УДК 542.9:546.72:661.94:665.6; https://doi.org/10.37878/2708-0080/2026-3.16
https://orcid.org/0000-0001-7773-6057
https://orcid.org/0000-0002-9664-442x
https://orcid.org/0000-0003-4721-9758
https://orcid.org/0009-0004-9790-1004
https://orcid.org/0000-0001-8216-3206

ТЕМІР НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА CO_2-НІҢ МҰНАЙХИМИЯЛЫҚ ӨНІМДЕРГЕ ГИДРЛЕНУІ

Б.Т. ДОСУМОВА,
химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор,
dossumova63@mail.ru

Т.В. ШАКИЕВА,
химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор,
Shakievatatyana@mail.ru

Л.Р. САСЫКОВА,
химия ғылымдарының кандидаты, профессор,
larissa.rav@mail.ru

А.Т. ҚОНЫСБАЕВ,
бакалавр, студент,
aza.konysbaev@gmail.com

У.Н. ДЖАТКАМБАЕВА, докторант, *ulzhan.dzhatkambaeva@mail.ru*

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
Қазақстан Республикасы, 050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.

Мұнай-газ өндіру объектілерінде, газ өңдеу зауыттарында көп мөлшерде түзілетін көмірқышқыл газын (CO_2) жоғары қосымша құны бар көмірсутектерге каталитикалық айналдыру төменкөміртекті мұнайхимия технологияларын дамыту үшін перспективті бағыт болып табылады. Әсіресе CO_2-ні олефиндерге, спирттерге және басқа C_2+ өнімдерге гидрлейтін темір негізіндегі катализаторлар мұнай-химия процестеріне арналған шикізат алу тұрғысынан ерекше қызығушылық тудырады.

Бұл шолуда CO_2 гидрлеу жағдайында темірқұрамды катализаторлардың құрылымдық эволюциясына арналған заманауи зерттеулер жүйеленген. Катализатор құрамы, промоторлар, текстуралық сипаттамалар, активтеу әдістері және реакция шарттарының белсенді фазалардың түзілуіне, Fe оксидтерінің карбидтену дәрежесіне және C_2+ өнімдерінің селективтілігіне әсері талданған. Сонымен қатар Fe оксидтері мен темір карбидтері арасындағы фазалық түрленулердің механизмдері және олардың олефиндер мен оттекті қосылыстар түзілуіндегі рөлі қарастырылған.

Талдау нәтижелері темір негізіндегі катализаторлардың құрылымы мен өнім селективтілігі арасындағы өзара байланысты нақтылауға мүмкіндік береді. Алынған қорытындылар CO_2-ні мұнай- және газ-химия салалары үшін құнды шикізатқа айналдыруға арналған тиімді катализаторларды жобалау және процестерді оңтайландыру үшін практикалық негіз бола алады.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: *CO_2 гидрлеу, темір катализаторлары, C_2+ мұнайхимиялық өнімдер, селективтілік, катализатор құрылымы.*

ГИДРИРОВАНИЕ CO_2 В НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Б.Т. ДОСУМОВА, кандидат химических наук, ассоцированный профессор, *dossumova63@mail.ru*
Т.В. ШАКИЕВА, кандидат химических наук, ассоцированный профессор, *Shakievatatyana@mail.ru*
Л.Р. САСЫКОВА, кандидат химических наук, профессор, *Larissa.rav@mail.ru*
А.Т. ҚОНЫСБАЕВ, бакалавр, студент, *aza.konysbaev@gmail.com*
У.Н. ДЖАТКАМБАЕВА, докторант, *ulzhan.dzhatkambaeva@mail.ru*

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ
Республика Казахстан, 050040, г. Алматы, пр. Аль-Фараби, 71.

Каталитическое превращение образующегося в значительных объёмах на объектах нефтегазодобычи и газоперерабатывающих заводах диоксида углерода (CO_2) в углеводороды с высокой добавленной стоимостью является перспективным направлением развития низкоуглеродных нефтехимических технологий. Особый интерес представляют железосодержащие катализаторы, способные гидрировать CO2 в олефины, спирты и другие продукты C_2+, которые могут использоваться в качестве сырья для нефтехимических процессов.

В данной статье систематизированы современные исследования, посвящённые структурной эволюции железосодержащих катализаторов в условиях гидрирования CO_2. Проанализировано влияние состава катализатора, промоторов, текстурных характеристик, методов активации и условий реакции на формирование активных фаз, степень карбонизации оксидов железа и селективность образования продуктов C_2+. Кроме того, рассмотрены механизмы фазовых превращений между оксидами железа и карбидами железа, а также их роль в образовании олефинов и кислородсодержащих соединений.

Результаты анализа позволяют уточнить взаимосвязь между структурой железосодержащих катализаторов и селективностью образования продуктов. Полученные выводы могут служить практической основой для разработки эффективных катализаторов и оптимизации процессов превращения CO_2 в ценное сырьё для нефтегазохимической промышленности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *гидрирование CO_2, железные катализаторы, C_2+ нефтехимические продукты, селективность, структура катализатора.*

HYDROGENATION OF CO_2 TO PETROCHEMICAL PRODUCTS USING IRON-CONTAINING CATALYSTS

B.T. DOSSUMOVA, Candidate of chemical sciences, associate professor, *dossumova63@mail.ru*
T.V. SHAKIYEVA, Candidate of chemical sciences, associate professor, *Shakievatatyana@mail.ru*
L.R. SASSYKOVA, Candidate of chemical sciences, professor, *Larissa.rav@mail.ru*
A.T. KONYSBAYEV, bachelor, student, *aza.konysbaev@gmail.com*
U.N. DZHATKAMBAEVA, Doctoral student, *ulzhan.dzhatkambaeva@mail.ru*

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY
Republic of Kazakhstan, 050040, Almaty, 71, Al-Farabi Ave

The catalytic conversion of carbon dioxide (CO_2), generated in large quantities at oil and gas production facilities and gas processing plants, into high-value hydrocarbons is regarded as a promising pathway for the development of low-carbon petrochemical technologies. Particular attention has been devoted to iron-based catalysts capable of hydrogenating CO_2 into olefins, alcohols, and other C_2+ products that can serve as valuable feedstocks for petrochemical applications.

This review summarizes recent advances in the understanding of the structural evolution of iron-based catalysts under CO_2 hydrogenation conditions. The effects of catalyst composition, promoters, textural characteristics, activation procedures, and reaction conditions on the formation of active phases, the carburization of iron oxides, and the selectivity toward C_2+ products are systematically analyzed. In addition, the mechanisms of phase transformations between iron oxides and iron carbides, as well as their roles in the formation of olefins and oxygenated compounds, are discussed.

The analysis provides deeper insight into the relationship between the structure of iron-based catalysts and product selectivity. The findings may serve as a practical foundation for the development of efficient catalysts and the optimization of CO_2 conversion processes aimed at producing valuable feedstocks for the petrochemical and gas-processing industries.

