ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 952–959

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 54.057,544.47

Fe- И Cu-Zn-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК И ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 В ГИДРИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© 2023 г. Е. М. Смирнова[a,*], Н. Д. Евдокименко[b], М. В. Решетина[a], Н. Р. Демихова[a], А. Л. Кустов[b], С. Ф. Дунаев[b], В. А. Винокуров[a], А. П. Глотов[a,b]

[a] *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

[b] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия*

*****e-mail: smirnova.em94@gmail.com*

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.
После доработки 16.12.2022 г.
Принята к публикации 20.12.2022 г.

Синтезированы Fe- и Cu-Zn-содержащие катализаторы гидрирования углекислого газа на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и цеолита H-ZSM-5. Исследованы их текстурные и кислотные свойства методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, термопрограммируемым восстановлением водорода и элементным анализом. Изучено влияние температур реакции на конверсию CO_2 и распределение продуктов. Катализаторы на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита продемонстрировали селективность в образовании метанола и углеводородов C_2–C_4 88% и 16% соответственно.

Ключевые слова: галлуазит, метанол, углекислый газ, олефины, H-ZSM-5, Fe, Cu-Zn

DOI: 10.31857/S0044453723070270, **EDN:** SMHNKL

При сжигании ископаемого топлива: угля, нефти и природного газа наблюдается рост выбросов в атмосферу углекислого газа. Увеличение количества CO_2 в атмосфере приводит к росту глобального потепления и изменению климата из-за “парникового эффекта”. Данная ситуация побудила международные организации разработать стратегии, направленные на смягчение последствий изменения климата. Возможны три стратегии по снижению количества CO_2: уменьшение количества получаемого CO_2, улавливание CO_2 и его переработка [1, 2]. Первая стратегия требует повышения энергоэффективности и перехода от ископаемых видов топлива к менее углеродоемким источникам энергии, например, к возобновляемым [1]. Хранение CO_2 включает разработку новых технологий улавливания и секвестрации [3, 4]. Третья стратегия предполагает использование углекислого газа в качестве сырья с целью получения ценных продуктов с добавленной стоимостью [5].

Продукты гидрирования CO_2, такие как метанол и углеводороды являются сырьем для получения многих востребованных нефтехимических продуктов. Метанол может быть использован для получения низших олефинов и компонентов бензинов. Производство углеводородов путем гидрирования углекислого газа является комбинированным синтезом Фишера–Тропша, в котором на первой стадии CO_2 превращается в CO по реакции обратного водяного газа и далее превращается в олефины, парафины и ароматические углеводороды. В зависимости от катализаторов, а именно носителя, связующего, активного металла, промотора и условий реакций, CO_2 можно использовать для получения CO [6–10], CH_4 [11, 12], метанола [13, 15], диметилового эфира (ДМЭ) [13], легких углеводородов различного строения [16], низших олефинов [17], компонентов моторных топлив [13].

В большинстве работ по гидрированию углекислого газа до метанола исследуют катализаторы на основе меди, однако применение одной меди неэффективно из-за низкой селективности по метанолу. Для увеличения селективности по метанолу и термической стабильности катализатора чаще используются катализаторы на основе CuO-ZnO. Промотирование цинком способствует стабилизации активных центров Cu [13]. Процесс конверсии углекислого газа в метанол проводят обычно при давлении 5–10 МПа в диапазоне температур 250–300°C [13, 18]. Основным

недостатком таких систем является низкая конверсия углекислого газа.

