

Ni–Me/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторларды қолдана отырып, CO₂ ұстау және гидрлеу процестерін біріктіру

Л.К. Мылтыкбаева^{1*}, Г.Е. Ергазиева^{1,2},
М.М. Мамбетова², Н.М. Макаева²,
М.М. Анисова¹, К. Досумов¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Жаңа химиялық
технологиялар мен материалдар
ғылыми-зерттеу институты,
Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты,
Алматы, Қазақстан

*E-mail: laura.kaden@mail.ru

Бұл мақалада литий ортосиликаты негізіндегі сорбент пен оған отырғызылған Ni/Li₄SiO₄ және модифицирленген Ni–Ce/Li₄SiO₄ мен Ni–Mg/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторлар синтезделіп, олардың каталитикалық қасиеттері интеграцияланған CO₂ ұстау және метанға дейін түрлендіру процесінде зерттелді. Li₄SiO₄ сорбенті сілтілі балқыту әдісі арқылы дайындалды. Дайындаған сорбенттердің ішіндегі SiO₂:LiOH (1:4) сорбентінде литий ортосиликатының мөлшері 90% болғанда, CO₂ үшін жоғары сорбциялық сыйымдылығы 33%-ға жетті. Бифункционалды катализаторлардың ішіндегі жоғары каталитикалық белсенділікті 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ көрсетті. Аталған БФК-да 500°C метанның селективтілігі 61,4%-ға жетіп, 600°C 44,8%-ға азайғандығын жоғары температурада каталитикалық белсенділіктің төмендеуі карбонат фазаларының ыдырауынан екендігі ТГА–ДТА әдісімен дәлелденді. РФТ әдісі бойынша 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ БФК құрамында сорбциялық және каталитикалық қызмет атқаратын фазалар – NiO мен Li₄SiO₄ түзіліп, реакциядан кейін фазалардың тұрақтылығы сақталып, никель оксидінің никельге ауысқаны анықталды. Ал, ТБД–CO₂ талдауы нәтижесінде аталған бифункционалды катализаторда CO₂-ні тиімді сорбциялауға жауапты орташа негіздік орталықтардың, сондай-ақ оны белсендіруге ықпал ететін күшті негіздік орталықтардың бар екенін көрсетеді. Бұл никельдің каталитикалық орталықтарымен синергетикалық әсер түзіп, көмірқышқыл газын ұстау мен конверсиялаудың интеграцияланған үдерістерінде бифункционалды катализатордың жоғары өнімділігін қамтамасыз ететіні анықталды.

Түйін сөздер: бифункционалды катализатор; метан; CO₂-ні ұстау; гидрлеу.

Integration of CO₂ capture and hydrogenation processes using bifunctional Ni–Me/ Li₄SiO₄ catalysts

L.K. Myltykbayeva^{1*}, G.E. Yergazieva^{1,2},
M.M. Mambetova², N.M. Makayeva²,
M.M. Anisova¹, K. Dossumov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Research Institute of New Chemical
Technologies and Materials,
Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan

*E-mail: laura.kaden@mail.ru

In this study, a lithium orthosilicate-based sorbent, as well as supported bifunctional catalysts Ni/Li₄SiO₄ and modified systems Ni–Ce/Li₄SiO₄ and Ni–Mg/Li₄SiO₄, were synthesized, and their catalytic properties were investigated in the integrated CO₂ capture and conversion to methane process. The Li₄SiO₄ sorbent was prepared by the alkali fusion method. Among the synthesized sorbents, the highest CO₂ sorption capacity, reaching 33%, was observed for the sample with a molar ratio of SiO₂:LiOH = 1:4, in which the lithium orthosilicate content was 90%. Among the investigated bifunctional catalysts, the 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ sample exhibited the highest catalytic activity. For the developed bifunctional catalyst, the maximum CH₄ selectivity reached 61.4% at 500°C, however, it decreased to 44.8% when the temperature was increased to 600°C. The decline in CH₄ selectivity at higher temperatures is attributed to the reduced catalytic activity caused by the decomposition of carbonate phases, as confirmed by thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA–DTA). According to the X-ray diffraction (XRD) analysis, the phases NiO and Li₄SiO₄ were formed in the 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ bifunctional catalyst, performing catalytic and sorption functions, respectively. After the reaction, the catalyst retained its overall phase stability, while the reduction of nickel oxide (NiO) to metallic nickel (Ni⁰) was confirmed by X-ray diffraction analysis. The CO₂-TPD analysis revealed that the developed bifunctional catalyst possesses medium-strength basic sites responsible for the efficient adsorption of CO₂, as well as strong basic sites that promote CO₂ activation and its subsequent hydrogenation. It was established that these sites exhibit a synergistic interaction with the catalytic centers of nickel, thereby ensuring the high performance of the bifunctional catalyst in the integrated processes of carbon dioxide capture and conversion.

Keywords: bifunctional catalyst; methane; CO₂ capture; hydrogenation.

Интеграция процессов улавливания и гидрирования CO₂ с использованием бифункциональных катализаторов Ni–Me/ Li₄SiO₄

Л.К. Мылтыкбаева^{1*}, Г.Е. Ергазиева^{1,2},
М.М. Мамбетова², Н.М. Макаева²,
М.М. Анисова¹, К. Досумов¹

¹Казахский национальный университет
имени аль-Фараби,
Научно-исследовательский институт
новых химических технологий и
материалов, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения,
Алматы, Казахстан

*E-mail: laura.kaden@mail.ru

В данной статье синтезированы сорбент на основе ортосиликата лития, а также нанесённые на него бифункциональные катализаторы Ni/Li₄SiO₄ и модифицированные системы Ni–Ce/Li₄SiO₄ и Ni–Mg/Li₄SiO₄, и исследованы их каталитические свойства в процессе интегрированного улавливания CO₂ и его последующего превращения в метан. Сорбент Li₄SiO₄ был получен методом щелочного сплавления. Среди синтезированных сорбентов наибольшая сорбционная ёмкость по CO₂, достигавшая 33%, была установлена для образца с мольным соотношением SiO₂:LiOH = 1:4, при котором содержание ортосиликата лития составляло 90%. Среди исследованных бифункциональных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность продемонстрировал образец 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄. Для данного бифункционального катализатора максимальная селективность по метану составила 61,4% при 500°C, однако при повышении температуры до 600°C она снизилась до 44,8%. Снижение селективности метана при более высоких температурах обусловлено уменьшением каталитической активности вследствие разложения карбонатных фаз, что подтверждается результатами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГА–ДТА). Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в составе 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ БФК сформировались фазы NiO и Li₄SiO₄, выполняющие соответственно каталитическую и сорбционную функции. После проведения реакции фазовый состав катализатора в целом сохранил свою стабильность, при этом было установлено восстановление оксида никеля до металлического никеля (Ni⁰). По результатам ТПД–CO₂ установлено, что данный бифункциональный катализатор содержит основные центры средней силы, ответственные за эффективную сорбцию CO₂, а также сильные основные центры, способствующие его активации и последующему гидрированию. Установлено, что указанные центры вступают в синергетическое взаимодействие с каталитическими центрами никеля, что обеспечивает высокую эффективность бифункционального катализатора в интегрированных процессах улавливания и конверсии диоксида углерода.

Ключевые слова: бифункциональный катализатор; метан; улавливание CO₂; гидрирование.