KEYWORDS: *CO_2 hydrogenation, iron catalysts, C_2+ petrochemical products, selectivity, catalyst structure.*

Кіріспе. Көмірсутекті шикізаттарды өндіру, дайындау және өңдеу барысында түзілетін көмірқышқыл газының (CO_2) шығарындылары көлемінің тұрақты түрде артуы оны каталитикалық жолмен құнды химиялық өнімдерге айналдыру технологияларына деген қызығушылықты күшейтуде [1,2]. Мұнай-газ саласында CO_2 тек парниктік газ ретінде ғана емес, сонымен қатар отындар мен мұнайхимиялық шикізат өндіруге арналған баламалы көміртек көзі ретінде қарастырылады. Осыған байланысты төменкөміртекті сутегіні пайдалана отырып CO_2 гидрлеу жоғары қосылған құны бар көмірсутектер мен оттекті қосылыстар алудың перспективті тәсілі болып табылады.

CO_2-ні гидрлеу арқылы C_1 өнімдерін (CO, CH_4, метанол) алу саласында айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізілгенімен, C_{2+} көмірсутектер мен спирттердің селективті синтезі әлі де күрделі мәселе болып отыр. Мұндай өнімдер олефиндер, изопарафиндер және спирттер синтезіне арналған маңызды мұнайхимиялық шикізат болып табылады. Механизмінің ерекшеліктері тұрғысынан бұл процесс Фишер-Тропш синтезіне (FTS) жақын, алайда CO_2 тек реагент қана емес, сонымен қатар катализатордың белсенді фазалары үшін күшті тотықтырғыш ретінде де әрекет етеді.

CO_2-ні гидрлеуде Fe негізіндегі катализаторлар ерекше қызығушылық тудырады, себебі олар көміртек тізбегінің өсуіне және C_2–C_4 көмірсутектері мен C_{2+} спирттердің түзілуіне жоғары бейімділік көрсетеді, бұл мұнайхимия саласының шикізат базасын кеңейту үшін перспективалы мүмкіндік болып табылады. Сонымен қатар темір катализаторлары салыстырмалы түрде қолжетімді және өнеркәсіптік қолдануға бейім [3].

Белсенді фазалардың табиғатын және олардың каталитикалық қасиеттермен байланысын анықтау үшін in situ және operando зерттеу әдістері ерекше маңызды. Мұндай тәсілдер катализаторлардың құрылымдық эволюциясын нақты реакциялық ортада бақылауға мүмкіндік береді және тиімді CO_2-конверсия катализаторларын жобалау үшін ғылыми негіз қалыптастырады. Әдебиетте CO_2 және COx гидрлеуіне арналған көптеген шолу жұмыстары бар болғанымен, CO_2–FTS жағдайындағы теміркұрамды катализаторлардың құрылымдық трансформациялары мен олардың C_{2+} өнімдерінің селективтілігіне әсерін жүйелі түрде қарастыратын еңбектер шектеулі.

Осы шолуда CO_2 гидрлеуге арналған Fe-құрамды катализаторлардың құрылымдық эволюциясына қатысты заманауи зерттеулер жинақталып, катализатор құрамы, промоторлар, тасымалдағыштар, бөлшек өлшемі және реакция шарттарының белсенді фазалардың түзілуіне, тұрақтылығына және C_{2+} мұнайхимиялық өнімдерінің селективтілігіне әсері талданады. Сонымен қатар Fe-катализаторлардың трансформация механизмдерін тереңірек түсінуге және CO_2-ні өнеркәсіптік өңдеуге арналған тиімді катализаторларды рационалды жобалау қағидаттарын айқындауға ерекше назар аударылады.

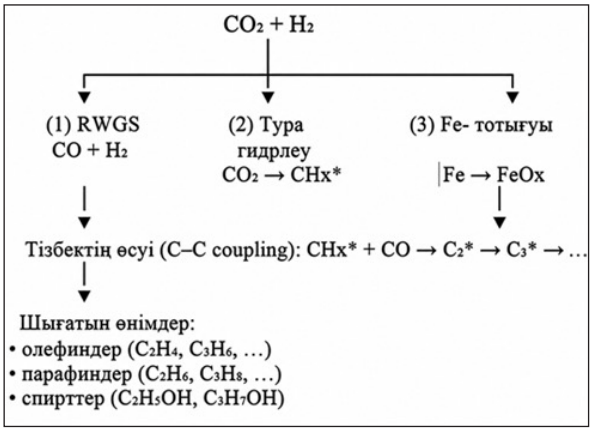
Зерттеу материалдары мен әдістері

Бұл шолу жұмысында CO_2 гидрлеуге арналған Fe-негізіндегі катализаторларға қатысты соңғы ғылыми әдебиеттер талданды. Халықаралық рецензияланатын мақалалар мен шолу еңбектері негізінде катализаторлардың құрылымы, белсенді фазалары, промоторлар мен тасымалдағыштардың әсері, карбидтік фазалардың түзілуі және C_{2+} өнімдерінің селективтілігі қарастырылды. Сонымен қатар CO_2 гидрлеу механизмі, катализаторлардың құрылымдық эволюциясы мен тұрақтылығы зерттелді. XRD, TEM, SEM, XPS, Mössbauer спектроскопия сияқты физика-химиялық сипаттау әдістерінің нәтижелері салыстырмалы түрде талданды. Катализаторлардың тиімділігі CO_2 конверсиясы, өнім селективтілігі, C_{2+} көмірсутектерінің шығымы және тұрақтылығы бойынша бағаланды. Әртүрлі зерттеулер нәтижелері негізінде катализатор құрамы мен реакция шарттарының Fe-катализаторлардың белсенділігіне әсері жүйеленді

Нәтижелер және талқылау

Темір катализаторларының құрылымдық ерекшеліктері олардың каталитикалық қасиеттері әдебиет деректерімен салыстырылып, ұқсас заңдылықтар анықталды. Атап айтқанда:

1. Fe-катализаторында CO_2 гидрлеу механизмдері. CO_2-ні темір негізіндегі катализаторларда көмірсутектерге дейін гидрлеу көпсатылы процесс болып табылады және өнімдердің таралуы мен C_2+ көмірсутектердің селективтілігін анықтайтын өзара байланысты реакциялардан тұрады (*сурет 1*).



Сурет 1 – **Fe катализаторында CO_2 гидрогенизациясындағы негізгі реакция жолдары**

Гидрлендіру және гидрогенолиз бойынша классикалық зерттеулерде металдың, тасымалдағыштың және реакция шарттарының гидрлену механизмі мен өнімдердің түзілуіне елеулі әсер ететіні көрсетілген [4], бұл CO_2-ді көмірсутектерге гидрлендіру процесін түсіну үшін маңызды.