Для получения низших олефинов $C_2^=$–$C_4^=$ и компонентов моторных топлив путем гидрирования углекислого газа в качестве носителей катализаторов используют цеолиты и силикоалюмофосфаты типа ZSM-5, SAPO-34, SAPO-5 [17–24]. ZSM-5 используют для получения низших олефинов и жидких углеводородов благодаря своей трехмерной структуре и сильным кислотным центрам. SAPO-34 с топологической структурой типа CHA активно изучается в качестве компонента носителя катализатора гидрирования углекислого газа, где основными продуктами реакции являются низшие олефины [24, 25]. Для синтеза компонентов моторных топлив из углекислого газа чаще всего используются железосодержащие катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5, промотированные щелочным металлом [26]. Так, например, катализатор Na-Fe_3O_4/HZSM-5 обеспечивает протекание обратной реакции водяного газа на активных центрах Fe_3O_4, синтез α-олефинов на активных центрах Fe_5C_2 и олигомеризацию на кислотных центрах цеолита. Селективность по компонентам бензиновой фракции среди продуктов реакции достигает 78% при конверсии CO_2 – 22% (температура 320°C, давление 3.0 МПа, мольное соотношение $H_2/CO_2 = 1$) [27]. Однако при использовании структурированных цеолитсодержащих материалов типа ZSM-5 и SAPO-34 возникают диффузионные ограничения вследствие стерических ограничений, что и приводит к быстрой дезактивации катализатора. Решением данной проблемы может стать применение в качестве компонента катализаторов переработки углекислого газа микро-мезопористых материалов. Перспективным представляется использование природных мезопористых структурированных алюмосиликатов, в частности, галлуазита. Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) представляют собой природный алюмосиликатный минерал с молекулярной формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2$). ГНТ обладают многослойной трубчатой структурой с длиной трубок 0.5–2.0 мкм, внутренним диаметром 10–30 нм и внешним диаметром 50–100 нм. Внутренняя (–Al–OH–) и внешняя (–O–Si–O) его поверхности разноименно заряжены, проявляют различные химические свойства, что открывает новые возможности для контролируемой модификации нанотрубок [28–32].

Ранее нами было показано, что катализатор H-ZSM-5-ГНТ с соотношением H-ZSM-5 : ГНТ = 3 : 1, проявляет высокую активность и стабильность в превращении диметилового эфира в олефины и углеводороды C_5–C_8 (11 и 32% соответственно при конверсии ДМЭ 80%), что может быть связано с формированием микро-мезопористой структуры за счет введения галлуазита [29]. Данный катализатор также продемонстрировал высокую селективность по вышеуказанным продуктам при конверсии метанола 30% и 25% соответственно, конверсия метанола равна 78%, при температуре 460°C, ОСПС 1 $ч^{-1}$, давлении 0.1 МПа [31].

Целью данной работы является синтез Fe- и Cu-Zn-содержащих катализаторов, на основе микро-мезопористого носителя, содержащего цеолит ZSM-5 и алюмосиликатные нанотрубки галлуазита, для реакции гидрирования углекислого газа с получением ценных продуктов с добавленной стоимостью, а именно, углеводородов C_2–C_4 и метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H-ZSM-5/ГНТ

Реагенты. H-ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 37$) (Zeolyst, Великобритания), галлуазит (Sigma–Aldrich), азотная кислота (65%, ЭКОС-1), полиэтиленгликоль (Mr 3000, Fluka Analytical).

Методика синтеза. Носитель H-ZSM-5/ГНТ готовили по ранее описанной методике [29, 31]. Для его приготовления механически перемешивали цеолит H-ZSM-5 и галлуазит, затем добавляли в полученную смесь пептизирующий раствор (1M водный раствор азотной кислоты, содержащий 2.5 мас. % полиэтиленгликоля). Расчетное содержание галлуазита на сухую массу образца составило 33 мас. %. После смешения компонентов массу экструдировали через фильеру диаметром 1 мм, сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем при 60, 80, 110 и 140°C по 2 ч и прокаливали при 550°C в течение 3 ч. Далее носитель измельчали и отбирали фракцию 0.2–0.5 мм.

Приготовление железосодержащего катализатора на основе H-ZSM-5/ГНТ

Нанесение железа осуществляли в одну стадию методом пропитки по влагоемкости. В качестве источника железа использовали $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Количество соли рассчитывали исходя из того, чтобы содержание железа в катализаторе составляло 5 мас. %. Пропиточный раствор готовили путем растворения соли $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в этиловом спирте, после чего раствор добавляли к носителю и перемешивали в течение 1 часа и выдерживали в закрытой парафином чашке Петри в течение 24 ч при комнатной температуре, затем сушили при 100°C 24 ч и прокаливали при 500°C в течение 4 ч в токе воздуха.