Ni–Me/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторларды қолдана отырып, CO₂ ұстау және гидрлеу процестерін біріктіру

Л.К. Мылтыкбаева^{1*} , Г.Е. Ергазиева^{1,2} , М.М. Мамбетова² , Н.М. Макаева² ,
М.М. Анисова¹ , К. Досумов¹ 

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институты, әл-Фараби даңғылы 71, 050040 Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, 050012 Алматы, Қазақстан

*E-mail: laura.kaden@mail.ru

1. Кіріспе

Атмосферадағы CO₂ деңгейінің үздіксіз артуы жаһандық жылыну және мұхиттың қышқылдануы сияқты бірқатар апатты климаттық мәселелердің бірі болып табылады [1-4]. Осыған орай, CO₂-ні ұстап қалу мен оны түрлендіру – энергияны сақтаудың үйлесімін бір өнеркәсіптік зауытта «Қуаттан отынға» деп аталатын технологиялар арқылы жүзеге асыруға болады [5-7]. Бұл тұжырымдама бойынша CO₂ ұстау және нәтижесінде метан мен басқа отындарға каталитикалық түрлендіру технологиясы – интеграцияланған CO₂ ұстау және түрлендіру (ИСҰТ) процесі деп аталады [8-10]. ИСҰТ процесі CO₂ ұстау мен түрлендіруді бір интеграцияланған операцияда біріктіреді [11-13], бұл екі операцияны бөлек орындаумен салыстырғанда энергияны аз тұтынумен, аз шығынмен және жоғары қарапайымдылықпен ерекшеленеді [14], осылайша қазіргі таңда ғалымдардың кеңінен назар аударып отырған зерттеулерінің бірі болып табылады. Бүгінгі күнге дейін CO₂ ұстау және түрлендіру реакцияларының үйлесімі арқылы процестің үш жолы ұсынылды: метанға дейін гидрлеу (ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу) [15,16], кері су-газ ығысуы [17] және метанның көмірқышқылды конверсиясы [18-20]. Осы ИСҰТ процестерінің ішінде ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесі ерекше перспективаны көрсетеді, себебі табиғи газды қолдануға арналған қолжетімді инфрақұрылым ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесіне айтарлықтай экономикалық кіріс әкелуі мүмкін [21-25]. Сонымен қатар, CH₄-ке деген үлкен әлемдік сұраныс CO₂-нің ұзақ мерзімді

және үлкен қуатты пайдаланылуына әкеледі, бұл H₂ жаңартылатын энергия көздерінен алынған кезде антропогендік көміртек цикліне қол жеткізуге мүмкіндік береді.

ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде сорбент пен катализатор бөлшектерін физикалық түрде араластыру арқылы CO₂ адсорбциялау және осы ұсталған CO₂-ні түрлендіруге жұмыс жасайтын катализатор бифункционалды катализаторлар (БФК) деп аталады [26]. Бифункционалды катализаторлардың құрамындағы фазалардың каталитикалық және адсорбциялық қасиеттері арасындағы тығыз байланыс ұсталған CO₂-нің түрленуіне ықпал етеді, осылайша ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу өнімділігін арттырады [27]. Сонымен қатар, бифункционалды катализаторларды қолдану реактордың қажетті көлемін де азайтуы мүмкін [6]. ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесіне арналған бифункционалды катализаторлар – адсорбциялық қасиеттері жоғары сорбенттер (Na₂O, K₂O, CaO және MgO) және литий цирконаттары, силикаттар және алюминаттар сияқты литий негізіндегі қосылыстар [28-30] және катализатор қызметін атқаруға белсенді металдар (Ni, Ru, Rh, Pd және Ir) [8,23,31] қолданылады.

Ким және т.б. 500°C температурада 10Ni–CaO бифункционалды катализаторларында CH₄ өнімділігі 8,34 ммоль/г және CH₄ селективтілігі 93% екенін анықтады [32]. Цай және т.б. сонымен қатар 5Ni–CaO бифункционалды катализаторын дайындап, ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде 525°C температурада CH₄ селективтілігінің 93,5%-ын көрсетті [26]. Ву және т.б. ИСҰТ –

метанға дейін гидрлеу реакциясының 2-ші циклінен кейін CH₄ өнімділігінің бастапқы 6,0 ммоль/г-тан 4,11 ммоль/г-ға дейін төмендегенін көрсетті [33]. Цин және т.б. жұмыстары бойынша CO₂ сорбция сыйымдылығының 1-ші циклдегі 14,1 ммоль/г-тан 10-шы циклде 7,5 ммоль/г-ға дейін төмендеген [34].

Веселовская және т.б. [35] екі реакторды тізбектей пайдаланып және 325°C температурада регенерацияланатын калий негізіндегі адсорбенттерді, NKM-2 деп аталатын Ni және 4%Ru/Al₂O₃ катализаторын пайдаланып, қоршаған ортадағы ауадан (20–25°C) тікелей ұсталған CO₂ каталитикалық метанға дейін гидрлеуін зерттеді.

Процестерді интенсификациялау тұрғысынан Мигель және т.б. [36] бір қондырғыда CO₂-ні ұстап алуға және H₂-ні пайдаланып CH₄-ке түрлендіруге мүмкіндік беретін реакторды зерттеді. Реакторда калий негізіндегі сорбент пен 300–350°C температурада және төмен қысымда (2,5 бар) жүргізілген CO₂-ні гидрлеуге арналған коммерциялық никель негізіндегі катализатор болды. Фаррауто және оның әріптестері CO₂-ні ұстап алу және метанға дейін гидрлеу үшін БФК әзірлеуде алғашқылардың бірі болды [37]. Гонсалес Веласконың тобы [38] CO₂-ні ұстап алу және метанға дейін гидрлеуі үшін БФМ-ті зерттеуге арналған жұмыстары бар. Чимино және т.б. [39] 230°C температурада изотермиялық CO₂ ұстау және метанға дейін гидрлеу циклдарын жүргізу үшін Ru/Al₂O₃ катализаторын қолдануды зерттеді.

[40] жұмыста ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде Li₄SiO₄ негізіндегі Ni₅–CeLi БФМ зерттелді. Зерттеу нәтижесі бойынша, циклдік реакциялар кезінде Ni_x–CeLi CO₂ сыйымдылығы аздап артады, ал каталитикалық өнімділік алдымен аздап төмендейді, содан кейін тұрақтанады. ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінің 10 циклінен кейін бифункционалды Ni₅–CeLi идеалды CO₂ ұстайтын

атмосферада да, O₂ мен бұды қамтитын нақты түтін газында да 5,4 ммоль-г CO₂ сыйымдылығын, 96–98% CO₂ конверсиясын және 96% CH₄ селективтілігін сақтайтыны байқалды.

1-кестеде қазіргі ғылыми әдебиеттерде келтірілген ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінің типтік катализаторлары көрсетілген.

Әдеби шолулардың ішінде CO₂ ұстау қабілеті жоғары, сорбциялау температурасы төмен және CO₂ ұстау/түрлендіру циклдары кезінде тұрақты болып табылатын литий силикаттарын сорбент ретінде пайдалану қазіргі таңда перспективалы болып табылады [46]. Ал, катализатордың ішіндегі Ni метанға дейін гидрлеу реакциясы үшін басқа бағалы металдармен салыстырмалы бастапқы белсенділікке ие ғана емес, сонымен қатар бағалы металдарға қарағанда шығын жағынан да артықшылыққа ие [47]. Сондықтан, Ni–Li₄SiO₄ негізіндегі бифункционалды катализатор ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесі үшін қазіргі таңдағы қолайлы таңдау болып табылады [48]. Алайда, бұл катализаторларды дайындау барысында синтетикалық литий ортосиликатының және сорбциялық қабілеті төмен алюминий оксидінің қолданылуы, сондай-ақ катализатор құрамында қымбат әрі жоғары мөлшердегі белсенді фазалардың болуы олардың практикалық қолданылуын шектейтін негізгі факторлардың бірі болып табылады.

Осыған орай, зерттелетін жұмыстың мақсаты – төменгі пайыздағы, экономикалық жағынан қол жетімді металл оксидтерін және табиғи құмнан литийдің ортосиликатын синтездеп оны сорбент әрі тасымалдағыш ретінде қолдана отырып, Ni–Me/Li₄SiO₄ негізіндегі бифункционалды катализаторлардың каталитикалық белсенділіктерін ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде зерттеу және олардың текстуралық қасиеттерін және фазалық құрылымдарын анықтау.