Әдебиеттерде көмірсутектер түзілуінің екі негізгі механизмі — карбидтік және ассоциативті жолдар қарастырылады. Соңғы зерттеулер Fe-катализаторлар құрамындағы FeO, Fe_3O_4 және Fe_5C_2 фазаларының өзара түрленуі реакция механизміне тікелей әсер ететінін көрсетеді. Карбидтік механизмде көміртек тізбегі CO диссоциациясы мен көміртек атомдарының гидрленуі арқылы түзіліп, χ- Fe_5C_2 негізгі белсенді фаза ретінде қарастырылады [5]. Ал ассоциативті механизмде CO_2 алдымен RWGS реакциясы арқылы CO-ға айналып, кейін Fischer–Tropsch синтезіне қатысады. RWGS-тен кейінгі FTS жолы CO_2-ден көмірсутектер түзудің ықтимал механизмі ретінде қарастырылады

CO_2-нің жоғары термодинамикалық тұрақтылығына байланысты оның бастапқы белсендірілуі энергетикалық жағынан күрделі процесс болып табылады. Yuan Liu мен әріптестері [6] еңбектерінде темір негізіндегі катализаторларда CO_2 гидрлеу механизмдері Фишер–Тропш синтезімен тығыз байланысты күрделі көпсатылы процесс ретінде сипатталады. Авторлар темір катализаторларының белсенді күйі олардың алдын ала «құрылу» кезеңінде қалыптасатынын көрсетеді, яғни бастапқы оксидтік фазалар (Fe_2O_3, Fe_3O_4) реакциялық ортада біртіндеп металдық темірге және әрі қарай карбидтерге айналады. Реакциялық орта катализатор фазаларының эволюциясына айтарлықтай әсер етеді. CO-ға бай орта карбидтенуді күшейтіп, ұзын тізбекті көмірсутектердің түзілуіне ықпал етеді, ал CO_2 мөлшерінің артуы оксидтік фазаларды тұрақтандырып, метан мен жеңіл көмірсутектердің түзілуін арттыруы мүмкін [6].

Осылайша, CO_2 гидрлеудің тиімділігі Fe-катализаторлардың динамикалық фазалық трансформацияларымен және белсенді фазалардың арақатынасымен анықта-

лады. Сондықтан құрылым–белсенділік–селективтілік байланысын зерттеу жоғары селективті Fe-катализаторларды жобалаудың негізгі бағыты болып табылады.

2. Fe-катализаторларының белсенді фазалары және олардың құрылымдық эволюциясы. Темір катализаторлары CO_2 гидрленуі кезінде айтарлықтай фазалық трансформацияларға ұшырайды, соның нәтижесінде темірдің оксидтік, карбидтік және металлдық формалары түзіледі. Каталитикалық гидрлену саласындағы негізгі зерттеулер [4, 7] реакция барысында металлдық Fe^o, темір карбидтері және оксидтері сияқты белсенді фазалар динамикалық түрде қалыптасып, олардың өзара қатынасы реакция шарттарына, газ қоспасының құрамына және катализатор құрылымына тәуелді өзгеретінін көрсетеді. Бұл фазалық эволюция реагенттердің активтенуіне және C_{2+} көмірсутектердің селективті түзілуіне тікелей әсер етеді.

Реакция барысында және CO парциалдық қысымы артқан сайын темір карбонизацияланып, карбидтік фазалар түзіледі. Бұл фазалар Фишер–Тропш синтезінде көміртек тізбегінің өсуіне және C_{2+} өнімдерінің түзілуіне жауапты негізгі белсенді орталықтар ретінде қарастырылады. Карбидтік фазалардың тұрақтылығы реакция шарттарына, бөлшек өлшеміне және тасымалдағышпен өзара әрекеттесуіне тәуелді. Металдық темір тотықсыздану жағдайында түзілуі мүмкін болғанымен, оның C_{2+} көмірсутектердің селективті түзілуіндегі рөлі әлі де толық анықталмаған.

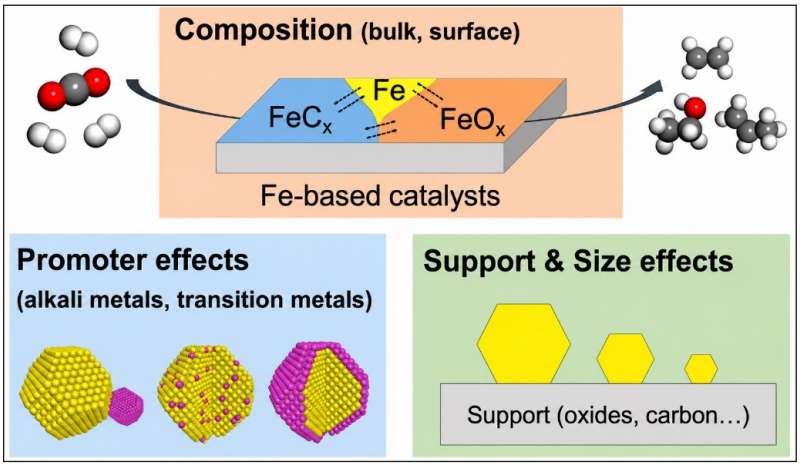
Металдық фаза көбінесе метандану сияқты жанама реакцияларды күшейтіп, мақсатты өнімдердің шығымын төмендетеді. Kirchner және т.б. [8] зерттеуі де айқын металдық фазасы бар Fe-катализаторлардың метан түзілуіне жоғары бейімділік көрсететінін растады. Осыған байланысты металдық Fe түзілуін шектеу және карбидтік фазаларды тұрақтандыру Fe-катализаторларын жобалауда маңызды бағыттардың бірі болып табылады.

Lopez Luna және т.б. [9] CO_2 гидрлеу кезінде Fe-катализаторлардың құрылымдық эволюциясы реакция шарттары мен тасымалдағыш табиғатына тәуелді динамикалық процесс екенін көрсетті. Тотықсыздандырғыш ортада Fe_2O_3 және Fe_3O_4 біртіндеп металдық Fe^0-ге дейін тотықсызданады, ал CO қатысында әрі қарай карбидтеніп, белсенді Fe_xC фазаларын түзеді. Сонымен қатар in situ зерттеулер CO_2/H_2 ортасында темірдің ішінара қайта тотығуы мүмкін екенін және Fe^0/FeO_x типті ядро–қабықша құрылымдарының түзілуін көрсетеді. Мұндай өзгерістер карбидтік фазалардың түзілуіне және катализатордың селективтілігіне тікелей әсер етеді.

Fe-негізіндегі катализаторлардың фазалық құрамы тұрақты емес, ол уақытқа, температураға және H_2/CO_2 қатынасына тәуелді өзгереді. Бұл өзгерістер өнім селективтілігіне әсер ететіндіктен, катализатор динамикалық жүйе ретінде қарастырылады. Сондықтан CO_2-ні C_{2+} мұнайхимиялық өнімдерге селективті гидрлеуде темір фазаларының эволюциясын басқару маңызды рөл атқарады.

Сонымен қатар, фазалық құрамы ұқсас Fe-катализаторлардың белсенділігі мен селективтілігі әртүрлі болуы мүмкін. Бұл темір бөлшектерінің өлшемі мен дисперстілігі белсенді фазалардың қолжетімділігі мен тұрақтылығына елеулі әсер ететінін көрсетеді. Jie Zhu және т.б. [10] катализатор құрамы, промоторлар, тасымалдағыш табиғаты және бөлшек өлшемінің реакциялық қасиеттерге ықпалын жүйелеген (*сурет 2*).

