

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СИЛИКАГЕЛЯМИ С 2-ГИДРОКСИЭТИЛКАРБАМАТОМ

© 2023 г. Ю. А. Гелдиев¹, Х. Х. Тураев¹, Ш. А. Касимов¹,
О. Н. Рузимурадов^{2, 3, *}, О. А. Шилова^{4, 5}

¹Термезский государственный университет, ул. Баркамол Авлод, 43, Термез, 190111 Узбекистан

²Национальный университет Узбекистана, ул. Университетская, 4, Ташкент, 100174 Узбекистан

³Тушинский политехнический университет, ул. Малая Кольцевая, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,
Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, литера Ф, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: ruzimuradov@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Основной причиной глобального потепления является неуклонный рост парниковых газов в атмосфере. Наибольшую долю парниковых газов составляет углекислый газ CO_2 . Поэтому важной фундаментальной и прикладной задачей является разработка высокоэффективных сорбентов CO_2 . В статье исследуется сорбция CO_2 сорбентами, представляющими собой силикагели на основе поликремниевой кислоты, модифицированные гидроксиэтилкарбаматом. Показано, что для модификации сорбентов оптимальной является концентрация растворов гидроксиэтилкарбаматов, равная 30%. Факт модификации подтвержден наличием гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп в составе сорбентов. Установлено, что наличие аминогрупп способствовало увеличению сорбции углекислого газа силикагелем в несколько раз. Исследована термостойкость полученных сорбентов. Показано, что наибольшие показатели сорбции составляли 8.8% от массы сорбента при 30°C. После 5 циклов процессов сорбции/десорбции максимальная сорбционная емкость сорбентов снижалась на 10%. При высоких давлениях до 3 атм. сорбция увеличивалась. Сорбенты, модифицированные 30% раствором гидроксиэтилкарбаматов, при 3 атм. сорбировали до 9.96 моль CO_2 /г. Относительно быстрый рост скорости сорбции при высоких давлениях и относительно медленный рост при низких давлениях доказывают, что процесс соответствует сорбции 2-го типа. Такие сорбционные системы перспективны для применения в различных технологических газовых системах, содержащих CO_2 .

Ключевые слова: силикагель, сорбция, углекислый газ, гидроксиэтилкарбамат, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132665122600613, EDN: NUSWSL

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение количества углекислого газа в атмосфере достигло исторического максимума. Одной из причин этого является деятельность человека, в результате которой количество выбрасываемых в атмосферу газов возросло в сотни раз. Вырубка лесов также замедляет утилизацию CO_2 . Ученые подсчитали, что с 1850-х гг. половина вы-

бросов CO_2 хранится в атмосфере, но большая его часть растворяется в океанских водах. С 2000 г. количество CO_2 в атмосфере увеличилось на 12% [1, 2].

В настоящее время вследствие глобального потепления, вызванного увеличением количества углекислого газа в атмосфере, растет число исследований, посвященных изменению климата. В том числе неуклонно растет количество исследований по сорбции углекислого газа. Однако они в основном сосредоточены на создании различных модифицированных полимеров и нанотрубок. В то же время, необходимы технологии, предназначенные для улавливания больших объемов CO_2 , образующегося в промышленности при сжигании топлива. Поэтому важно разрабатывать твердые, термостойкие, высокоэффективные сорбенты [3]. Для этих целей наиболее перспективными являются наноструктурированные материалы, поскольку они смогут удерживать большие объемы углекислого газа [4].

Соединения, используемые для сорбции углекислого газа, различаются в зависимости от химического состава, типа полимера, на котором они основаны, и основного механизма сорбции. В настоящее время предлагается множество методов их получения, в т. ч. нанотехнологии [5].

Среди наиболее распространенных сорбентов можно выделить сорбенты на основе природных и синтетических наноструктурированных силикатов, углеродных материалов, металлоорганических соединений, полимерных и ионно-жидких мембран [6–8]. Для улучшения сорбционных характеристик силикатные сорбенты часто подвергают дополнительной механической обработке и модифицируют полимерами [9].

Сорбция углекислого газа используется не только для очистки атмосферных газов, но и для повышения уровня эффективности технологических процессов за счет выделения CO_2 из топливных газов. Это связано с тем, что природные газы также содержат значительное количество углекислого газа [10, 11].