1-кесте – ИСҰТ-метанға дейін гидрлеу процесінің типтік катализаторлары

БФК	Сорбция процесінің параметрлері	Гидреу процесінің параметрлері	Метан селективтілігі (%)	Сілтеме
20MgO-5Ni-CaO	600 °C, 10% CO ₂ /N ₂ , 30 мл/мин, 20 мин	50-800 °C, H ₂ /N ₂ = 25/25 мл/мин	57-58	[41]
20NiMgAl	500 °C, 15% CO ₂ /Ar, 88 мл/мин, 30 мин	500 °C, 100% H ₂ 100 мл/мин, 30 мин	100	[42]
5Ni-CaO-C1:1	600 °C, 10% CO ₂ /N ₂ , 30 мл/мин, 20 мин	RT→800 °C (5 °C/мин), 50% H ₂ /N ₂ , 50 мл/мин	93,5%	[26]
La-Ni/Ca	650 °C, 10% CO ₂ /Ar, 100 мл/мин, 1 сағ	650 °C, 10% H ₂ /Ar, 100 мл/мин, ~80 мин	0%	[43]
Na-Ru/Al ₂ O ₃	300 °C, 5% CO ₂ /N ₂ 20 л/сағ, 18 мин	300 °C, 15% H ₂ /N ₂ , 14 мин	99,6-99,9%	[44]
10Ni-Ca ₂ 8	600 °C, 10% CO ₂ /N ₂ , 30 мл/мин, 20 мин	RT→800 °C (5 °C/мин), 50% H ₂ /N ₂ , 50 мл/мин	97,5-98%	[4]
RuNa ₂₀ A	180-380 °C, 10% CO ₂ /N ₂ , 1 л/мин, 15 мин	180-380 °C, 5% H ₂ /N ₂ , 1 л/мин, 30 мин	96-99%	[45]
Ni ₂ Na ₂₀ Al	180-380 °C, 10% CO ₂ /N ₂ , 1 л/мин, 15 мин	180-380 °C, 5% H ₂ /N ₂ , 1 л/мин, 30 мин	67-87	[45]
15% NiO-5% MgO/Li ₄ SiO ₄	500 °C, 100% CO ₂ 15л/мин, 30 мин	500 °C, 100% H ₂ , 26,3 л/мин, 5 мин	61,4	Біздің жұмыс

2. Тәжірибелік бөлім

2.1 Сорбент дайындау

Li_4SiO_4 сорбенті сілтілі балқыту әдісі арқылы дайындалды. Сорбентті синтездеу үшін бастапқы шикізат ретінде табиғи құм және литий гидроксиді пайдаланылды. Сорбентті дайындау алдында табиғи құмның элементтік құрамын анықтау мақсатында рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС) әдісімен талдау жүргізілді. РФЭС талдауы бойынша құмның құрамында Na_2O – 4,62 мас.%, MgO – 1,94 мас.%, CaO – 6,53 мас.%, K_2O – 3,31 мас.%, Al_2O_3 – 11,0 мас.%, SiO_2 – 68,3 мас.%, P_2O_5 – 0,137 мас.%, TiO_2 – 0,455 мас.%, Fe_2O_3 – 3,36 мас.% оксидтердің бар екені анықталды.

$\text{LiOH}:\text{SiO}_2$ әртүрлі қатынаста араластырылып, содан кейін 500°C температурада 4 сағат және 10°C/мин -на 800°C-қа дейін көтеріп, 6 сағат бойы күйдірілді. Сорбенттегі $\text{LiOH}:\text{SiO}_2$ қатынасы 1,5:1-ден 4:1-ге дейін өзгерді.

2.2 Бифункционалды катализатор дайындау

Никельнегізіндегі БФК дайындау үшін Sigma-Aldrich компаниясынан сатып алынған никель, церий және магний нитраттарының гексогидраты ($\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) мен синтезделген сорбент тасымалдағыш ретінде пайдаланылды. БФК синтезделген сорбент – литий ортосиликатының ылғал сиымдылығы бойынша сіңіру әдісімен дайындалды. Дайындалған БФК 6 сағат бойы бөлме температурасында және 300°C (2 сағат) кептіргіш шкафта кептіріліп, 500°C-де 3 сағат муфель пешінде қақталды. 2-кестеде зерттелген катализаторлардың құрамдары көрсетілген.

2.3 Сорбент зерттеу

Реакторға 1 см³ сорбентті салып 500°C температурада көмірқышқыл газын 30 мин бойы жіберіліп, линияда қалған CO_2 -ні артынша инертті газ – гелиймен тазартылды. Содан кейін көмірқышқыл газын десорбциялау үшін реактор температурасы 750°C дейін көтерілді. Реактордан шыққан газдардың қоспасы (гелий, CO_2) газды хроматографпен анықталды.

2.4 Бифункционалды катализаторды зерттеу

Зерттеу барысы автоматтандырылған каталитикалық қондырғысында реакция $T = 300\text{--}600^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:4$, $W = 1000 \text{ сағ}^{-1}$ жағдайында жүргізілді және газдардың сандық-сапалық анализдері ХРОМОС-1000ГХ газды хроматографта анықталды. Тәжірибе жасамас бұрың бифункционалды катализатор (әрқайсысы 2 мл) 800°C температурада 30 минут бойы 30% H_2 + 70% Ar газ қоспасында 30 мл/мин ағынымен алдын ала тотықсыздандырылды. CO_2 ұстау және түрлендіру процесі үш кезеңде жүргізілді: CO_2 ұстау, аргонмен қуу және CO_2 -ні метанға дейін гидрлеу. CO_2 ұстау кезеңінде CO_2 газын 500°C температурада 30 мин бойы 15 мл/мин жылдамдықпен жіберілді. Осыдан кейін аргонмен тазарту жүргізілді, бұл физикалық адсорбцияланған газды кетіру үшін реакторға аргонды 1 минут бойы 15 мл/мин жылдамдықпен беруді қамтыды. Әрі қарай, әртүрлі температурада (600, 500, 400 және

2-кесте – Синтезделген бифункционалды катализаторлардың құрамы және белгіленуі

№	Құрамы	Белгіленуі
1	10% $\text{NiO}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni/Li ₄ SiO ₄
2	10% NiO -2% $\text{MgO}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni-2Mg/Li ₄ SiO ₄
3	10% NiO -5% $\text{MgO}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni-5Mg/Li ₄ SiO ₄
4	10% NiO -7% $\text{MgO}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni-7Mg/Li ₄ SiO ₄
5	5% NiO -5% $\text{MgO}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	5Ni-5Mg/Li ₄ SiO ₄
6	15% NiO -5% $\text{MgO}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	15Ni-5Mg/Li ₄ SiO ₄
7	10% NiO -2% $\text{CeO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni-2Ce/Li ₄ SiO ₄
8	10% NiO -5% $\text{CeO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni-5Ce/Li ₄ SiO ₄
9	10% NiO -7% $\text{CeO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	10Ni-7Ce/Li ₄ SiO ₄
10	5% NiO -7% $\text{CeO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	5Ni-7Ce/Li ₄ SiO ₄
11	15% NiO -7% $\text{CeO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$	15Ni-7Ce/Li ₄ SiO ₄

300°C) 26,3 мл/мин жылдамдықпен берілетін сүтерін пайдаланып, CO_2 -ні метанға дейін гидрлеу процесі жүргізілді. Үшінші кезең басталғаннан кейін бес минуттан кейін шыққан газдардың құрамы газ хроматографта онлайн режимінде зерттелді. Эксперимент нәтижелерінің қайталанғыштығы реакцияны кемінде үш рет қайталау арқылы тексерілді. Нәтижелердегі ауытқу 5 %-дан аспайды, бұл мәліметтердің сенімділігі мен тұрақтылығын растайды.