Бастапқы Fe_2O_3, және Fe_3O_4 фазалары сутек әсерінен металдық Fe-ге дейін тотықсызданып, кейін карбидтік фазаларға (FeC_x) айналады. Реакция барысында Fe_5C_2,



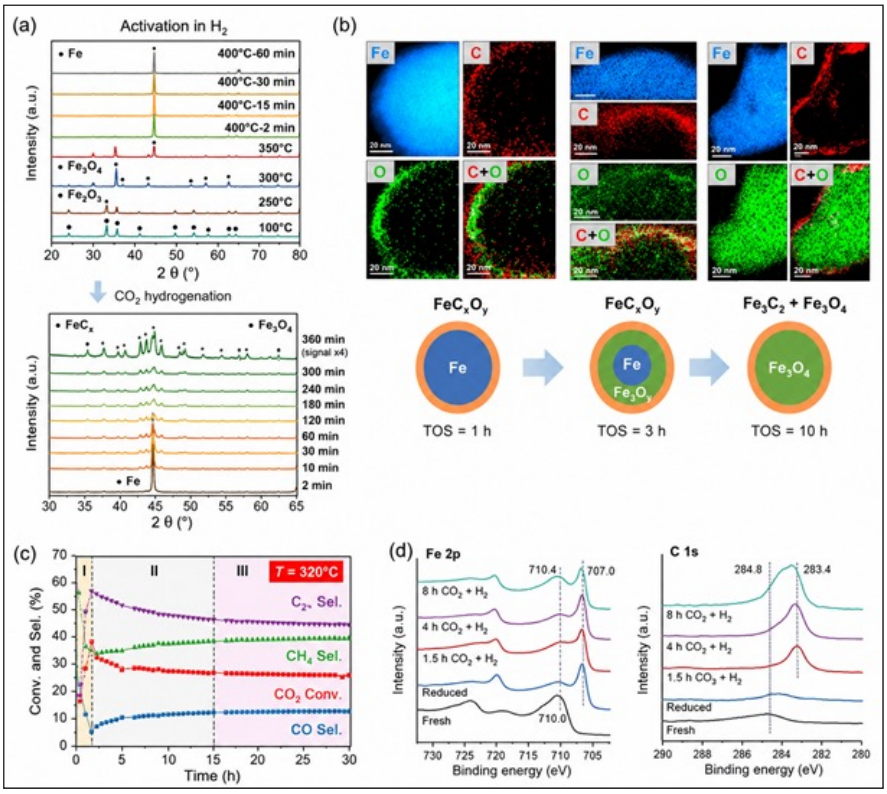
Сурет 2 – **Fe негізіндегі катализаторлардың CO_2 гидрлеу реакциясындағы белсенділігіне әсер ететін бірнеше факторлардың схемалық бейнеленуі [10]**

Fe_3C және Fe_3O_4 фазаларынан тұратын көпфазалы жүйе түзіліп, «ядро–қабықша» типті құрылым қалыптасады [10] (*сурет 3*). Карбидтік фазалардың, әсіресе χ- Fe_5C_2 және ε- Fe_3C түзілуі C–C байланыстарының қалыптасуын және C_{2+} көмірсутектерінің селективтілігін арттырады, ал оксидтік фазалар негізінен RWGS реакциясын ынталандырады. Сонымен қатар оксидтік-карбидтік фазалардың арақатынасы катализатор белсенділігі мен өнімдердің таралуына айтарлықтай әсер етеді. Карбидтік фазалардың түзілуі мен тұрақтылығы карбонизация шарттарына, H_2/CO қатынасына және активация температурасына тәуелді болғандықтан, катализатордың фазалық құрамын басқару CO_2 гидрлеу процесінде C_{2+} көмірсутектердің селективті түзілуін арттырудың негізгі факторларының бірі болып табылады.

2. CO_2-ні гидрлеу процесінде Fe-катализаторлары тасымалдағыштарының рөлі. Fe-негізіндегі катализаторлардың қасиеттері белсенді фазалармен қатар тасымалдағыштардың физика-химиялық сипаттамаларына да тәуелді [4]. Тасымалдағыштар металл дисперстілігін, металл–тасымалдағыш өзара әрекеттесуін (MSI), белсенді фазалардың тұрақтылығын және CO_2 мен H_2 адсорбциясын реттейді. Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, MgO сияқты оксидтік тасымалдағыштар карбидтік және металдық фазалардың түзілуіне әсер етіп, көмірсутек түзілу механизмін анықтайды. Күшті MSI χ-Fe_5C_2 белсенді карбидтік фазасын тұрақтандырып, катализатордың тотығуы мен көміртекпен жабылуын тежейді [9,10]. TiO_2 сияқты редокс-активті тасымалдағыштар Fe бөлшектерінің дисперсиясы мен тотықсыздануын арттырып, көмірсутек тізбектерінің өсуіне ықпал етеді [11].

Ал көміртекті тасымалдағыштар жоғары беткі ауданымен және электрондық өткізгіштігімен ерекшеленіп, C-C байланыстарының түзілуіне қолайлы жағдай жасаса [12], ZrO_2 жоғары термиялық тұрақтылығы, қышқыл-негіздік қасиеттері және оттек вакансияларының түзілуі арқасында Fe бөлшектерінің жоғары дисперсиясын және Fe_5C_2 карбидтік фазасының тұрақтануын қамтамасыз етеді [13].

Соңғы жылдары Fe-негізіндегі цеолитпен модификацияланған катализаторларға ерекше назар аударылуда, себебі олар күшті металл–тасымалдағыш өзара әрекетте-



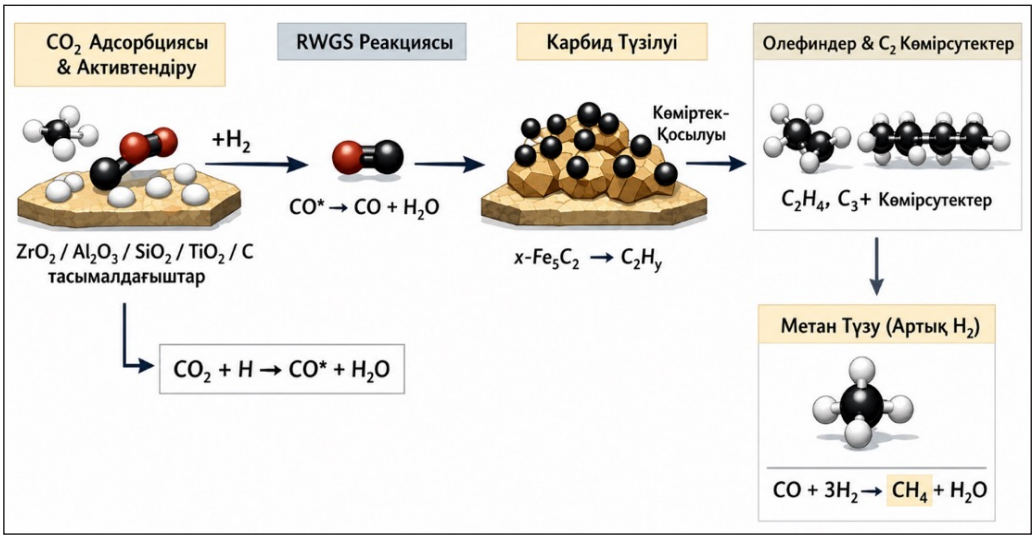
Сурет 3 – **CO_2 гидрлеу кезінде Fe-катализаторларының құрылымдық эволюциясы мен белсенділігі: a) in situ XRD арқылы Fe_2O_3-тің Fe-ге дейін қалпына келуі және реакция барысындағы фазалық өзгерістер; b) реакциядан кейінгі пайдаланылған катализаторларда элементтердің таралу карталары; c) реакция уақытына тәуелді элементтердің таралуы мен каталитикалық белсенділік; d) квази in situ XPS арқылы беткі құрамның өзгеруі көрсетілген әдебиет көзі [10]**

