УДК 544.46;544.47;541.128 DOI: 10.15372/KhUR2022361

Метод получения водорода и углеродных нанотрубок из природного газа

В. В. ЧЕСНОКОВ, А. С. ЧИЧКАНЬ

Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия) E-mail: chesn@catalysis.ru

Аннотация

Разработана технология получения водорода и углеродных нанотрубок из природного газа. Синтезирована и испытана в реакции разложения природного газа серия катализаторов CoO-MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃. Выявлен катализатор оптимального состава 30 % CoO-7 % MoO₃-25 % Fe₂O₃-Al₂O₃, позволяющий получать 30 л водорода и 12 г углеродных нанотрубок из природного газа с 1 г катализатора в области умеренных температур (700-750 °C). Продемонстрировано, что установка по переработке природного газа может работать в непрерывном режиме с дополнительной подачей катализатора. Концентрация водорода в метано-водородной смеси на выходе из реактора достигает 80 об. %.

Ключевые слова: метан, водород, углеродные нанотрубки, железо

введение

Водород как универсальный, высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель имеет ряд неоспоримых преимуществ перед другими энергоносителями. Во-первых, при любом выделении энергии с использованием водорода (топливный элемент, обычное водородное отопление, водородный двигатель внутреннего сгорания) получается весьма благоприятное соотношение энергия/масса, т. е. водород - необычайно энергоемкий носитель. Важно, что водород – именно переносчик энергии, а не ее источник. Во-вторых, при его использовании действительно не будет выброса вредных веществ: углекислого газа и метана. В-третьих, водород позволяет уйти от прямой электрификации, при которой велики потери при передаче и нет возможности хранить энергию. Водород позволяет хранить энергию и передавать ее на расстояния [1]. Эти преимущества открывают большие перспективы для широкого использования водорода в энергетике, особенно в качестве топлива для мобильных транспортных средств.

© Чесноков В. В., Чичкань А. С., 2022

Существует несколько способов производства водорода из разных источников сырья [2, 3].

Производство чистого водорода (99.6– 99.99 об. %) путем электролиза воды с использованием различных электролизеров – достаточно известный и хорошо изученный процесс [4–6]. Эта эндотермическая реакция разложения воды требует постоянного подвода тепла в зону реакции. Поэтому в настоящее время электролиз остается самым дорогостоящим способом производства водорода. Тем не менее, электролиз как перспективный способ получения водорода представляет интерес для водородной энергетики, так как по сравнению с углеводородами вода является более распространенным и практически неисчерпаемым водородсодержащим сырьем [2].

Однако помимо цены существуют и другие недостатки, которые мешают широкому распространению этого метода. На первый взгляд, этот метод получения водорода не должен вызывать загрязнение окружающей среды. При этом следует иметь в виду, что 63 % мировой электроэнергии производится на тепловых электростанциях, в которых сжигаются горючие ископаемые (газ, нефть, уголь). Таким образом, негативное воздействие при этом методе производства водорода переносится на стадию получения электроэнергии.

Самым старым способом производства водорода является газификация угля в присутствии водяного пара. Получающийся газ содержит до 60 % водорода в смеси с оксидом углерода [7]. Главный недостаток этого процесса заключается в том, что выбросы СО₂ при получении водорода из угля значительно превышают таковые, образующиеся при других способах производства водорода.

На данный момент основным промышленным способом получения водорода является паровая конверсия метана (природного газа). По оценкам специалистов, примерно половина всего водорода в мире производится именно этим способом [8–10].

Суммарная реакция выглядит следующим образом:

 $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ $(\Delta H^0 = 173.0 \ \kappa Дж/моль)
(1)$

Таким образом, 4 моля водорода образуются в результате эндотермической реакции (1). Теоретическая потребность в энергии на каждый моль водорода для обеспечения всего процесса составляет: 173.0/4 = 43.3 кДж/моль.

В последнее время интенсивно ведутся работы по термокаталитическому разложению углеводородов. Основная идея этого метода заключается в превращении углеводородов в водород и полезные углеродсодержащие вещества или материалы посредством их прямого пиролиза [11]. Если использовать в качестве сырья метан, то уравнение реакции для такого процесса будет выглядеть следующим образом:

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$$
 ($\Delta H^0 = 75.6 \text{ кДж/моль}$) (2)

Из 1 моля метана образуется 2 моля водорода, причем при использовании такого процесса не происходит выбросов в атмосферу, в то время как традиционные производства водорода очень сильно загрязняют окружающую среду и создают парниковый режим Земли.