CH_4 селективтілігі келесі өрнекке сәйкес есептелді:

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \times 100\%$$

2.5 Сипаттамасы

Катализатордың рентгенодифракциялық талдауы (РФТ) $\text{CuK}\alpha$ -сәулеленуі және $\text{K}\beta$ ($\times 2$) сүзгісі бар автоматтандырылған MiniFlex 600 дифрактометрінде жүргізілді. Дифрактограммаларды тіркеу шарттары: $U = 40 \text{ кВ}$; $I = 15 \text{ мА}$; θ – 2θ режимінде түсірілім; детектор жылдамдығы 10 град/мин. Рентгенфазалық талдау жартылай сандық негізде ұнтақ үлгілерінің дифрактограммалары бойынша, бірдей масса және жасанды қоспалар әдісін қолдану арқылы орындалды. Кристалдық фазалардың сандық арақатынасы анықталды. Дифрактограммаларды интерпретациялау PDXL2 картотекасы деректерін, сондай-ақ ұнтақ дифрактометриялық мәліметтердің PDF2 (Powder Diffraction File) базасын пайдалану арқылы жүзеге асырылды.

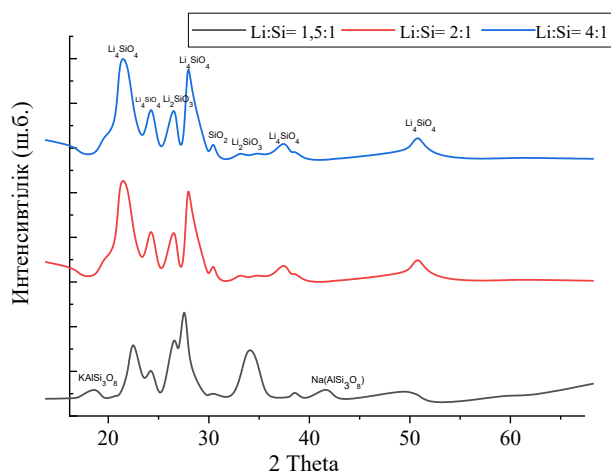
CO_2 -ның температуралық бағдарламаланған десорбциясы ($\text{TБД-}\text{CO}_2$) «УНИСИТ» (Ресей) анализаторында жүргізілді. Зерттелетін үлгілер (0,06 г) алдын ала гелий атмосферасында 500°C температурада 2 сағат бойы өңделді. Одан кейін үлгілер 20 мл/мин ағын жылдамдығымен 30 мин ішінде CO_2 газымен қанықтырылды. Келесі кезеңде адсорбцияланған CO_2 -ның десорбциясы 800°C-қа дейін 10°C/мин қыздыру жылдамдығымен, гелий ағынында (20 мл/мин) жүзеге асырылды.

Термогравиметриялық және дифференциалды термиялық талдау. Біріктірілген термогравиметриялық және дифференциалды термиялық анализ (ТГА/ДТА) STA 449 F3 Jupiter дериватографында (Netzsch, Германия) жүргізілді. Талдау кезінде массасы 20 мг үлгі алынып, 50 мл/мин жылдамдықпен азот атмосферасында 28-900°C (20°C/мин) температура аралығында қыздырылды.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

Литературалық талдау бойынша, [49] CO₂ сорбциялау қабілетінің жоғарылығына сорбенттің құрамындағы Li₄SiO₄ массалық пайызына тікелей байланысты. Сол себепті синтезделген сорбенттер рентгендік фазалық талдау әдісімен зерттелді, алынған нәтижелер 1-суретте көрсетілген.

Суреттен көрініп тұрғандай, барлық сорбенттердің құрамында литийдің орто және мета силикаттары мен кремний оксиді түзілген. Литий метасиликатының (Li₂SiO₃) пиктері 27,8° және 33,1° бұрыштарында, ал кремний оксидіне (SiO₂) сәйкес пик 30,4° бұрышында байқалды. Сорбенттердің құрамындағы негізгі фазасы – Li₄SiO₄ сәйкес келетін пиктер 21,9°, 24,3°, 26,5°, 37,5° және 50,8° бұрыштарында көрсетілген. Li:Si қатынасы 1,5:1 болғанда, сорбенттің құрамында KAlSi₃O₈ және Na(AlSi₃O₈) фазалары анықталды [50,51].



1-сурет – Li₄SiO₄ сорбентінің рентгендік дифракциялық үлгісі

Сонымен қатар, Li:Si қатынасын өзгерту сорбенттің фазалық құрамының және пайыздық мөлшерінің өзгеруіне әкелетінін көруге болады (3-кесте).

Кестеден көрініп тұрғандай, Li:Si қатынасы 1,5:1-ден 4:1-ге дейін литий гидроксидінің мөлшерін көбейткенде, сорбенттің құрамындағы литий ортосиликатының мөлшері 44-тен 90%-ға дейін артты. Сонымен қатар, синтезделген сорбенттерде көмірқышқыл газының адсорбциясы

бойынша тәжірибелер жүргізілді, алынған нәтижелер 4-кестеде көрсетілген.

Алынған нәтижелерді 4-кестеден көріп тұрғандай, SiO₂:LiOH (1:4) сорбентінде литий ортосиликатының мөлшері 90% болғанда, CO₂ үшін ең жоғары сорбциялық сыйымдылығы 33%-ға жетті.

3-кесте – Сорбенттердің жартылай сандық талдау нәтижелері

Фазалар	Li:Si =1,5:1	Li:Si =2:1	Li:Si =4:1
Құрамы, мас.%			
Li ₄ SiO ₄	44,0	83,0	90,0
SiO ₂	10,0	11,0	2,0
Li ₂ SiO ₃	9,0	3,0	6,0
SiO ₂ Cristobalite	-	2,0	3,0
Li ₂ (Si ₂ O ₅)	1,0	1,0	-
KAlSi ₃ O ₈	17,0	-	-
Na(AlSi ₃ O ₈)	19,0	-	-

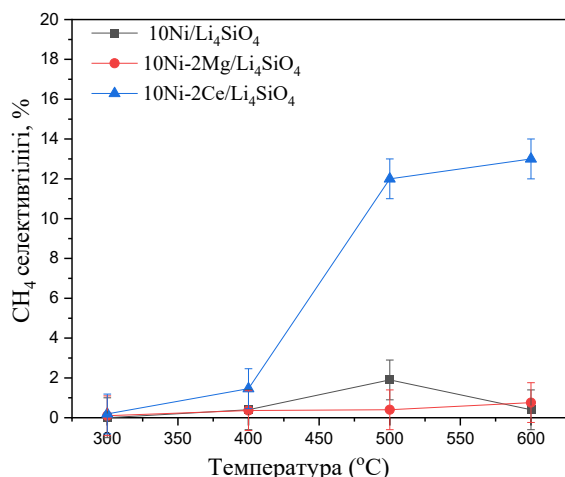
4-кесте – Синтезделген сорбенттердің көмірқышқыл газын сорбция бойынша нәтижелер

№	Үлгілер	CO ₂ -нің адсорбция температурасы, °C	Сорбциялық сыйымдылығы, %
1	SiO ₂ :LiOH (1:1,5)	300	24
2	SiO ₂ :LiOH (1:2)	300	27
3	SiO ₂ :LiOH (1:4)	300	33

Келесі кезекте, құрамында Li₄SiO₄ көп SiO₂:LiOH (1:4) сорбенті тасымалдағыш ретінде қолданылып, 10Ni/Li₄SiO₄ және модифицирленген 10Ni-2Ce/Li₄SiO₄ мен 10Ni-2Mg/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторлар дайындалды. Дайындалған катализатордың ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде каталитикалық қасиеттері зерттелді. Негізгі реакция механизмі бойынша Ni-Mg/Li₄SiO₄ катализаторларындағы процесс ассоциативті механизм арқылы карбонат және формат аралық өнімдерінің түзілуі арқылы жүреді. CO₂ Li₄SiO₄ және MgO негізгі орындарында адсорбцияланады, ал H₂ металл Ni-де диссоциацияланады. Аралық карбонат және формат қосылыстарының тізбекті гидрогенизациясы CO және CH₄ түзілуіне әкеледі. Ni-MgO интерфейсі белсендірілген сүтегінің тасымалдануында және CO₂-ның метанға айналуында маңызды рөл атқарады [52, 53].