суін (MSI) қамтамасыз етіп, C_{2+} өнімдерге селективтілікті арттырады. Цеолиттердің кеуек құрылымы мен қышқылдық орталықтары каталитикалық белсенділікке және өнімдердің таралуына айтарлықтай әсер етеді. H-ZSM-5, BEA, FAU, SAPO-34 және Шанканай цеолиттері ароматты қосылыстар мен төмен молекулалы олефиндердің түзілуінде жоғары тиімділік көрсетеді [14,15].

Fe/цеолит жүйелерінде CO_2 алдымен RWGS реакциясы арқылы CO-ға дейін тотықсызданып, кейін Fischer–Tropsch механизмі бойынша көмірсутектерге айналады, ал цеолит фазасы өнімдердің изомерленуі, дегидрленуі және ароматтануын қамтамасыз етеді.

CO_2 гидрлеу процесінде Fe-катализаторларының тасымалдағышқа тәуелді әрекет ету механизмі келесі схема бойынша сипатталады (*сурет 4*). Алдымен CO_2 молекуласы тасымалдағыш бетінде адсорбцияланып, белсенеді. Бұл кезеңнің тиімділігі тасымалдағыш табиғатына тәуелді: ZrO_2 CO_2 белсенуін күшейтсе, TiO_2 күшті металл–тасымалдағыш өзара әрекеттесуін (MSI) қамтамасыз етеді, ал SiO_2 салыстырмалы инертті сипат көрсетеді.

Кейін CO_2 көбіне RWGS реакциясы арқылы CO-ға дейін тотықсызданады. Түзілген CO χ-Fe_5C_2 карбидтік фазасының бетінде түрленіп, C–C байланыстары-



Сурет 4 – **CO_2 гидрлеу процесінде Fe-катализаторларының тасымалдағышқа тәуелді әрекет ету механизмі**

ның түзілуіне және көмірсутек тізбектерінің өсуіне әкеледі. Нәтижесінде олефиндер мен C_{2+} көмірсутектер түзіледі, ал олардың селективтілігі тасымалдағыштың қышқылдық-негіздік және құрылымдық қасиеттерімен анықталады. H_2 мөлшері артқан жағдайда гидрогенизация тереңдеп, метан түзілуі басым болады.

Жоғарыда келтірілген мәліметтерді қорытындылай келе, ZrO_2 тасымалдағышы Fe-катализаторлары үшін ең тиімді жүйелердің бірі болып табылады, өйткені ол CO_2 белсенуін жеңілдетіп, белсенді карбидтік фазалардың тұрақтануына және C_{2+} көмірсутектерге жоғары селективтілікке ықпал етеді. Ал цеолиттер реакция бағытын және өнім құрамын реттейтін маңызды компонент ретінде олефиндер мен ароматикалық қосылыстардың түзілуін күшейтеді. Керісінше, дәстүрлі SiO_2 және Al_2O_3 тасымалдағыштары көбіне метан түзілуін арттырып, олефиндер селективтілігін төмендетеді. Яғни, тасымалдағыштың текстуралық және электрондық қасиеттерін мақсатты түрде реттеу арқылы Fe-катализаторларының белсенді фазаларын тұрақтандырып, C_{2+} мұнайхимиялық өнімдердің шығымы мен селективтілігін тиімді арттыруға болады.

4. Промоторлар: C_{2+} көмірсутектерінің түзілу селективтілігін арттыруда промоторлардың үлесі. CO_2-ні гидрлеуде Fe-негізіндегі катализаторлар перспективалы жүйелер болып саналады, алайда C_{2+} көмірсутектеріне жоғары селективтілікке қол жеткізу үшін олардың құрамын мақсатты түрде модификациялау қажет. Осы мақсатта промоторларды енгізу арқылы катализатордың электрондық қасиеттерін, морфологиясын және фазалық тұрақтылығын өзгертіп, белсенділік пен өнім селективтілігін арттырады. Промоторлар белсенді орталықтардың табиғатына және беттік қасиеттеріне әсер етіп, көмірсутек тізбектерінің өсуін реттейді. Сондықтан промоторлардың темір фазаларының динамикалық түрленуіне әсерін зерттеу жоғары тиімді катализаторларды жобалауда маңызды орын алады. Fe-катализаторларында көбінесе K, Na, Ca, Mg, Cu және Mn сияқты промоторлар қолданылады. Сілтілік металдар катализатор бетінің негіздік қасиеттерін күшейтіп, CO_2 адсорбциясын және

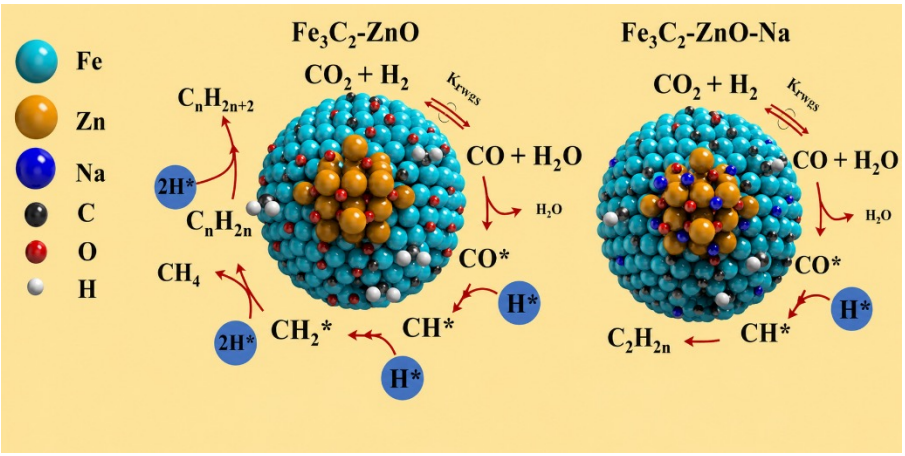
көміртек тізбектерінің өсуін арттырады. Сонымен қатар, олар темірдің карбидтік фазаларын тұрақтандырып, метандау реакцияларын тежейді.