Разложение метана на углеродных материалах, таких как активированный уголь или сажа, с целью получения водорода, чистого от оксидов углерода, изучалось многими исследователями [12-17]. Энергетические затраты на получение 1 моля водорода составляют 37.8 кДж, т. е. несколько ниже, чем при паровой конверсии метана. К тому же процесс термического пиролиза метана технологически прост, так как осуществляется в одну стадию. Кроме того, помимо водорода в данном процессе образуется полезный побочный продукт — чистый углерод [12]. Капитальные затраты на создание производства водорода пиролизом метана в 2.4 раза ниже по сравнению с паровой конверсией метана [18].

Прямое разложение метана в сравнении с традиционными методами получения водорода показало многообещающие результаты. Однако основная проблема этого метода состоит в том, что выход углерода на единицу массы исходного углеродного катализатора не превышает 60^- 70 %. Благодаря этому получаются огромные количества побочного продукта, которому трудно найти применение [19]. К тому же, ввиду низкой активности углеродных катализаторов степень превращения метана низкая. Концентрация водорода на выходе из реактора при температурах 850–900 °С изменяется от 32 до 85 % [12–17].

Как известно, образование углерода из углеводородов на металлах подгруппы железа происходит по механизму карбидного цикла, причем углерод отлагается в виде наноразмерных углеродных материалов [20–22]. Раскрытие этого механизма открывает перспективы создания процесса получения водорода, в котором вместо обычной сажи происходит образование углеродных нановолокон (УНВ) или углеродных нанотрубок (УНТ). Разработке метода получения водорода и УНВ из метана посвящено большое количество работ [23–27]. На наш взгляд более перспективным методом получения водорода из метана является метод, в котором наряду с водородом получаются УНТ.

Углеродные нанотрубки остаются объектом интенсивных исследований, так как обладают уникальными электрическими, механическими и физическими свойствами [28-30]. Для реализации процесса получения водорода и УНТ из метана или природного газа необходимо было разработать активный и стабильный катализатор. Известно, что металлы подгруппы железа катализируют рост углеродных наноматериалов. Металлический никель обладает более высокой активностью в разложении метана, чем кобальт или железо. Однако металлический никель катализирует рост УНВ, а металлический кобальт или железо - рост УНТ. Рост УНТ происходит на высокодисперсных металлических частицах. При разработке катализатора для роста УНТ необходимо использовать носитель, который будет стабилизировать высокодисперсные частицы металлического железа. В работе [31] представлены результаты по разложению метана на кобальтсодержащих катализаторах с получением УНТ и водорода. Однако были получены слишком низкие выходы углерода и, соответственно, водорода. Поэтому за основу был выбран алюможелезный катализатор. Добавление к алюможелезному катализатору небольших количеств МоО, (до 6.5 мас. %) увеличивает дисперсность и модифицирует свойства активных металлических частиц благодаря образованию сплава Fe-Mo. С ростом содержания Мо выход УНТ из олефинов проходит через максимум. Оптимальным является катализатор состава 6.5 % MoO₃-55 % Fe₃O₃-Al₃O₃ [32, 33]. Дальнейшее увеличение содержания молибдена понижает выход, так как молибден не активен в рассматриваемом процессе.

Настоящая работа посвящена научным основам создания технологии получения водорода и УНТ из природного газа. В частности, осуществлен выбор катализатора, а также предложена конструкция установки для проведения процесса и определены оптимальные условия ее работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Катализаторы готовили методом соосаждения нитратов соответствующих металлов. Рассчитанное количество солей $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяли в 200 мл дистиллированной воды, а затем сливали в другую емкость одновременно с раствором аммиака, поддерживая рН 9. Полученный осадок выдерживали под маточным раствором при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего отмывали большим количеством воды до pH 7. В отдельной емкости растворяли заданное количество $(NH_4)_2MoO_4$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 20 мл дистиллированной воды, раствор добавляли к полученному осадку, перемешивали, сушили и прокаливали в муфельной печи при 350 °C в течение 30 мин, а затем при 500 °C еще 1 ч. Были приготовлены катализаторы следующего состава: 7 % MoO_3 -52 % Fe_2O_3 - Al_2O_3 и катализаторы на основе 7 % MoO_3 -52 % Fe_2O_3 - Al_2O_3 , модифицированные различным количеством оксида кобальта.

Эксперименты по зауглероживанию катализаторов проводили в проточном кварцевом реакторе. Реактор был оснащен микровесами Мак-Бена, что позволяло следить за изменением массы образца непосредственно в ходе реакции и строить кинетические зависимости. Более подробно принципиальная схема реактора с весами Мак-Бена приведена в работе [34].