Метанның селективтілігі бойынша Ni, Ni-Mg және Ni-Ce/Li₄SiO₄ катализаторлардың каталитикалық белсенділіктеріне температураның әсеріне байланысты нәтижелер 2-суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, бифункционалды катализаторлардың белсенділігі реакция температурасының жоғарылауымен,

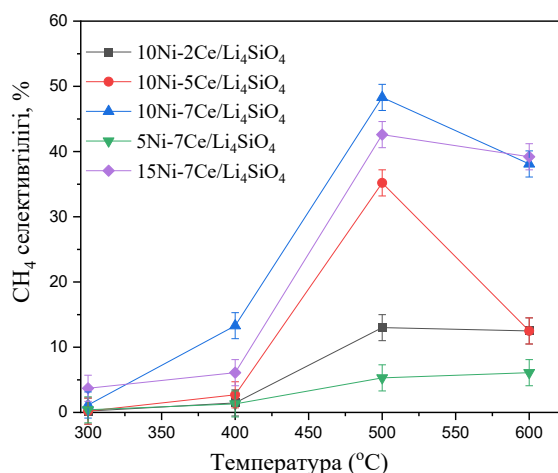
сондай-ақ никель негізіндегі бифункционалды катализаторға церий оксидін модифицирлеумен артады. Зерттелген БФК ішіндегі метанның селективтілігі бойынша $10\text{Ni}-2\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ катализаторы белсенділік көрсетті. Аталған БФК реакция температурасы 600°C болғанда, метанның селективтілігі 13 %-ға жетті.



2-сұрет – Бифункционалды катализатордың белсенділігіне ИСҰТ

Сонымен қатар, БФК құрамындағы никельдің және модификаторлардың (церий және магний) массалық құрамдарының әсері де зерттелді. Синтезделген БФК каталитикалық белсенділіктерінің нәтижелері 3-4 сұреттерде көрсетілген.

3-сұреттен БФК құрамындағы никель мен церийдің массалық үлестері өскен сайын БФК-дың каталитикалық белсенділіктері айтарлықтай артқанын көруге болады. Бифункционалды катализаторлардың каталитикалық белсенділіктері метанның селективтілігі бойынша 500°C температурада жоғары селективтілік көрсетіп, одан кейінгі температураларда төмендейді. Зерттелген БФК ішіндегі ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде реакция өнімі - метанның селективтілігі бойынша ең белсендісі $10\text{Ni}-7\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ болды. Оның белсенділігі реакция температурасы 500°C -де максимальды селективтілік – 48,3% көрсетті. Ал, ең төменгі белсенділік никель ($5\text{Ni}-7\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$) мен церийдің ($10\text{Ni}-2\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$) массалық үлестері минималды құрамдарда байқалады және метан селективтілігі бүкіл температура диапазонында аздап қана артады. $10\text{Ni}-5\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ және $15\text{Ni}-7\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ БФК, метанның селективтілігі 500°C температурада сәйкесінше 35,2 және 42,6%, содан кейін төмендеу байқалады, бұл жоғары температурада каталитикалық белсенділіктің төмендеуі карбонат фазаларының ыдырауы және бұрын ұсталған CO_2 бөлінуі салдарынан Li_4SiO_4 сорбциялық қабілетінің төмендеуіне байланысты каталитикалық белсенділік төмендейді. Сонымен қатар, температураның жоғарылауы кері су-газ

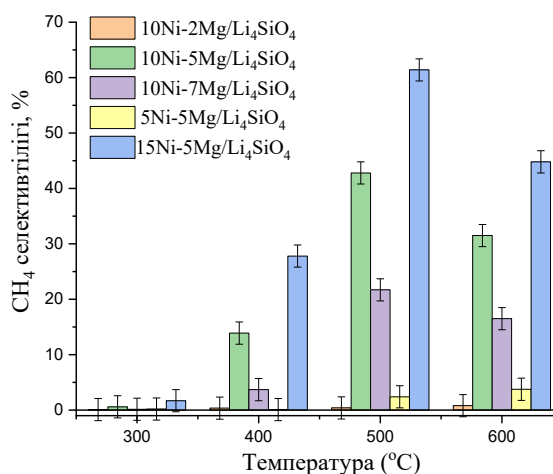


3-сұрет – Әртүрлі температурада ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде БФК белсенділігіне никель мен церий оксидінің әртүрлі құрамының әсері

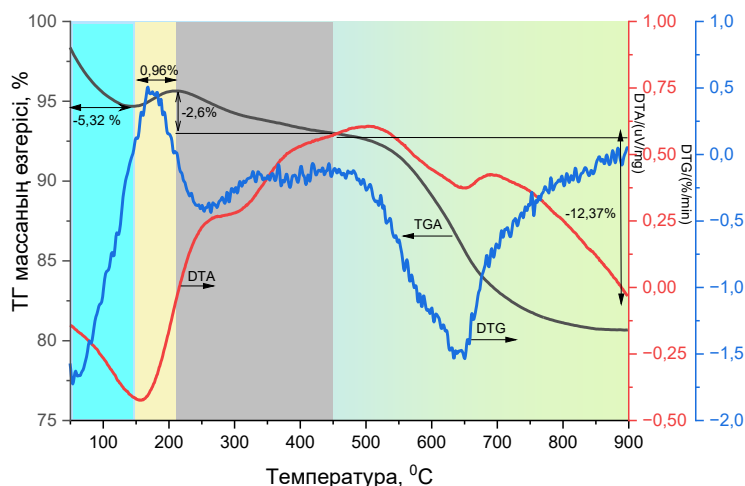
реакциясын (RWGS) күшейтеді, бұл CO түзілуінің жоғарылауына және CH_4 шығымының төмендеуіне әкеледі [26].

ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде $\text{Ni}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ бифункционалды катализаторын магниймен модифицирлегенде, $\text{Ni}-\text{Ce}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ катализаторына қарағанда, метанның селективтілігі төменгі температурада (500°C) көбейетіні анықталды. Осыған сәйкес нәтижелер 4-сұретте көрсетілген.