Сілтілік промоторлардың ішінде ең кең таралғаны – калий (K). Калий енгізілген Fe-катализаторлары CO_2 гидрлеу процесінде жоғары белсенділік пен C_{2+} көмірсутектеріне селективтілік көрсетеді. K промоторы CO_2 адсорбциясын күшейтіп, Fe^0 фазасының белсенді карбидтік фазаларға (Fe_3C және χ-Fe_5C_2) айналуын жеделдетеді. Бұл фазалар көмірсутектердің, әсіресе олефиндер мен ұзын тізбекті көмірсутектердің түзілуінде негізгі белсенді орталықтар болып табылады. Сонымен қатар, калий χ- Fe_5C_2 фазасының тотығуын тежеп, катализатордың тұрақтылығы мен ұзақ мерзімді белсенділігін арттырады. Калийдің оңтайлы мөлшері және CO қатысында алдын ала өңдеу нәтижесінде темір катализаторлары CO_2 - ні C_2–C_4 олефиндеріне және C_{5+} көмірсутектеріне жоғары селективтілікпен айналдырады

Na промоторы да Fe-катализаторларының CO_2-ні олефиндерге гидрлеудегі белсенділігіне елеулі әсер етеді. Na электрондарды Fe-ге беру арқылы темірдің тотықсыздануын жеңілдетіп, Fe_5C_2 фазасының түзілуін және CO_2 адсорбциясын күшейтеді. Weifeng Tu және әріптестері [16] Na-дың Fe_5C_2-ZnO катализаторларының жұмыс күйіндегі рөлін зерттеп, оның катализатор құрылымын айтарлықтай өзгертпейтінін, бірақ реакция барысында фазалық тотығуды тежеп, Fe_5C_2 тұрақтылығын арттыратынын анықтаған. (*сурет 5*).

CO_2 гидрлеу арқылы ароматты қосылыстар алу мақсатында металлмен модификацияланған цеолиттер мен Fe негізіндегі катализаторларды біріктіретін тандемдік каталитикалық жүйелер зерттелген [17]. Бұл жүйеде Na-промоторланған мырыш ферриті негізіндегі катализатор CO_2-ні ұзын тізбекті олефиндерге дейін түрлендірсе, кейін олар Fe және P элементтерімен модификацияланған ZSM-5 цеолитінде ароматты қосылыстарға айналады (*сурет 6*) [17].

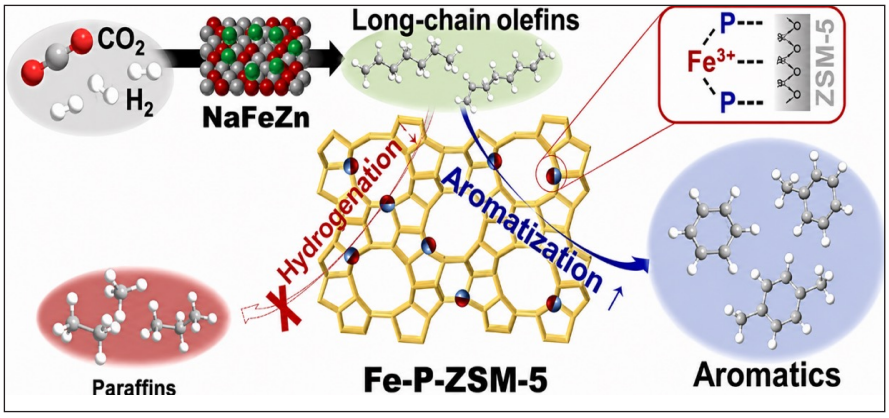
Fe–P–ZSM-5 катализаторы бастапқы ZSM-5-пен салыстырғанда ароматты қосылыстарға жоғары селективтілік көрсеткен. Бұл Fe мен P элементтерінің синергетикалық әсерімен түсіндіріледі: фосфор қышқылдық орталықтардың күшін төмен-



Сурет 5 – **CO_2 гидрогенизациясы үшін Na-ның Fe_5C_2-ге әсер етуінің ықтимал механизмі. Автордың рұқсатымен қайта басылған. [16]**

детіп, олефиндердің гидрленуін тежесе, темірдің дисперсті күйде тұрақтануы ароматизация реакцияларын белсендіреді. Нәтижесінде, ұсынылған тандемдік жүйе CO_2-ден ароматты көмірсутектерді бір реакторда тиімді синтездеуге мүмкіндік береді және жоғары селективті каталитикалық жүйелерді дамытудағы перспективалы бағыттардың бірі болып табылады [17].

Соңғы жылдары көпкомпонентті Fe–Cu–K катализаторларына ерекше қызығушылық артуда, себебі Cu және K промоторларының синергетикалық әсері CO_2-ден сұйық көмірсутектерді тиімді синтездеуге мүмкіндік береді. Бұл жүйеде K Fe құрылымына Cu интеграциясын жеңілдетіп, катализатордың электрондық және құрылымдық қасиеттерін оңтайландырады, нәтижесінде ұзын тізбекті көмірсутектерге селективтілік артады. Fe–Zn–Cu–K жүйелерінде Zn темірмен әрекеттесіп, карбид фазаларының түзілуін күшейтеді және CO_2 конверсиясын, сондай-ақ C_2–C_4 олефиндеріне селективтілікті арттырады.



Сурет 6 – **CO_2-ні гидрлеу процесі үшін NaFeZn және ZSM-5 немесе Fe-P-ZSM-5-тен тұрған каталитикалық жүйенің тандемінің жалпы схемалық көрінісі. [17]**

Сонымен қатар, Fe негізіндегі катализаторларды модификациялауда 4-период өтпелі металдары (V, Cr, Mn, Zn) кеңінен қолданылады. V катализатордың редокс қасиетін жақсартып, CO_2 белсенуін күшейтеді және метан түзілуін төмендетеді. Cr негізінен құрылымдық тұрақтандырғыш ретінде әрекет етіп, агломерацияны тежейді. Mn электрондық тығыздықты өзгертіп, CO адсорбциясын және C–C байланыстарының түзілуін күшейту арқылы C_{2+} өнімдерге селективтілікті арттырады және метан түзілуін тежейді.

Жалпы алғанда, өтпелі металл промоторлары Fe-катализаторларының қасиеттерін кешенді түрде реттейді: V – белсендіруді күшейтеді, Cr – құрылымдық тұрақтылық береді, Mn – тізбек өсуін ынталандырады, Zn – олефиндерге селективтілікті арттырады.

Промоторларды оңтайлы үйлестіру Fe-катализаторларының құрылымдық және электрондық қасиеттерін тиімді басқаруға мүмкіндік беріп, CO_2 гидрлеу процесінде C_{2+} көмірсутектерінің селективтілігі мен жалпы каталитикалық белсенділігін арттырады. Бұл CO_2 гидрлеу процесінде мақсатты C_{2+} мұнайхимиялық өнімдердің селективтілігін арттырудың негізгі стратегияларының бірі болып табылады.