Приготовление биметаллического Cu-Zn катализатора на основе H-ZSM-5/ГНТ

Нанесение меди и цинка осуществляли в одну стадию методом пропитки по влагоемкости. В качестве источника меди и цинка использовали $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ и $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, соответственно. Количество соли рассчитывали исходя из того, чтобы содержание меди в катализаторе составило 3 мас. %, и столько цинка, чтобы мольное соотношение Cu : Zn = 2 : 1 (~1.5% мас. Zn). Пропиточный раствор готовили путем смешения двух солей ($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ и $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$), растворенных в этиловом спирте, затем его добавляли к носителю и далее перемешивали в течение 1 ч. Оставили на ночь при комнатной температуре, сушили ступенчатым нагревом: 1 ч при 65°C, 2 ч при 85°C, 2 ч при 120°C и 3 ч при 160°C. Прокаливали при 450°C в течение 4 ч в токе воздуха.

Физико-химические исследования

Удельную площадь поверхности, объем и диаметр пор определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, которую проводили на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics, США). Объем и площадь поверхности микропор рассчитывали по методу t-plot.

Термопрограммируемое восстановление катализаторов водородом проводили на приборе Micromeritics AutoChem 2950 HP. Предварительно образец выдерживали в токе водорода 7%H_2 + Ar, с расходом 20 мл/мин до стабилизации базовой линии, затем температуру повышали со скоростью нагрева 10°C/мин до 700°C с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности.

Количественное содержание металлов в катализаторе определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (Thermo Fisher Scientific ARL Quant'X) в вакууме. Обработку результатов производили с помощью бесстандартного метода UniQuant.

Структуру и морфологию поверхности полученных образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения 50–1 500 000 раз и разрешением изображения 0.19 нм при 200 кВ. Для подготовки образцов к микроскопии дисперсию исследуемого материала в этаноле объемом 0.1 мл наносили на медную сетку с формварофой подложкой и сушили при комнатной температуре.

Каталитические эксперименты

Катализатор Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ исследовали в реакции гидрирования CO_2 при давлении 5 МПа и диапазоне температур от 210 до 320°C на установке, оснащенной реактором проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В эксперименте использовали фракцию катализатора 0.25–0.5 мм. Загрузка катализатора составляла 150 мг. Катализатор смешивали с кварцем той же фракции, что и катализатор, доводя до объёма 1.4 мл. Соотношение потоков $H_2 : CO_2$ составило 3 : 1. Суммарный объемный расход исходных газов ($H_2 + CO_2$) составлял 80 мл/мин. Перед проведением реакции катализатор прокаливали в токе водорода со скоростью 50 мл/мин при температуре 450°C в течение 4 ч.

Исследование активности катализатора Fe/H-ZSM-5/ГНТ в реакции гидрирования углекислого газа проводили при давлении 2 МПа и диапазоне температур от 230°C–360°C на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В эксперименте использовали фракцию катализатора 0.25–0.5 мм. Навеску образца 150 мг смешивали с 300 мг кварцевого песка и загружали в реактор. Перед проведением реакции катализатор выдерживали в токе водорода 50 мл/мин при температуре 500°C в течение 8 ч. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры, увеличивали давление до 2 МПа, устанавливали подачу реакционной смеси 18 мл/мин (объемное соотношение потоков $H_2 : CO_2$ составило 2 : 1).

On line-анализ продуктов реакций осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000, снабженного детекторами по теплопроводности для определения газов CO_2, CO, H_2 и пламенно-ионизационным детектором для определения углеводородов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции азота носителя H-ZSM-5/ГНТ и катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ представлены на рис. 1. Все образцы обладают микро-мезопористой структурой, поскольку на изотермах адсорбции азота имеется как участок резкого роста адсорбции при малых относительных давлениях, характерный для микропористых материалов, так и петля гистерезиса в области относительных давлений 0.4–1.0, характерная для мезопор. Удельная площадь поверхности и объем пор уменьшаются при нанесении металлов. Согласно данным элементного анализа, фактическое содержание металлов близки к расчетным значениям (табл. 1).