В рамках создания технологии получения водорода и углеродных наноматериалов разработана пилотная установка с вращающимся реактором непрерывного действия [35]. Реакцию разложения природного газа проводили в установке с проточным реактором. Объем реактора 250 см³. Во время проведения реакции разложения природного газа реактор вращался вокруг своей оси со скоростью 1 об/мин. Установка с вращающимся реактором для получения водорода и УНТ изображена на рис. 1.

В установку с вращающимся реактором загружали катализатор. После продувки реакто-



Рис. 1. Схема установки с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных нанотрубок: 1 – емкость для углеродного продукта; 2 – электропечь; 3 – корпус реактора; 4 – камера загрузки; 5 – привод (мотор-редуктор, зубчатая пара); 6 – вал полый; 7 – узел сильфонный; 8 – трубка (d = 10 мм); 9 – трубка (d = 16 мм); 10 – карман термопарный; 11 – рама; 12 – гайка.

ра аргоном (30 л/ч) в течение 10 мин катализатор восстанавливали в потоке 25 % H₂/Ar при нагревании до 700 °C. Затем прекращали подачу смеси H₂ и Ar и включали подачу природного газа (7 л/ч). Состав газовой смеси определяли с помощью метода газовой хроматографии на входе и выходе из реактора.

Использовавшийся в работе метан имел чистоту 99.92 об. %, аргон – 99.7 об %. Природный газ состоял из 97 % метана, остальное – C_2 - и C_3 -алканы. Для очистки от паров воды и серосодержащих примесей природный газ пропускали через цеолит CaA.

Рентгенографическое исследование образцов проводили с помощью дифрактометра D-500 (Siemens, Германия). Использовано CuK_{α} моно-хроматизированное излучение (графитовый монохроматор на отраженном пучке).

Образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения с помощью электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез катализатора для разложения природного газа на водород и углеродные нанотрубки

На основании ранее проведенных исследований был разработан MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор, который позволяет получать УНТ из олефинов с высоким выходом [32, 33]. Одна-



Рис. 2. Кинетические кривые образования УНТ на 7 % MOO_3^{-52} % $Fe_2O_3^{-}Al_2O_3$ катализаторе при 700 °C: 1 – из метана, разбавленного водородом (молярное соотношение $CH_4/H_2 = 10$: 6); 2 – из бутадиена-1,3, разбавленного водородом (молярное соотношение $C_4H_6/H_2 = 1$: 20).

ко при замене бутадиена на метан как скорость роста, так и выход углеродных нанотрубок на 7 % MoO_3 -52 % Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторе резко уменьшаются из-за низкой реакционной способности метана (рис. 2).

Далее мы, взяв за основу MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор, попытались с помощью введения в него второго промотирующего металла увеличить скорость разложения метана. С этой точки зрения наиболее перспективной оказалась добавка оксида кобальта (СоО). Как известно, металлический кобальт более активен в реакции образования углерода из метана, чем металлическое железо. Поэтому можно было предполагать, что введение в состав катализатора небольших количеств оксида кобальта повысит активность катализатора в процессе разложения метана. Была приготовлена серия катализаторов 7 % MoO₃-52 % Fe₂O₃-Al₂O₃, модифицированных различным количеством оксида кобальта, и испытана в реакции разложения природного газа (рис. 3).

На рис. 4 представлен график зависимости выхода УНТ, образовавшихся из природного газа на CoO-MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах, от содержания оксида кобальта. Температура реакции составляла 700 °C.

Следовательно, оптимальным катализатором для получения УНТ из природного газа является 30%CoO-7%MoO₃-25%Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор. При температуре 700 °C выход углеродных нанотрубок достигает 12 г/г.



Рис. 3. Кинетические кривые образования УНТ из природного газа при 700 °С на 7 % MoO_3-52 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторе, модифицированном различными количествами СоО: 7 % MoO_3-52 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (1), 10 % CoO-7 % MoO_3-42 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (2), 20 % CoO-7 % MoO_3-34 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (3), 30 % CoO-7 % MoO_3-25 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (4), 40 % CoO-7 % MoO_3-16 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (5), 45 % CoO-7 % MoO_3-15 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (6), 58 % CoO-7 % $MoO_3-Al_2O_3$ (7).



Рис. 4. Зависимость выхода УНТ из природного газа на CoO-MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах от содержания CoO (700 °C, время реакции – 2.5 ч).

Морфология углеродных нанотрубок

На рис. 5 представлено ПЭМ-изображение УНТ, полученных на 30 % CoO-7 % MoO_3 -25 % Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторе при температуре 700 °C, на котором хорошо видна их структура. Диаметр УНТ составляет 8-20 нм.