Қорытынды

CO_2-ні көмірсутекті қосылыстарға гидрогенизациялау парниктік газдар шығарындыларын қысқартумен қатар, мұнай-химия өнеркәсібі үшін маңызды бастапқы шикізатты алуға мүмкіндік беретін перспективті бағыт. Соңғы жылдары Fe-катализаторлардың морфологиясын, тотықсыздану қабілетін, беткі негізділігін, адсорбциялық сипаттамаларын және синтез шарттарын өзгерту, тасымалдағыштар мен промоторларды таңдау, сондай-ақ биметалдық жүйелерді құрастыру арқылы реттеу жолдары белсенді түрде зерттелуде (*кесте 1*).

Кесте 1 – **Fe катализаторларының құрылымдық сипаттамаларының CO_2 гидрогенизациясының селективтілігіне әсері**

Құрылымдық параметр	Сипаттамасы	Селективтілікке әсері	Сілтеме
Фазалық құрам	Оксидтік фазалар (Fe_3O_4)	RWGS-ті ынталандырады, CO шығымын арттырады	9,12
	Карбидтік фазалар (χ-Fe_5C_2)	Белсенді тізбекті өсу орталықтары, C_{2+} үшін жоғары селективтілік	9,10,13
	Металлдық Fe	Метандауды күшейтеді, C_{2+} ты азайтады	8,9
Fe бөлшектерінің өлшемі	Ірі бөлшектер (>20 нм)	Дисперсияның төмендеуі, CH_4 -тың жоғарылауы	11
	Оңтайлы өлшем (5–15 нм)	C_{2+} қа максималды селективтілік	
Меншікті беткі аудан	Жоғары беткі аудан	Белсенді орындарға қол жеткізу жақсарды	9,20
Кеуекті құрылым	Мезопоралар	Диффузияның жеңілдеуі, C_{2+} жоғарылауы	12
	Микропоралар	Диффузия шектеулері, екінші реттік реакциялар	14,15
Тасымалдағыш	SiO_2 инертті бет, жоғары дисперсия	Әлсіз өзара әрекеттесу, жоғары дисперсия, карбидтік фазалардың түзілуіне қолайлы жағдай жасайды, нәтижесінде C_{2+} көмірсутектерге селективтілік артады	9,10
	Al_2O_3, жоғары меншікті бет	Орташа өзара әрекеттесу, мүмкін деактивация, карбид фазасының түзілуінің тежелуіне әкеліп, метан түзілуін арттыруы мүмкін және C_{2+} селективтілікті төмендетеді.	10
	TiO_2 редокс қасиет	Орташа - күшті- өзара әрекеттесу, CO және ұзын тізбекті көмірсутектердің түзілуін оңтайландырады.	11
	ZrO_2 оттек вакансиялары, реттелетін қышқыл-негіздік қасиет	Карбидтік белсенді фазалардың түзілуін тұрақтандырады және CO_2 адсорбциясын күшейтіп, көбіне C_{2+} көмірсутектерге және оттекті қосылыстарға селективтілікті арттырады	13
	Көміртекті материалдар,жоғары өткізгіштік, үлкен бет	Карбид фазаларын тұрақтандырып, метандауды басып, C_{2+} көмірсутектерге жоғары селективтілікті қамтамасыз етеді.	12
	Цеолиттер, микрокеуекті құрылым, қышқылдық қасиеттер	Тармақталған және ароматты өнімдерге селективтілікті жоғарылатады	14,15
Промоторлар	K, Na	Метандануды басып, C_{2+} жоғарылатады	16,17
	Mn, Cu, Zn	Дисперсияны және фазалық тұрақтылықты бақылап, C_{2+} көмірсутектерінің селективтілігін жоғарылатып, ұзын тізбекті көмірсутектердің түзілуіне жоғары селективтілік пен белсенділік қамтамасыз етеді	16,17
	V, Cr	V -CO аралық өнімінің түзілуін арттырып, C_{2+} көмірсутектерінің түзілуін ынталандырады. Cr- құрылымдық тұрақтылықты қамтамасыздандырады, селективтілікке жанама әсер етеді.	іргелі зерттеулер жоқтың қасы

Әдеби деректерді талдау негізінде Fe-катализаторларының белсенділігі мен C_{2+} көмірсутектерге селективтілігі олардың құрылымдық және электрондық сипаттамаларына тәуелді екені анықталып, осы параметрлер арасындағы корреляция жүйелендірілді. Алайда, беткі құрылымдық өзгерістер мен фазааралық шекаралардың CO_2 активациясына және көміртекті өнімдердің таралуына әсері әлі де жеткілікті деңгейде зерттелмеген. Сонымен қатар, металл гидридтері мен карбидтерінің белсенді фазаларын тұрақтандыру, катализатор компоненттері арасындағы синергетикалық әсерді күшейту және олардың гидрлеу тиімділігін арттыру мәселелері терең зерттеуді талап етеді. CO_2 гидрогенизациясын көмірсутекті өнімдерге айналдыруға арналған интеграцияланған каталитикалық жүйелерді дамыту темір негізіндегі катализаторлардың дизайнын мақсатты түрде жетілдіруді, заманауи сипаттау әдістерін қолдануды және инновациялық есептеу тәсілдерін енгізуді қажет етеді. Осыған байланысты, CO_2-ні қосылған құны жоғары көмірсутектерге ауқымды түрде түрлендіру үшін тиімді техникалық және технологиялық шешімдерді әзірлеу маңызды болып табылады.

CO_2 активациясы мен C_{2+} өнімдерінің түзілу механизмдерін терең түсіну мақсатында теориялық (DFT) есептеулер мен in situ/operando эксперименттік әдістерін кешенді түрде қолдану ерекше маңызға ие. Бұл тәсілдер реакция барысында катализаторлардың құрылымдық эволюциясын анықтауға мүмкіндік береді және жоғары селективті катализаторларды ұтымды жобалаудың перспективалы бағыты болып саналады.

Жалпы алғанда, қарастырылған теориялық және практикалық тәсілдер көмірқышқыл газын құнды мұнайхимиялық өнімдерге тиімді түрлендіруде үлкен әлеуетке ие. Сондықтан болашақта катализаторлардың құрылымы мен қасиеттерін жетілдірумен қатар, реакцияның технологиялық параметрлерін оңтайландыру арқылы мақсатты өнімдердің селективтілігі мен шығымын арттыруға бағытталған кешенді зерттеулер жүргізу қажет.

«Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қаржылық қолдауымен BR24992935 «Бағалы өнімдерді бір уақытта ала отырып, көмірқышқыл газын кәдеге жаратудың тиімді технологиялары үшін жаңа инновациялық материалдарды әзірлеу» ғылыми бағдарламасы аясында жүзеге асырылды.

ӘДЕБИЕТ

1 Каражанова М. К., Гусманова А.Г. Қазақстанда көмір қышқыл газын секвестрлеу және пайдалану мүмкіндіктері // Yessenov Science Journal. – 2024. – Т.49 – №4. https://doi.org/10.56525/VDEB5652 [Karajanova M. K., Gusmanova A.G. Qazaqstanda kömır qyşqyl gazyn sekvestrleu jäne paidalanu mümkındıkterı // Yessenov Science Journal. – 2024. – T.49 – №4. https://doi.org/10.56525/VDEB5652].