На рис. 2 представлены ТПВ-H_2 профили для катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ. На профиле восстановления железосодержащего катализатора наблюдаются пики, соответствующие восстановлению железа, которые можно разделить на три: первый пик при 375°C соответствует восстановлению Fe_2O_3 до смешанного оксида Fe_3O_4, при 503°C Fe_3O_4 в FeO, при 645°C – восстановлению FeO → Fe [33]. На

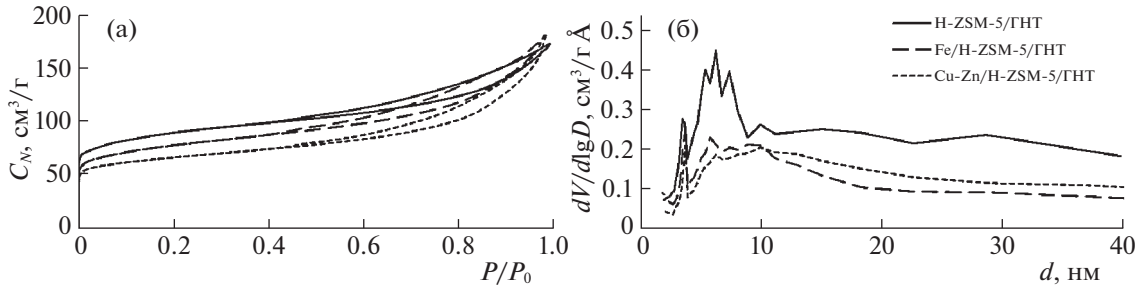


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и диаграммы распределения пор по размерам для образцов: H-ZSM-5/ГНТ, Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ (б); C_N – количество адсорбированного азота, P/P_0 – относительное давление, d – диаметр пор.

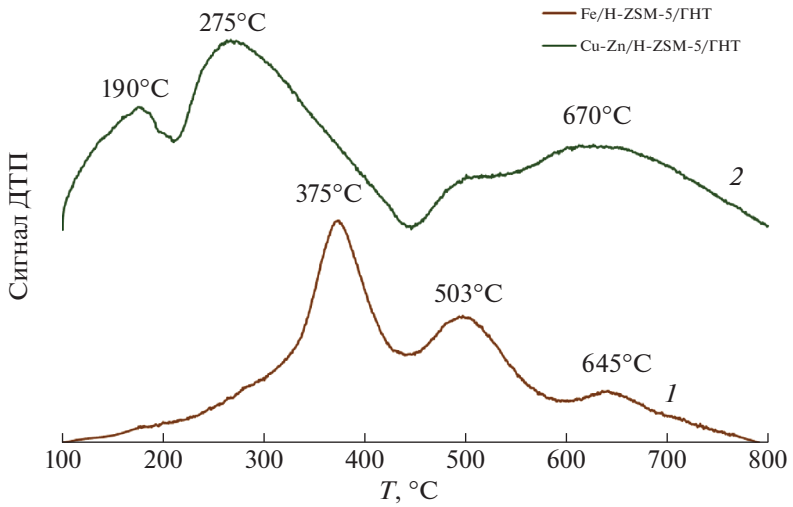


Рис. 2. ТПВ-H_2 – профили для катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ (*1*), Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ (*2*).

профиле восстановления катализатора Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ пик поглощения водорода при температуре 190°C относится к восстановлению CuO до до Cu_2O, пик поглощения водорода при более высокой температуре относится к восстановлению Cu_2O до Cu [34, 35]. Широкий пик в области от 450 до 800°C с максимумом при 670°C относится к восстановлению оксида цинка [36].

По данным просвечивающей электронной микроскопии на снимках отчетливо видны наночастицы металлов, которые равномерно распределены по поверхности катализатора. Следует отметить, что большая часть наночастиц локализована на кристаллах цеолита, что может быть связано с его большей, по сравнению с ГНТ, кислотностью. На снимках отчетливо видны фазы цеолита типа ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита (рис. 3).

