8  | 1,5 |
| **5Mn-15Fe/Nb2O5** | 500  | 27  | 8.5  | 16.5  | 14.3  | 58.0  | 2.7  | 1,5 |
| 1600  | 14  | 7.2  | 18.8  | 15.6  | 55.5  | 2.9  | 1,3 |

Percebe-se que, um GHSV menor implica em maiores valores de conversão. Isso ocorre pois um menor GHSV implica em um fluxo de gás de síntese de entrada menor, e, portanto, os reagentes ficam em contato com o catalisador por mais tempo, melhorando a eficiência da reação. Além disso, nota-se que o manganês proporciona um aumento na razão de olefina/parafina dos produtos, o que gera um maior valor agregado a eles.

Esses resultados indicam que como o manganês é um promotor doador de elétrons, esse facilita a adsorção dissociativa de CO, o que leva a um aumento da probabilidade de crescimento de cadeia e, em consequência, leva a formação de hidrocarbonetos mais pesados.

Observa-se que o catalisador contendo apenas ferro possui uma produção de olefinas razoável, especialmente para hidrocarbonetos de 6 a 8 carbonos. A adição do manganês, no entanto, aumenta expressivamente a quantidade relativa de olefina produzida, e aumenta a faixa carbônica ótima (de 7 a 9 carbonos no catalisador com 3% de manganês).

## Conclusões

Os catalisadores preparados apresentaram uma fase cristalina característica do niobato de ferro (FeNb2O6) que pode indicar uma fase ativa na SFT. A área superficial do catalisador aumentou com a adição do ferro, e diminuiu proporcionalmente à quantidade de manganês adicionada. As análises de fluorescência de raios-X indicaram que os catalisadores foram sintetizados com as quantidades esperadas.

O tamanho das partículas de ferro nos catalisadores calcinados foi menor que nas misturas físicas, o que indica que o método de preparação foi eficiente na dispersão da fase metálica no suporte. A partir dos resultados obtidos, pode ser concluir que os catalisadores foram bem-preparados indicando que os catalisadores estão aptos para seres testados a SFT.

Os catalisadores foram bem preparados, evidenciado pelas técnicas de caracterização empregadas no trabalho, e apresentaram seletividade dentro do desejado para a SFT, uma vez que foi favorecido a formação de cadeias hidrocarbônicas na faixa da gasolina (C5-12), do querosene (C12-16), do diesel (C16-19) e parafinas (C19+).

Foi possível concluir que a síntese de hidrocarbonetos pesados se trata de uma reação exotérmica, no qual é favorecida em temperaturas menores e há uma grande liberação de calor.

A diminuição da vazão de entrada de gás de síntese favorece a conversão de CO e a formação dos produtos desejados, visto que o mesmo tem um tempo maior de contato com o catalisador, facilitando o crescimento da cadeia.

A adição de manganês em catalisadores de ferro aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch acrescenta claros efeitos na redução da formação de CH4 e CO2, aumento da seletividade para C5+, distribuição dos produtos e aumento na proporção olefina/parafina. Desse modo, este estudo abre espaço para estudos futuros visando a isomerização desses produtos para produção de bioquerosene a partir de catalisadores/rotas industriais mais seletivas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem aos financiadores do projeto BioValue: EMBRAER, SUZANO, KLABIN, PETROBRAS e FAPEMIG; à CAPES e CNPQ pelas bolsas de alguns autores e à CBMM pela amostra de HY-340.

## Referências

1. Dry, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process – a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2001**, 43-50.
2. Liu, S., Wang, L., Li, Z. et al. Stabilization of ε-iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer–Tropsch synthesis conditions. *Nature Communications*, **2001**, 11.
3. 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**, 107(5), 1692–1744.
4. Cheng, K. et al. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons. *Advances in catalysis*, **2007**, 60, 125–208.
5. Opeyemi Otun, K.; Yao, Y.; Liu, X.; & Hildebrandt, D. Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis: A critical review. *Fuel*, **2021**, 296, 120689.
6. Badoga, S.; Kamath, G.; Dalai, A. Effects of promoters (Mn, Mg, CO and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst. *Applied Catalysis A, General*, **2020**, 607.
7. Zieliński, J.; Zglinicka, I.; Znak, L.; & Kaszkur, Z. Reduction of Fe2O3 with hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 381(1-2), 191–196.
8. Schmal, M.; Aranda, D. A. G.; Soares, R. R. et al., A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts, *Catalysis Today, v. 57, n. 3, pp. 169-176,* ***2000***
9. Yu, X.; Zhang, J.; Wang, X.; Ma, Q.; Gao, X.; Xia, H.; Lai, X.; Fan, S.; Zhao, T-S; Fischer-Tropsch synthesis over methyl modified Fe2O3@SiO2 catalysts with low CO2 selectivity, *Appl. Catal. B Environ. 232 (****2018****) 420–428*;
10. Xu, Y.; Wang, J.; Ma, G.; Bai, J.; Du Y.; Ding, M.; Selective conversion of syngas to olefins-rich liquid fuels over coreshell FeMn@SiO2 catalysts, *Fuel. 275 (****2020****) 117884*;
11. Kangvansura, P. et al. Effects of Potassium and Manganese Promoters on Nitrogen-Doped Carbon Nanotube-Supported Iron Catalysts for CO2 Hydrogenation.Engineering,v.3,n.3,385-392,**2017**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2017.03.013>.
12. Wolke, F. Hu, Y., Schmidt, M. Korup, O., Horn, R., Reichelt, E., Michaelis, A. Spatially-resolved reaction profiles in Fischer-Tropsch synthesis – influence of operating conditions and promotion for iron-based catalysts. *Catalysis Communications*, **2021**, 158.
13. Zhang, K., Yu, F., Zhu, M., Dan, J., Wang, X., Zhang, J., & Dai, B. Enhanced Low Temperature NO Reduction Performance via MnOx-Fe2O3/Vermiculite Monolithic Honeycomb Catalysts. *Catalysts*, 8(3), **2018**, 100.