2 Алиаскаров, Д. Т., Серикова А. А. Көмірқышқыл газының климатты өзгертудегі әсері // Молодой ученый. – 2020. – Т.338. – № 48 – С. 612-615. https://moluch.ru/archive/338/75724. [Aliaskarov, D. T., Serikova A. A. Kömırqyşqyl gazynyñ klimatty özgertudegı äserı // Molodoi uchenyi. – 2020. – T.338. – № 48 – S. 612-615. https://moluch.ru/archive/338/75724.]

3 Досумова Б.Т., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б., Джаткамбаева У.Н. Микросфералық алюмосиликаттармен тұрақтандырдырылған CoFe2O4 негізіндегі магниттік нанокомпозиттердің қатысуымен фенолды оттегімен тотықтыру // Известия, Научно-Технического Общества «КАХАК». – 2020. – №3 (70). – С.49-55. http://www.ntokaxak.kz/wp-content/uploads/2020/10/kaxak-370-2020.pdf. [Dossumova B.T., Şakiyeva T.V., Baijomartov B.B., Jatkambaeva U.N. Mikrosferalyq alümosilikattarmen tūraqtandyrdyrylğan CoFe2O4 negızındegı magnittık nanokompozitterdıñ qatysuymen fenoldy ottegımen totyqtyru // İzvestia, Nauchno-Tehnicheskogo Obşestva «KAHAK». – 2020. – №3 (70). – S.49-55. http://www.ntokaxak.kz/wp-content/uploads/2020/10/kaxak-370-2020.pdf.]

4 Надиров Н. К., Слуцкин Р. Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. – М.: Химия, 1976. – 192 с. [Nadirov N.K., Slutskin R.L. Kataliticheskoye gidrirovaniye i gidrogenoliz uglevodov. – M.: Khimiya, 1976. – 192 s]

5 Han S.J., Chen J., Park H.-G., Jun K.-W., Kim S.K. Optimizing Fe-based catalysts for CO2 hydrogenation using combined theoretical predictions and experimental insights // Chemical Engineering Journal. – 2025. –Vol. 508. – P.161006. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161006.

6 Liu Y., Ye Y., Li Y., Du H., Yin Z., Li M., Huang Z., Zheng X., Wang H., Wang Y., Deng Y. Mechanism of CO2 hydrogenation over θ-Fe3C catalyst: First-principles calculations combined with micro-kinetic modeling // Molecular Catalysis. – 2024. – Vol. 556. – P. 113947. – ISSN 2468-8231. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113947.

7 Надиров Н. К., Ширинских А. В., Нуржанова С. Б., Солодова Е. В., Таныбаева А. К., Заитова С. Т. Технология переработки тяжелого углеводородного сырья механо-волновым способом // Вестник Евразийской науки. –2019. –Т.11. –№ 6. https://esj.today/PDF/51NZVN619.pdf. [Nadirov N.K., Shirinskikh A.V., Nurzhanova S.B., Solodova E.V., Tanybayeva A.K., Zaitova S.T. Tekhnologiya pererabotki tyazhelogo uglevodorodnogo syria mekhano-volnovym sposobom // Vestnik Evraziyskoy nauki. –2019. – T. 11. –№6. https://esj.today/PDF/51NZVN619.pdf]

8 Kirchner J., Zambrzycki C., Kureti S., Güttel R. CO_2 methanation on Fe catalysts using different structural concepts // Chemie Ingenieur Technik. – 2020. – Vol. 92. – Issue 5. – P. 603-607. https://doi.org/10.1002/cite.201900157.

9 Lopez Luna M., Timoshenko J., Kordus D., Rettenmaier C., Chee S.W., Hoffman A.S., Bare S.R. Role of the oxide support on the structural and chemical evolution of Fe catalysts during the hydrogenation of CO2 // ACS Catalysis. – 2021. – Vol. 11. – № 10. – P. 6175-6185. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01549.

10 Zhu J., Shaikhutdinov S., Roldan Cuenya B. Structure–reactivity relationships in CO2 hydrogenation to C2+ chemicals on Fe based catalysts // Chem. Sci. – 2025. – Vol. 16. – P. 1071-1092. DOI: 10.1039/D4SC06376G.

11 Boreriboon N., Jiang X., Song C., Prasassarakich P. Fe based bimetallic catalysts supported on TiO_2 for selective CO_2 hydrogenation to hydrocarbons // Journal of CO_2 Utilization. – 2018. – Vol. 25. – P. 330–337. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.014.

12 Chen, Y., Jiang, L., Lin, S., Dong, P., Fu, X., Wang, Y., Liu, Q., Wu, M. Carbon-Supported Fe-Based Catalyst for Thermal-Catalytic CO2 Hydrogenation into C2+ Alcohols: The Effect of Carbon Support Porosity on Catalytic Performance // Molecules. – 2024. – Vol. 29. – №19. – P. 4628. https://doi.org/10.3390/molecules29194628.

13 Kraleva, E., Saladino, M.L., Giordano, C. et al. ZrO2 supported Fe-based catalysts for direct synthesis of light olefins via CO2 hydrogenation. – 2026. – Vol. 16. – P. 2602. https://doi.org/10.1038/s41598-025-34708-7.

14 Donghang C., Junchen L., Longtai L., Biao G., Xueni Z., Wenbo G., Tatsumi I., Limin G. Zeolite-based catalysts for CO2 hydrogenation: insights into mechanisms and strategies for selective C2+ hydrocarbon production // Catal. Sci. Technol. – 2025. – Vol. 15. – P. 3502-3527. http://dx.doi.org/10.1039/D5CY00288E.

15 М.М. Мамбетова*, М. Анисова, Л.К. Мылтыкбаева, Н.М. Макаева, К. Досумов, Т.В. Шакиева, Г.Е. Ергазиева. Шанканай табиғи цеолитінің сорбциялық қасиеттеріне натрий және магний оксидтерінің әсері // Горение и плазмохимия. – 2025. – №23. – С.153–161. https://doi.org/10.18321/cpc23(2)153-161 [15 M.M. Mambetova*, M. Anisova, L.K. Myltykbaeva, N.M. Makaeva, K. Dosumov, T.V. Şakieva, G.E. Ergazieva. Şankanai tabiği seolitınıñ sorbsialyq qasietterıne natri jäne magni oksidterınıñ äserı // Gorenie i plazmohimia. – 2025. – №23. – S.153–161. https://doi.org/10.18321/cpc23(2)153-161].

16 Tu W., Sun C., Zhang Z., Liu W., Malhi H.S., Ma W., Zhu M., Han Y.-F. Chemical and structural properties of Na decorated Fe5C2-ZnO catalysts during hydrogenation of CO2 to linear α-olefins // Applied Catal. B-Environ. – 2021. – Vol. 298. – P. 120567 https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120567.

17 Park H., Park S., Kim N. S., Kim Y. T., Chae H.-J., Kim J.-C., Kim T.-W. Tandem catalysts of metal-modified ZSM-5 with Na-promoted zinc ferrite for CO2 hydrogenation to aromatics. // Catalysis Today. – 2026. – Vol. 461– P.115505. – ISSN 0920-5861. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115505.