На рис. 4 показана селективность образования продуктов реакции и конверсия CO_2 в зависимо-

Таблица 1. Текстурные характеристики носителя H-ZSM-5/ГНТ и катализаторов на его основе Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ и содержание металлов в образцах, определенное методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Образец	Текстурные характеристики				Содержание металла, мас. %		
	$S_{БЭТ}$, м^2/г	$S_{микро}$, м^2/г	$V_{микро}$, см^3/г	$V_{мезо}$, см^3/г	Fe	Cu	Zn
H-ZSM-5/ГНТ	277	128	0.07	0.12	–	–	–
Fe/H-ZSM-5/ГНТ	246	106	0.06	0.19	4.93	–	–
Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ	207	106	0.06	0.19	–	3.01	1.47

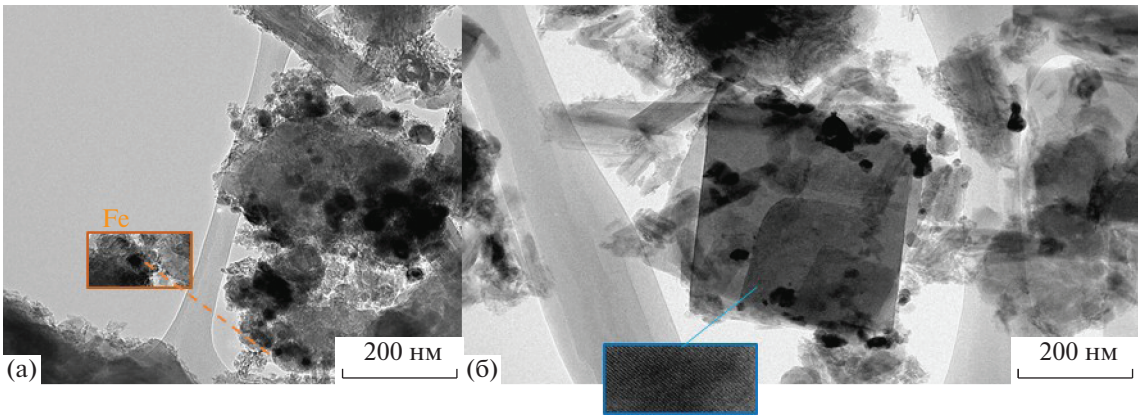


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ-образцов катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ (а), Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ (б).

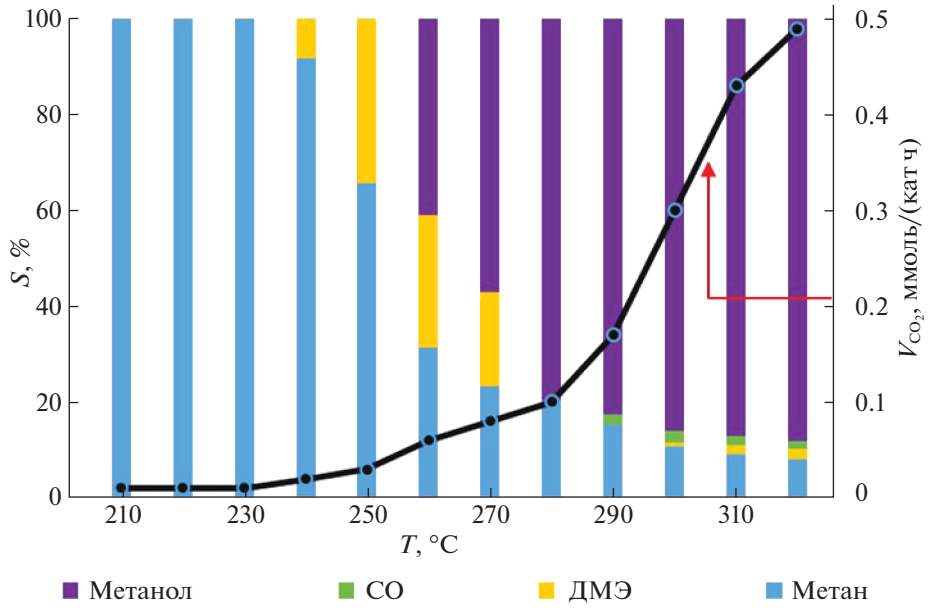


Рис. 4. Селективность образования продуктов реакции (S) и скорость превращения CO_2 (v_{CO_2}) в зависимости от температуры на катализаторе Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ при $P = 5$ МПа, мольное соотношение $CO_2 : H_2 = 1 : 3$.