Для оценки эффективности сорбентов CO_2 можно использовать целый ряд характеристик:

- 1) кинетика сорбции и десорбции;
- 2) количество теплоты и тепловая мощность CO_2 ;
- 3) рабочая зона, температура сорбции;
- 4) восстанавливаемость и цикличность;
- 5) наличие загрязняющих веществ.

Идеальных сорбентов, отвечающих всем необходимым критериям, не существует, и вряд ли они будут обнаружены. Поэтому усилия исследователей направлены на разработку и производство сорбентов, подходящих для эксплуатации в конкретных условиях и для взаимодействия с определенными газовыми смесями [12].

Считается, что цеолиты обладают хорошими сорбционными свойствами благодаря их пористой структуре и распределению заряда между слоями. В настоящее время известно более 170 адсорбирующих цеолитов, идентифицированных на международном уровне. Их сорбционные свойства по отношению к углекислому газу изучаются с 1960-х гг. В литературе их физисорбцию объясняют водородным связыванием с силанольными группами и связыванием с центральными зарядами, а низкую (0.15 ммоль/кг) хемосорбцию — образованием карбонатов и карбоксилатов [13].

Сорбционная емкость углеродных сорбентов составляет около 2 ммоль/г, и большинство из них, как и цеолиты, подвержены физической сорбции. Поэтому при повышении температуры их сорбционная емкость быстро снижается. Однако с ростом давления сорбционная емкость увеличивается равномерно, это соответствует изотермам Ленгмюра [14].

Тот факт, что процесс десорбции углекислого газа при использовании углеродных сорбентов можно проводить при низких давлениях и относительно низких температурах, объясняется их низкой теплотой сорбции. Было обнаружено, что это обеспечива-

ет хорошие возможности для их повторного использования. Благодаря этому преимуществу углеродные сорбенты широко изучаются по сравнению с цеолитами. Однако даже при повышенной влажности их сорбционная емкость меняется незначительно [15, 16].

Наиболее распространены оксиды кальция и магния, которые используются для связывания больших количеств углекислого газа в результате образования карбонатов. Эта реакция теоретически составляет 17.8 ммоль/г сорбента, но на практике она намного ниже. Было установлено, что сорбция достигает 13.4 ммоль/г в течение 24 ч. Более того, сорбционная емкость оксида кальция в виде наночастиц в среде чистого углекислого газа достигает 16.6 ммоль/г [17]. Это показывает, что основная сорбционная активность проявляется за счет поверхности. Преимущество сорбентов на основе оксида кальция состоит в том, что их можно эксплуатировать даже при высоких температурах 600–1000°C. Недостатком является то, что они требуют больших затрат энергии для процесса десорбции. Кроме того, этот процесс является достаточно медленным, и процесс сорбции–десорбции может занять до 24 ч. Основная причина этого заключается в том, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуются углеводороды, а на второй стадии углеводороды превращаются в карбонаты [18].

Низкомолекулярные представители органических аминов и аминокислот образуют с углекислым газом комплексы в виде цвиттер-ионов. Показано, что сорбенты могут быть получены и путем иммобилизации таких соединений в неорганических порах [19].

В качестве сорбента авторы [13] использовали полиэтилен, термостойкость которого повышали за счет модификации наночастицами кремния [20]. Силикагель успешно используют в качестве сорбентов, в том числе получая его золь-гель методом [21].

Наиболее широко в последние годы изучены сорбенты углекислого газа на основе модификаций аминов и полиаминов на основе различных пористых твердых тел [22, 23].

Твердые сорбенты на основе аминов привлекли внимание исследователей благодаря их высокой сорбции CO₂, низкому энергопотреблению, высокой стабильности, кроме того они не загрязняют окружающую среду. Жидкие адсорбенты имеют недостатки, такие как высокая токсичность, пенообразование, они не термостойки – при высокой температуре происходит их деградация и/или испарение [24].