Сұреттен көрініп тұрғандай, $10\text{Ni}-2\text{Mg}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ және $5\text{Ni}-5\text{Mg}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ бифункционалды катализаторларында төменгі температурада ($300-400^\circ\text{C}$) реакциядан кейін метан түзілмейді. Ал, реакция температурасын $500-600^\circ\text{C}$ көтергенде $5\text{Ni}-5\text{Mg}/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ БФК метан түзіледі, алайда



4-сұрет – Әртүрлі температурада ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде БФК белсенділігіне никель мен магний оксидінің әртүрлі құрамының әсері

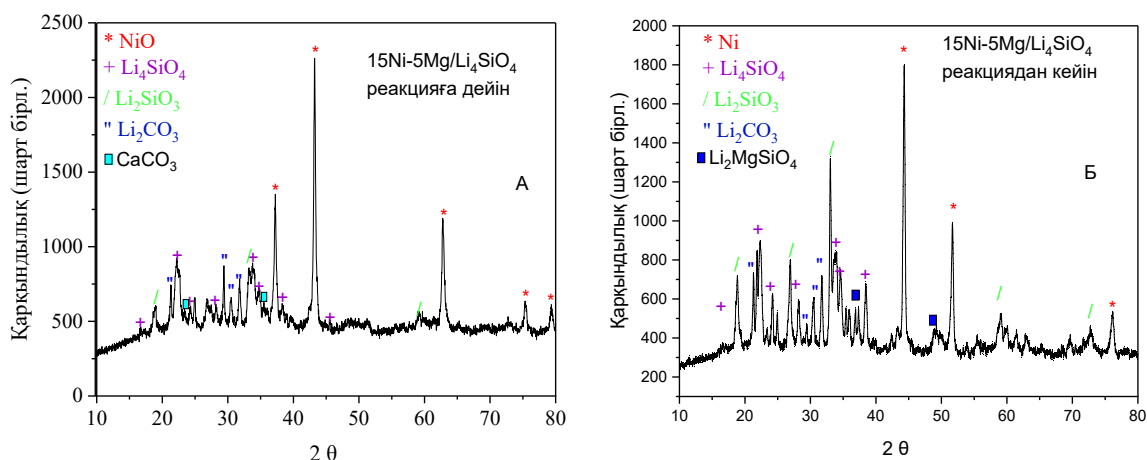


5-сурет – 15Ni–5Mg/Li₄SiO₄ катализаторының TGA-DTA анализі

10Ni–5Mg/Li₄SiO₄ карағанда белсенділігі төмен. 10Ni–5Mg/Li₄SiO₄ және 10Ni–7Mg/Li₄SiO₄ метанның селективтілігі реакция температурасы артқан сайын сызықты түрде көбейеді. ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде никель-магний негізіндегі БФК ішіндегі ең белсендісі 15Ni–5Mg/Li₄SiO₄ болып табылады. Аталған БФК-да 500°C температурада метанның максималды селективтілігі 61,4%-ға жетіп, содан кейін 44,8%-ға азайды. Бұл карбонат фазаларының ыдырауы нәтижесінде ұсталған CO₂-нің бөлініп шығуына және Li₄SiO₄ сорбентінің CO₂ ұстау қабілетінің төмендеуіне байланысты екендігі TGA-DTA нәтижелерімен дәлелденді (5-сурет). Осыған орай ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу процесінде метанның селективтілігі бойынша белсенділік көрсеткен реакциядан кейінгі 15Ni–5Mg/Li₄SiO₄ БФК TGA-DTA әдісімен зерттелді. 5-суреттен көрініп тұрғандай, 30-150°C аралығында 5,32% массаның төмендегенін көруге болады, бұл массаның бастапқы төмендеуі үлгі бетіндегі физикалық адсорбцияланған заттардың (H₂O, CO₂) бөлінуімен немесе реакцияның

аралық өнімдерінің ыдырауымен байланысты [54], 450°C-тан бастап 900°C-қа дейін катализатордың массасы жалпы есеппен 12,37%-ға төмендеді. Массаның төмендеуі негізінен реакция барысында CO₂-ні сіңіру нәтижесінде түзілген карбонаттық фазалардың (әсіресе Li₂CO₃) жоғары температурада ыдырауымен және CO₂-нің қайта бөлінуімен байланысты. Сонымен қатар, жоғары температурада катализатор бетінде адсорбцияланған аралық өнімдер мен басқа да термиялық тұрақсыз беттік қосылыстардың ыдырауы массаның азаюына ықпал етеді. Бұл нәтижелер Li₄SiO₄ негізіндегі сорбенттің жоғары температурада CO₂-ні қайта бөліп шығаратынын және оның сорбциялық қасиеттерінің температураға тәуелді екенін көрсетеді [55,56].

Сонымен қатар, БФК реакцияға дейінгі (6-сурет А) және реакциядан кейінгі (6-сурет Б) құрамының фазалық сипаттамалары РФТ және ТБД–CO₂ әдістерімен (реакцияға дейінгі) зерттелді. Алынған нәтижелер 6-7-суреттерде көрсетілген.



6-сурет – Бифункционалды катализатордың рентгендік дифракциялық үлгісі

15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ рентгенограммасында реакцияға дейін негізгі фаза ретінде NiO, ал, реакциядан кейін никельдің өзі анықталды (6-сурет Б). Сонымен қатар аз мөлшерде реакцияға дейін және зерттеу жүргізгеннен кейін де Li₄SiO₄, Li₂SiO₃, Li₂CO₃ фазалары өзгеріссіз қалғаны анықталды. РФТ талдау нәтижелері бойынша CaCO₃ фазасы бастапқы үлгінің құрамында анықталды. Реакциядан кейінгі үлгінің дифрактограммасында Li₂MgSiO₄ фазасына тән дифракциялық рефлекстердің пайда болғаны байқалды.

Рентгенограммада никель оксидінің басым болуы БФК құрамындағы никельдің жоғары мөлшерімен (15 мас.%) және 600-800°C температура аралығында жақсы кристалданған NiO түзілуіне ықпал ететін сілтілік балқыту әдісінің ерекшеліктерімен түсіндіріледі. NiO-ға тән айқын пиктер кристаллит өлшемдері шамамен 20-50 нм болатын кубтық құрылымның қалыптасқанын көрсетеді [57]. NiO пиктерінің ұлғаюы никель бөлшектерінің жоғары дисперсиясын көрсетеді (Шеррер теңдеуі бойынша 10-20 нм-ден аз). Ал, реакциядан кейін никель оксидінің металдық никельге ауысқанын спектрден көруге болады. Бұл оң фактор болып табылады, себебі катализатордың беткі қабаттарында NiO нанобөлшектері көп мөлшерде тарауына байланысты белсенді орталықтарға ие, сондықтан CO₂-ні метанға дейін гидрлеу реакциясында 15Ni–5Mg/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторы жоғары катализдік белсенділікті қамтамасыз етеді.

Литий ортосиликатының (Li₄SiO₄) болуы CO₂-ны сорбциялайтын негізгі компоненттің сәтті синтезделгенін растайды. Li₄SiO₄ рефлекстерінің кеңеюі кристаллит өлшемдерін (20-30 нм-ден төмен) көрсетеді [58]. Li₄SiO₄-тың наномөлшерлілігі оң фактор болып табылады, себебі ұсақ кристаллиттер (10-50 нм) Li⁺ иондарының диффузия жолдарының қысқаруы нәтижесінде ірі кристалдық аналогтармен (>200 нм) салыстырғанда жоғары сорбциялық белсенділік танытады [59].

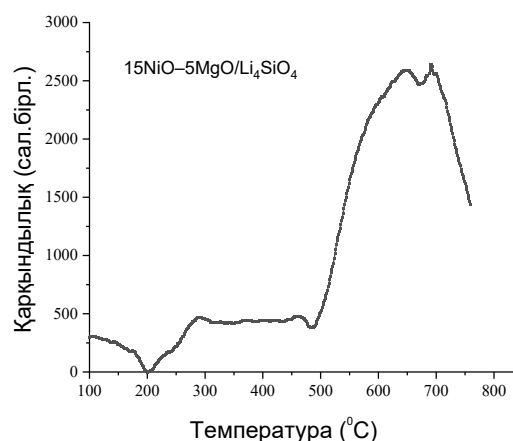
Литий метасиликатының (Li₂SiO₃) анықталуы Li₄SiO₄ + CO₂ → Li₂SiO₃ + Li₂CO₃ карбонизация реакциясының синтез сатысында ішінара жүргенін көрсетеді. Бұл құбылыс жоғары температурадағы сілтілік балқыту кезінде атмосфералық CO₂-мен әрекеттесу нәтижесінде орын алуы мүмкін. Li₂SiO₃ фазасының болуы катализатордың тиімділігін төмендетпейді, себебі ол да Li₂SiO₃ + CO₂ → SiO₂ + Li₂CO₃ реакциясы бойынша қосымша CO₂ сорбциясына қабілетті болып табылады [60]. Карбонаттық фазалардың аз мөлшері синтез және салқындату барысында сілтілік компоненттердің атмосфералық CO₂-мен әрекеттесуінен түзіледі. Li₂CO₃ ауамен жанасқан кезде Li₂O немесе LiOH аралық қосылыстарынан қалыптасады. CaCO₃ аз мөлшерде болуы бастапқы шикізаттағы қоспалармен немесе сілтілік ортадағы ионалмасу процестерімен байланысты болуы мүмкін. Құрамында 5 мас.% магний болғанына қарамастан, MgO-ның жеке рефлекстері байқалмайды. Бұл MgO-ның аморфты немесе жоғары дисперсті күйде болуымен немесе MgO-ның силикаттық матрицамен әрекеттесіп, берілген

түсіру жағдайында ажыратылмайтын магний-силикат фазаларын түзуімен түсіндіріледі [61].