сти от температуры на катализаторе Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ. Отчетливо видно, что при гидрировании CO_2 кроме образования метанола, наблюдаются побочные продукты, такие как монооксид углерода, метан и ДМЭ.

Независимо от используемого катализатора, высокая селективность по метанолу достигается при низкой конверсии CO_2 (табл. 2). Как известно, процесс гидрирования CO_2 протекает по двум конкурирующим реакциям: синтез метанола и обратной реакции водяного газа:

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O,$$
$$\Delta H_{298\,K} = -49.5 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O,$$
$$\Delta H_{298\,K} = 41.2 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Очевидно, что при повышении температуры, эндотермическая реакция RWGS становится более предпочтительной.

Согласно данным табл. 2 видно, что синтезированный катализатор с добавлением галлуазита обеспечивает селективность по метанолу 88% при температуре 320°C. Стоит отметить, что в работе [37] катализатор на основе оксида алюминия Cu–ZnO–Al_2O_3 продемонстрировал селективность по метанолу ниже (55%) при конверсии сырья 14% и давлении процесса 5 МПа. Согласно данным литературы [36, 38, 39], катализатор на основе микропористого цеолита типа H-ZSM-5 и мезопо-

Таблица 2. Селективность образования метанола в реакции гидрирования CO_2 на различных катализаторах

Образец	T, °C	P, МПа	α_{CO_2}, %	S_{CH_3OH}, %	Ссылка
Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ	320	5	0.15	88	Эта работа
Cu–ZnO/H-ZSM-5 (Cu : Zn = 2.7 мас. %)	250	2.25	15.5	64.4	[36]
	250	2.25	20.4	58.9	
Cu/ZnOx@Na–ZSM-5 (Cu/ZnOx = 2.23 мас. %)	250	3	1	100	[38]
	250	3	12	10	
Cu/ZnOx@Na–ZSM-5 (Cu/ZnOx = 1.38 мас. %)	200	3	1	100	[38]
	300	3	11	18	
Cu–ZnO–Al_2O_3	170	5	14.3	54.8	[37]
Cu–ZnO–Al_2O_3	260	36	65.8	77.3	[41]
Cu/ZnO/Al_2O_3	230	3	18.3	43	[39]

Обозначения: S – селективность, α – конверсия.

ристых алюмосиликатных нанотрубок галлуазита демонстрирует высокую селективность по метанолу, на что, предположительно, влияет микро-мезопористая структура катализатора. Стоит отметить, что при повышении давления конверсия сырья и селективность по метанолу увеличивается [40, 41].

График зависимости селективности по продуктам и конверсии CO_2 от температуры в реакции гидрирования углекислого газа до углеводородов на катализаторе Fe/H-ZSM-5/ГНТ представлен на рис. 5. Конверсия углекислого газа зависит от температуры и достигает 16% при 360°C. В продуктах реакции присутствуют CO, метан, углеводороды C_2–C_4. В исследованном диапазоне температур селективность по CO снижается с ростом температуры: от 77% при 240 до 51% при 360°C и увеличивается по углеводородам C_2–C_4, достигая максимального значения при 360°C – 16%.

При гидрировании CO_2 с использованием микропористого катализатора Fe/H–ZSM-5 селективность по C_2–C_4 – 8.1% при конверсии CO_2 – 6.8% [42], на синтезированном микро-мезопористом катализаторе Fe/H–ZSM-5/ГНТ селективность по углеводородам C_2–C_4 достигла 16% (табл. 3) при конверсии сырья 16%, на что, предположительно, влияет введение мезопористого компонента.