Замена метана на природный газ не приводит к изменению морфологии образующихся УНТ.

Конверсия природного газа

Разработанный 30 % CoO-7 % MoO₃-25 % $\rm Fe_2O_3$ -Al_2O₃ катализатор разложения природного газа на водород и УНТ исследовался в укрупненной пилотной установке с вращающимся реактором. На рис. 6 представлено влияние загрузки этого катализатора на концентрацию водорода, образующегося при разложении природного газа.

Видно, что с увеличением загрузки катализатора растет концентрация водорода в продуктах на выходе из реактора. Время стабильной работы катализатора также увеличивается. В выполненных экспериментах катализатор загружался в среднюю зону реактора (угол наклона составлял 0°), и при вращении реактора происходило только перемешивание катализатора. В последующих экспериментах реактор находился под небольшим углом наклона (около 4°), благодаря чему катализатор одновременно перемешивался и перемещался по длине реактора. В начале эксперимента катализатор (2 г) загружался в реактор с помощью специальной системы подачи. После 4 ч работы установки в реактор подавалось дополнительное количество катализатора (1 г). Результаты эксперимента представлены на рис. 7.



Рис. 5. ПЭМ-изображение УНТ, полученных из метана на 30 % CoO-7 % $\rm MoO_3-25$ % $\rm Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторе при температуре 700 °C.



Рис. 6. Влияние загрузки катализатора на концентрацию водорода, образующегося при разложении природного газа на 30 % CoO-7 % MoO_3-25 % $Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторе: 1 – 0.5 г; 2 – 1 г; 3 – 2 г. Температура реакции 700 °C, скорость подачи природного газа 7 л/ч.



Рис. 7. Зависимость концентрации водорода, образующегося при разложении природного газа на 30 % СоО-7 % MoO₃-25 % Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторе от времени при непрерывном режиме работы установки. Температура реакции 700 °C, скорость подачи природного газа 7 л/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан 30 % CoO-7 % MoO_3 -25 % Fe_2O_3 -Al₂O₃ катализатор, который позволяет получать 30 л водорода и 12 г УНТ из природного газа с 1 г катализатора в области умеренных температур (700-750 °C).

Полученный катализатор был испытан в реакции разложения природного газа на водород и УНТ. С увеличением загрузки растут время стабильной работы катализатора и концентрация водорода на выходе из реактора. На установке с вращающимся реактором данный катализатор позволяет достигать 68 % конверсии природного газа. Выход УНТ составляет 12 г/г. Установка может работать в непрерывном режиме с дополнительной подачей катализатора.

Таким образом, разработан метод получения водорода и УНТ из природного газа. С экономической точки зрения этот метод превосходит метод получения водорода и УНВ, поскольку стоимость УНТ выше стоимости УНВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мордкович В. З. Трезвый взгляд на водородную энергетику // Химия и жизнь. 2006. № 5. С. 8–11.
- 2 Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник / под ред. Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с.
- 3 The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs. Washington, DC: The National Academies Press, 2004. 256 p.
- 4 Wagner U., Geiger B., Schaefer H. Energy life cycle analysis of hydrogen systems / Veziroglu T. N., Winter C.-J., Baselt J. P., Kreysa G. (Eds.). Hydrogen Energy Progress XI. Proc. of the 11th World Hydrogen energy conference, Stuttgart, Germany, 23-28 June 1996, Vol. 1. Frankfurt am Main: Schon & Wetzel GmbH, 1996. P. 83-92.
- 5 Mann M. R., Spath P. J., Kadam K. Technical and economic analysis of renewable-based hydrogen production / Veziroglu T. N., Winter C.-J., Baselt J. P., Kreysa G. (Eds.). Hydrogen Energy Progress XI. Proc. of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 23-28 June 1996, Vol. 1. Frankfurt am Main: Schon & Wetzel GmbH, 1996. P. 105-114.
- 6 Коровин Н. В., Волощенко Г. Н., Смирнов В. Н. Термодинамические основы процессов высокотемпературной электрохимической конверсии // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 9. С. 1258–1260.