БФК бетінің негіздік қасиеттерін анықтау үшін ТБД–CO₂ әдісімен зерттелді (7-сурет). Зерттеулердің нәтижесі бойынша 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторы, CO₂ десорбциясының кең температуралық аралығын көрсетеді және екі негізгі аймақпен сипатталады: шамамен 350°C-та қарқындылығы төмен пик және 650-700°C аралығындағы пиктер. Бұл әртүрлі табиғаттағы әлсіз және күшті негіздік орталықтардың бар екенін көрсетеді.

15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторының CO₂ сорбциясы мен оны гидрлеудегі жоғары белсенділігі ТБД–CO₂ нәтижелерімен тікелей расталады, себебі олар әртүрлі күшке ие негіздік орталықтардың оңтайлы таралуын көрсетеді.

Орташа негіздік орталықтардың (250-600°C) болуы CO₂-ні тиімді сорбциялау үшін аса маңызды, өйткені олар адсорбция күші мен десорбция жеңілдігі арасындағы оңтайлы тепе-теңдікті қамтамасыз етеді.



7-сурет – Бифункционалды катализатордың ТБД–CO₂ профилі

Ал жоғары температуралық аймақта (>700°C) байқалатын күшті негіздік орталықтар CO₂-нің берік байланысуына ықпал етеді, бұл оны гидрлеу катализдік реакцияларында белсендіру үшін қажет. ТБД–CO₂ профилі мен катализдік белсенділік арасындағы корреляция орташа және күшті негіздік орталықтардың қатар болуы CO₂-нің тиімді сіңіріп, сүтегі қатысында оның өнімдерге түрленуін қамтамасыз етіп, оңтайлы өнім алуға ықпалын тигізетінін дәлелдейді.

4. Қорытынды

Қорыта келе, ИСҰТ – метанға дейін гидрлеу реакциясы үшін алдымен Li:Si әртүрлі қатынаста (1,5:1; 2:1 және 4:1) сорбенттер дайындалып, олардың фазалық құрамдары мен сорбциялық қабілеттері зерттелді. РФТ-дың нәтижесі

бойынша Li:Si қатынасын 1,5:1-ден 4:1-ге дейін арттырғанда сорбенттің құрамындағы литий ортосиликатының мөлшері 44-тен 90% дейін және сәйкесінше CO₂ сіңіру бойынша сорбциялық сиымдылықтары 24-33%-ға дейін артқаны анықталды. Si:Li (1:4) құрамды сорбент тасымалдағыш ретінде пайдаланып, никель, церий немесе магний тұздарының сулы ерітінділерімен сіңіру әдісі арқылы бифункционалды катализаторлар синтезделді. Бифункционалды катализаторлардың құрамындағы никель мөлшері мен модификациялаушы қоспалардың үлесі жүйелі түрде өзгертілді. Алынған БФК CO₂-ні ұстау және оны метанға дейін гидрлеу процесінде сыналды. Зерттелген БФК ішінде ең белсендісі – 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ болды. Аталған БФК-да 500°C метанның селективтілігі 61,4%-ға жетіп, 600°C 44,8%-ға азаяды. Жоғары температурада каталитикалық белсенділіктің төмендеуі карбонат фазаларының ыдырауы екендігі ТГА–ДТА әдісімен анықталды. Сонымен қатар, температураның жоғарылауы кері су-газ реакциясын (RWGS) күшейтеді, бұл СО түзілуінің жоғарылауына және CH₄ шығымынның төмендеуіне әкеледі. Бифункционалды катализаторлардың фазалық құрамы мен негіздік қасиеті зерттеу нәтижелері бойынша, РФТ әдісі арқылы 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ БФК құрамындағы негізгі фазаның (NiO) 20-50 нм болатын кристалдық түрі және реакциядан кейін металдық никельге ауысқаны анықталды. Сонымен қатар, CO₂-ні сорбциялауға жауапты Li₄SiO₄ белсенді фазасы наноөлшемді күйде (<20-30 нм) түзілді, бұл сорбциялық белсенділіктің артуына қолайлы фактор болып табылады. ТБД–CO₂ талдау нәтижесінде 15NiO–5MgO/Li₄SiO₄ бифункционалды катализаторды сілтілік балқыту әдісімен синтездеу әртүрлі күшке ие негіздік орталықтардың оңтайлы таралуын қамтамасыз ететіні анықталды, бұл оның CO₂ сорбциясы және каталитикалық гидрлеу үдерістеріндегі жоғары белсенділігін түсіндіреді. CO₂-ні тиімді сорбциялауға жауапты орташа негіздік орталықтардың, сондай-ақ оны белсендіруге ықпал ететін күшті орталықтардың бар екенін көрсетеді. Бұл никельдің каталитикалық орталықтарымен синергетикалық әсер түзіп, көмірқышқыл газын ұстау мен түрлендірудің интеграцияланған үдерістерінде бифункционалды катализатордың жоғары өнімділігін қамтамасыз ететіні анықталды.

Алғыстар

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғарғы білім министрлігінің қаржылық қолдануымен БҒЖ BR18574084 ғылыми жобасы аясында жүзеге асырылды.

CRedit жобасы бойынша авторлардың үлесі туралы мәлімдеме

Л.К. Мылтыкбаева: жазу-бастапқы нұсқа, деректерді өңдеу, жазу-рецензиялау және редакциялау; Г.Е. Ергазиева: жазу-рецензиялау және редакциялау, жобаны басқару;

М.М. Мамбетова, Н.М. Макаева, М.М. Анисова: зерттеу, әдіснама, деректерді өңдеу. К. Досумов: тұжырымдама жасау.

Мүдделер қақтығысы туралы мәлімдеме

Авторлар мүдделер қақтығысының жоқ екенін мәлімдейді.

Әдебиеттер

- 1 Zhou Y, Ma X, Yusanjan Q, et al (2024) Chemical Engineering Journal 485:149937. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149937>
- 2 Zhu C, Kobayashi K, Loladze I, et al (2018) Sci Adv 4:eaq1012. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaq1012>
- 3 Dahlke FT, Butzin M, Nahrgang J, et al (2018) Sci Adv 4:eaas8821. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas8821>
- 4 Zhou J, Dang C, Zheng G, Cai W (2025) Separation and Purification Technology 354:129375. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129375>
- 5 Kang H, Ma J, Perathoner S, et al (2023) Chem Soc Rev 52:3627–3662. <https://doi.org/10.1039/D2CS00214K>
- 6 Papalas T, Lypiridis D, Antzaras AN, Lemonidou AA (2024) Chemical Engineering Journal 485:149866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149866>
- 7 Huang H, Liu W, Chen H, et al (2025) Fuel 394:135175. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135175>
- 8 Chen J, Xu Y, Liao P, et al (2022) Carbon Capture Science & Technology 4:100052. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100052>
- 9 Xia H, Dang C, Zhou D, Cai W (2024) Chemical Engineering Journal 489:151365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151365>
- 10 Shao B, Zhang Y, Sun Z, et al (2022) Green Chemical Engineering 3:189–198. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.11.009>
- 11 Hong WY (2022) Carbon Capture Science & Technology 3:100044. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100044>
- 12 Jin B, Wang R, Fu D, et al (2024) Carbon Capture Science & Technology 10:100169. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100169>
- 13 Dou B, Wu K, Zhang H, et al (2023) Chemical Engineering Journal 452:139703. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139703>
- 14 Marocco Stuardi F, MacPherson F, Leclaire J (2019) Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 16:71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.02.003>
- 15 Jo S, Son HD, Kim T-Y, et al (2023) Chemical Engineering Journal 469:143772. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143772>
- 16 Boukha Z, Bermejo-López A, De-La-Torre U, González-Velasco JR (2023) Applied Catalysis B: Environmental 338:122989. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122989>
- 17 Sun S, Chen Z, Xu Y, et al (2024) JACS Au 4:72–79. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00403>