Таким образом, синтезированы микро-мезопористые Fe- и Cu-Zn-содержащие катализаторы на основе цеолита типа H–ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита Fe/H-ZSM-5/ГНТ

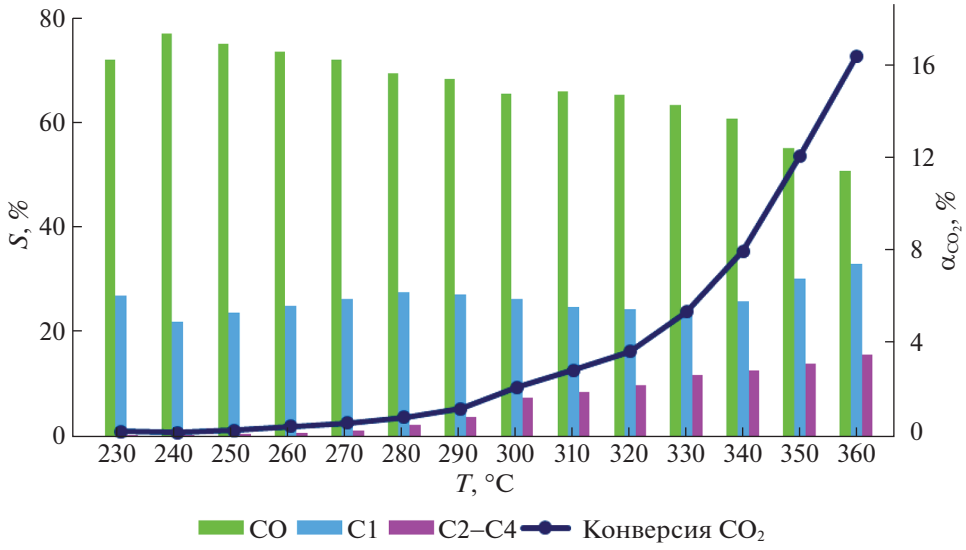


Рис. 5. Селективность образования продуктов реакции (S) и конверсия CO_2 (α_{CO_2}) в зависимости от температуры на катализаторе Fe/H-ZSM-5/ГНТ при P = 2 МПа, мольное соотношение $CO_2 : H_2 = 1 : 2$.

Таблица 3. Селективность образования углеводородов C_2–C_4 в реакции гидрирования CO_2 на различных катализаторах

Образец	*T*, °C	*P*, МПа	α_{CO_2}, %	*S*, %	Ссылка
Fe/H-ZSM-5/ГНТ	360	2	16	16 (C_2–C_4)	Эта работа
Fe/Al_2O_3	290	1.4	18.2	34.9 (C_2–C_5^+)	[43]
Co/ZSM-5	200	0.1	45	13.7 (C_2–C_4)	[44]
Fe/H–ZSM-5	350	2	6.8	8.1 (C_2–C_4)	[42]
Fe/Na–ZSM-5	350	2	5.9	3.1(C_2–C_4)	

и Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ, изучены их текстурные и структурные характеристики. Проведены каталитические исследования гидрирования углекислого газа. Показано, что введение мезопористого компонента в состав катализатора способствует увеличению селективности по целевому продукту. Таким образом, катализаторы гидрирования углекислого газа Fe/H-ZSM-5/ГНТ и Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ являются перспективным для получения олефинов C_2–C_4 и метанола.