- 7 Ионе К. Г. Проблемы промышленного производства водорода в сопоставлении с проблемами добычи природного водорода как полезного ископаемого // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 6. С. 907–917.
- 8 Joensen F., Rostrup-Nielsen J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells // J. Power Sources. 2002. Vol. 105, No. 2. P. 195–201.
- 9 Chouldhary T. V., Goodman D. W. CO-free fuel processing for fuel cell applications // Catal. Today. 2002. Vol. 77, No. 1–2. P. 65–78.
- 10 Кузык Б. Н., Кушлин В. И., Яковец Ю. В. На пути к водородной энергетике. М: Институт экономических стратегий, 2005. 160 с.
- 11 Parmon V. N., Kuvshinov G. G., Sobyanin V. A. Innovative processes for hydrogen production from natural gas and other hydrocarbons / Veziroglu T. N., Winter C.-J., Baselt J. P., Kreysa G. (Eds.). Hydrogen Energy Progress XI. Proc. of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 23-28 June 1996, Vol. 3. Frankfurt am Main: Schon & Wetzel GmbH, 1996. P. 2439-2448.
- 12 Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26, No. 11. P. 1165–1175.
- 13 Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon // Catal. Commun. 2001. Vol. 2, No. 3-4. P. 89-94.
- 14 Lee E. K., Lee S. Y., Han G. Y., Lee B. K., Lee T. J., Jun J. H., Yoon K. J. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO_2 -free hydrogen production // Carbon. 2004. Vol. 42, No. 12–13. P. 2641–2648.
- 15 Kim M. H., Lee E. K., Jun J. H., Kong S. J., Han G. Y., Yoon K. J., Lee B. K., Lee T.-J. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: Kinetic study // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. Vol. 29, No. 2. P. 187–193.
- 16 Moliner R., Suelves I., Lázaro M. J., Moreno O. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: Influence of textural properties and surface chemistry // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30, No. 3. P. 293–300.
- 17 Muradov N., Smith F., T-Raissi A. Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction // Catal. Today. 2005. Vol. 102-103. P. 225-233.
- 18 Steinberg M., Cheng H. C. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels // Int. J. Hydrogen Energy. 1989. Vol. 14, No. 11. P. 797–820.
- 19 Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H. Response to comment on "methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: A potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy" // Ind. Eng. Chem. Res. 2021, Vol. 60, No. 32. P. 17795-17796.
- 20 Чесноков В. В., Буянов Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 675-692.
- 21 Буянов Р. А., Чесноков В. В. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах группы железа // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3–15.
- 22 Chesnokov V. V., Podyacheva O. Yu., Shmakov A. N., Kibis L. S., Boronin A. I., Ismagilov Z. R. Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts // Chinese J. Catal. 2016. Vol. 37, No. 1. P. 169–176.
- 23 Wang H. Y., Ruckenstein E. Formation of filamentous carbons during methane decomposition over Co-MgO catalysts // Carbon. 2002. Vol. 40, No. 11. P. 1911-1917.

- 24 Li X., Zhang Y., Smith K. J. Metal-support interaction effects on the growth of filamentous carbon over Co/SiO₂ catalysts // Appl. Catal., A. 2004. Vol. 264, No. 1. P. 81–91.
- 25 Takenaka S., Serizawa M., Otsuka K. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition // J. Catal. 2004. Vol. 222, No. 2. P. 520–531.
- 26 Takenaka S., Shigeta Y., Tanabe E., Otsuka K. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts // J. Catal. 2003. Vol. 220, No. 2. P. 468-477.
- 27 Bai Z., Chen H., Li B., Li W. Methane decomposition over Ni loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, No. 1. P. 32-37.
- 28 Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices / Z. Ren, Y. Lan, Y. Wang (Eds.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. 309 p.
- 29 Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites / S. Suzuki (Ed.). Rijeka: InTech, 2013. 548 p.

- 30 Carbon Nanotubes for Interconnects: Process, Design and Applications / A. Todri-Sanial, J. Dijon, A. Maffucci (Eds.). Cham: Springer, 2017. 340 p.
- 31 Chai S.-P., Zein S. H. S., Mohamed A. R. Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 426, No. 4. P. 345-350.
- 32 Chesnokov V. V., Zaikovskii V. I., Chichkan A. S., Buyanov R. A. The role of molybdenum in Fe-Mo-Al₂O₃ catalyst for synthesis of carbon nanotubes from butadiene-1,3 // Appl. Catal., A. 2009. Vol. 363, No. 1–2. P. 86–92.
- 33 Чесноков В. В., Зайковский В. И., Чичкань А. С., Буянов Р. А. Закономерности роста углеродных нанотрубок из бутадиена на катализаторе Fe-Mo-Al₂O₃ // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 2. С. 310-316.
- 34 Мишаков И. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. Закономерности разложения хлорсодержащих углеводородов на металлах подгруппы железа // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 4. С. 598-603.
- 35 Пат. RU 87427 U1, 2009.