- 18 Hu J, Hongmanorom P, Chen J, et al (2023) Chemical Engineering Journal 452:139460. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139460>
- 19 Shao B, Wang Z-Q, Gong X-Q, et al (2023) Nat Commun 14:996. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36646-2>
- 20 Kim SM, Abdala PM, Broda M, et al (2018) ACS Catal 8:2815–2823. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03063>
- 21 Huang P, Chu J, Fu J, et al (2023) SSRN 4393919. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4393919>
- 22 Lv Z, Du H, Xu S, et al (2024) Applied Energy 355:122242. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122242>
- 23 Shi S, Zhang Y, Pan Y, et al (2024) Chemical Engineering Journal 485:150012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150012>
- 24 Ma X, Cui H, Cheng Z, Zhou Z (2023) AIChE Journal 69:e18146. <https://doi.org/10.1002/aic.18146>
- 25 Ma X, Li X, Cui H, et al (2023) AIChE Journal 69:e17520. <https://doi.org/10.1002/aic.17520>
- 26 Zhou J, Zhang W, Dang C, Cai W (2025) Separation and Purification Technology 359:130833. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130833>
- 27 Sun Z, Shao B, Zhang Y, et al (2023) Separation and Purification Technology 307:122680. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122680>
- 28 Sun H, Zhang Y, Wang C, et al (2022) Chemical Engineering Journal 437:135394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135394>
- 29 Proaño L, Tello E, Arellano-Trevino MA, et al (2019) Applied Surface Science 479:25–30. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.281>
- 30 Sun H, Zhang Y, Guan S, et al (2020) Journal of CO₂ Utilization 38:262–272. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.02.001>
- 31 Zhang XG, Buthiyappan A, Jewaratnam J, et al (2024) Journal of Environmental Chemical Engineering 12:111799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111799>
- 32 Jo SB, Woo JH, Lee JH, et al (2020) Sustainable Energy Fuels 4:4679–4687. <https://doi.org/10.1039/D0SE00760A>
- 33 Sun H, Wang Y, Xu S, et al (2021) Fuel 286:119308. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119308>
- 34 Lv Z, Deng T, Gao C, et al (2024) Chemical Engineering Journal 489:151427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151427>
- 35 Veselovskaya JV, Lysikov AI, Netskina OV, et al (2020) Ind Eng Chem Res 59:7130–7139. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05457>
- 36 Miguel CV, Soria MA, Mendes A, Madeira LM (2017) Chemical Engineering Journal 322:590–602. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.024>
- 37 Proaño L, Arellano-Treviño MA, Farrauto RJ, et al (2020) Applied Surface Science 533:147469. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147469>
- 38 Bermejo-López A, Pereda-Ayo B, González-Marcos JA, González-Velasco JR (2019) Journal of CO₂ Utilization 34:576–587. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.011>
- 39 Cimino S, Boccia F, Lisi L (2020) Journal of CO₂ Utilization 37:195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.010>
- 40 Lv Z, Ruan J, Tu W, et al (2023) Separation and Purification Technology 309:123044. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123044>
- 41 Zhou J, Zhang W, Cai W, Dang C (2025) Separation and Purification Technology 366:132845. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132845>
- 42 Wang X, Hu D, Hao Y, et al (2023) Separation and Purification Technology 322:124295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124295>
- 43 Hu Y, Xu Q, Zou X, et al (2023) International Journal of Hydrogen Energy 48:24871–24883. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.045>
- 44 Cimino S, Cepollaro EM, Lisi L (2022) Applied Catalysis B: Environmental 317:121705. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121705>
- 45 Liu D, Chen L, Zhu X, et al (2025) Chemical Engineering Journal 511:162186. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162186>
- 46 Hu Y, Liu W, Yang Y, et al (2019) Chemical Engineering Journal 359:604–625. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.128>
- 47 Wei H, Lin M, Zhang J, et al (2025) Carbon Capture Science & Technology 14:100358. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100358>
- 48 Jin B, Wang R, Fu D, et al (2024) Carbon Capture Science & Technology 10:100169. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100169>
- 49 González A, Martínez-Cruz MA, Alcántar-Vázquez B, et al (2024) Heliyon 10:e24645. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24645>
- 50 Imbach-Gamba CF, Cornaglia LM, Faroldi BMC (2026) Journal of Environmental Chemical Engineering 14:124132. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2026.124132>
- 51 Kwon YM, Lee SC, Chae HJ, et al (2019) Renewable Energy 144:180–187. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.039>
- 52 Yergaziyeva GY, Mambetova MM, Makayeva NM, et al (2026) Inorganic Chemistry Communications 190:116910. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2026.116910>
- 53 Mambetova MM, Yergaziyeva GY, Myltykbayeva LK, et al (2026) Sci Rep. <https://doi.org/10.1038/s41598-026-55856-4>
- 54 Xin K, Boon J, Van Dijk HAJ, Van Sint Annaland M (2024) Front Chem Eng 6:1272152. <https://doi.org/10.3389/fceng.2024.1272152>
- 55 Liu J, Nara H, Yokoshima T, et al (2015) Electrochimica Acta 183:70–77. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.116>
- 56 Yasno JP, Conconi S, Visintin A, Suárez G (2021) J Anal Sci Technol 12:15. <https://doi.org/10.1186/s40543-021-00267-5>
- 57 Wang G, Luo F, Cao K, et al (2019) Energy Tech 7:1800359. <https://doi.org/10.1002/ente.201800359>
- 58 Kim M-J, Youn J-R, Kim HJ, et al (2020) International Journal of Hydrogen Energy 45:24595–24603. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.144>
- 59 Le TA, Kim J, Kang JK, Park ED (2020) Catalysis Today 348:80–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.058>
- 60 Pan Y, Gao P, Tang S, et al (2024) Chinese Journal of Chemical Engineering 75:170–180. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.07.021>
- 61 Wang Y, Li B, Xiao Y-S, Liu Z-W (2023) Processes 11:596. <https://doi.org/10.3390/pr11020596>

Авторлар туралы мәлімет:

Л.К. Мылтыкбаева — PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері (Алматы, Қазақстан, e-mail: laura.kaden@mail.ru);

Г.Е. Ергазиева — х.ғ.к., профессор, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының меңгерушісі (Алматы, Қазақстан, e-mail: ergazieva_g@mail.ru);

М.М. Мамбетова — PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері (Алматы, Қазақстан, e-mail: mambetova_manshuk@list.ru);

Н.М. Мақаева — PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері (Алматы, Қазақстан, e-mail: nursaya.1996.mk@mail.ru);

М.М. Анисова — PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері (Алматы, Қазақстан, e-mail: telbaeva.moldir@yandex.kz);

К. Досумов — х.ғ.д., профессор, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының басты ғылыми қызметкері (Алматы, Қазақстан, e-mail: dossumov50@mail.ru).