Исследование выполнено за счет госбюджетной темы “Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов” (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9) в части, связанной с каталитическими исследованиями.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang H., Xu Z., Fan M. et al.* // J. of Environmental Sciences. 2008. V. 20. № 1. P. 14–27.
2. *Mikkelsen M., Jørgensen M., Krebs F.C.* // Energy and Environmental Science. 2010. V. 3. № 1. P. 43–81.
3. *Férey G., Serre C., Devic T. et al.* // Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. № 2. P. 550–562. https://doi.org/10.1039/c0cs00040j
4. *Hunt A.J., Sin E.H.K., Marriott R., Clark J.H.* // ChemSusChem. 2010. V. 3. № 3. P. 306–322.
5. *Centi G., Perathoner S.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. V. 153. P. 1–8.
6. *Sai Prasad P.S., Bae J.W., Jun K.W., Lee K.W.* // Catalysis Surveys from Asia. 2008. V. 12. № 3. P. 170–183.
7. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // Functional Materials Letters. 2020. V. 13. № 4. P. 2040004.
8. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Kustov A.L. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 10. P. 2883.
9. *Kovalskii A.M., Volkov I.N., Evdokimenko N.D. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 303. P. 120891.
10. *Konopatsky A.S., Firestein K.L., Evdokimenko N.D. et al.* // J. of Catalysis. 2021. V. 402. P. 130.
11. *Frontera P., Macario A., Malara A. et al.* // Functional Materials Letters. 2018. V. 11. № 5. P. 1850061.
12. *Evdokimenko N., Yermekova Z., Roslyakov S. et al.* // Materials. 2022. V. 15. № 15. P. 5129.
13. *Ye R.P., Ding J., Gong W. et al.* // Nature Communications. 2019. V. 10. № 1. P. 1–15.
14. *Wang G., Mao D., Guo X., Yu J.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 8. P. 4197–4207.
15. *Tursunov O., Kustov L., Kustov A.* // Oil and Gas Science and Technology. 2017. V. 72. № 5. P. 30.
16. *Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 3. P. 1065.
17. *Li Z., Qu Y., Wang J. et al.* // Joule. 2019. V. 3. № 2. P. 570.
18. *Rafiee A., Khalilpour K.R., Milani D. et al.* // J. of Environmental Chemical Engineering. 2018. V. 6. № 5. P. 5771.
19. *Ni Y., Chen Z., Fu Y. et al.* // Nature Communications. 2018. V. 9. № 1. P. 1.
20. *Wang Y., Tan L., Tan M. et al.* // ACS Catalysis. 2019. V. 9. № 2. P. 895.
21. *Li Z., Wang J., Qu Y. et al.* // Ibid. 2017. V. 7. № 12. P. 8544.
22. *Gao P., Li S., Bu X. et al.* // Nature Chemistry. 2017. V. 9. № 10. P. 1019.
23. *Wang J., Zhang A., Jiang X. et al.* // J.of CO2 Utilization. 2018. V. 27. № 2. V. 81.
24. *Liu X., Wang M., Zhou C.* // Chemical Communications. 2017. V. 54. № 2. P. 140.
25. *Gao P., Dang S., Li S. et al.* // ACS Catalysis. 2018. V. 8. № 1. P. 57.
26. *Wang J., You Z., Zhang Q. et al.* // Catalysis today. 2013. V. 215. P. 18.
27. *Wei J., Ge Q., Yao R. et al.* // Nature communications. 2017. V. 8. № 1. P. 1.
28. *Rubtsova M., Smirnova E., Boev S. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 330. № 8. P. 111622.
29. *Afokin M.I., Smirnova E.M., Starozhitskaya A.V. et al.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. V. 55. № 6. P. 682.
30. *Demikhova N.R., Boev S.S., Reshetina M.V. et al.* // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 10. P. 1085.
31. *Smirnova E.M., Melnikov D.P., Demikhova N.R. et al.* // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 773.
32. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A. et al.* // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. № 16. P. 9240.
33. *Mosallanejad S., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 5. P. 5362.
34. *Zhu N., Lian Z., Zhang Y. et al.* // Applied Surface Science. 2019. V. 483. P. 536.

35. *Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B. et al.* // J. of King Saud University-Engineering Sciences. 2021. V. 33. № 8. P. 531.

36. *Ayodele O.B., Tasfy S.F.H., Zabidi N.A.M. et al.* // J. of CO2 Utilization. 2017. V. 17. P. 273.

37. *Liu Y., Zhang Y., Wang T., Tsubaki N.* // Chemistry Letters. 2007. V. 36. № 9. P. 1182.

38. *Cui W.-G., Li Y.-T., Yu L. et al.* // ACS applied materials & interfaces. 2021. V. 13. № 16. P. 18693.

39. *Li C., Yuan X., Fujimoto K.* // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 469. P. 306.

40. *Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. et al.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 12. P. 2422.

41. *Bansode A., Urakawa A.* // J. of Catalysis. 2014. V. 309. P. 66.

42. *Liu R., Ma Z., Sears J.D. et al.* // J. of CO2 Utilization. 2020. V. 41. P. 101290.

43. *Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 373. № 1–2. P. 112.

44. *Lan L., Wang A., Wang Y.* // Catalysis Communications. 2019. V. 130. P. 105761.