Основной величиной, характеризующей сорбционную емкость силикагелей, которые модифицированы аминогруппами, является количество содержащегося в них азота. Эти сорбенты отличаются высокой скоростью сорбции. Поскольку большая часть органических аминов находится на внешней поверхности, было обнаружено, что они заполняют 70% емкости за 1–10 мин. Показано, что скорости сорбции увеличивается с увеличением размера пор [25].

Сведения об использовании 2-гидроксиэтилкарбамида в качестве модификатора при синтезе сорбентов в научных публикациях встречаются редко. В исследовательской работе для изучения сорбционной способности соединений, содержащих большее количество аминогрупп, была проведена модификация 2-гидроксиэтилмочевинной.

Цель исследования – изучение изменения сорбционных характеристик силикагеля в результате модификации растворами 2-гидроксиэтилкарбамата различной концентрации, содержащими аминогруппы, и в рассмотрении возможности практического применения полученных сорбентов для сорбции углекислого газа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез материалов

Синтез 2-гидроксиэтилкарбамата (ГЭК). По методике, представленной в литературе [26], смесь мочевины и этаноламина в мольном соотношении 1 : 1 нагревали при 110°C до прекращения газовыделения. Выход 85%. Продукт реакции характеризовался температурами плавления (43°C) и кипения (130°C).

Получение силикагеля. В данной работе для получения золя кремниевой кислоты, золь-гель методом, 0.1 М раствор силиката натрия нейтрализован 0.1 М раствором соляной кислоты [27]. Затем золь выдерживали в течение 1 сут с последующей промывкой подкисленным водным раствором сульфата натрия, нагретым до 90°C и высушивали до постоянной массы при 110°C.

Модификация силикагеля. Были приготовлены 10, 20 и 30% растворы ГЭК в абсолютном этиловом спирте. Навески 5.0 г силикагеля выдерживали в 10.0 г раствора ГЭК в течение 2 ч. После этого высушивали при 80°C до сухой массы. Полученные сорбенты в зависимости от концентрации ГЭК в растворах, использованных для модификации силикагеля, обозначили как СГЭК-10, СГЭК-20 и СГЭК-30.

Степень модификации сорбента в растворах ГЭК рассчитывали по увеличению его массы.

Методы исследования

Состояние поверхности изучали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss).

ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе Shimadzu IR Tracer-100 (Япония) в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹.

Термические анализы выполнены на приборе Shimadzu TG-600 при 40–600°C. Для изучения кинетики сорбции и десорбции сорбенты сначала очистили от поглощенных газов и влаги путем нагревания в среде азота при 110°C в течение 30 мин, а затем выдерживали при 30, 50 и 80°C в среде CO₂ до постоянной массы. Повторяя процесс, можно было изучить рабочие циклы сорбентов.

Сорбционные свойства образцов исследовали по изменению массы сорбента в результате поглощения паров бензола при 25°C и различных давлениях в установке Мак-Бен–Бакра. Полученные результаты рассчитывали методом Браунера–Эммета–Теллера (БЭТ), удельную поверхность, емкость монослоя, объемную насыщенность, радиус пор сорбентов.

Исследование сорбции и десорбции CO₂. Процесс сорбции осуществлялся в U-образной трубке, одна сторона которой присоединялась к вакуумному насосу, а другая — к баллону с CO₂. В пробирку добавляли 1.00 г сорбента и выдерживали под вакуумом 0.8 в течение 20 мин. Затем насос выключали и из баллона выпускали CO₂. Давление контролировали манометром насоса. Процесс сорбции при различных температурах исследовали в термостате на водяной бане. Степень сорбции определяли взвешиванием массы сорбента после окончания процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Степень модификации сорбента. В табл. 1 представлены результаты изменения массы при модифицировании 5.0 г силикагеля в исходном состоянии.

Как видно из табл. 1, по мере увеличения концентрации ГЭК в растворе степень модификации сорбента существенно увеличивалась. Для дальнейших исследований был выбран образец СГЭК-30, потому что уровень модификации СГЭК-40 изменился очень мало.

Состояние поверхности сорбента. Микроскопическая структура модифицированный силикагель исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1). На фотографиях, сделанных с разрешением в 10 и 20 мкм, видно, что полученный сорбент имеет пористую структуру. Такая структура будет способствовать повышению сорбционной емкости сорбента.

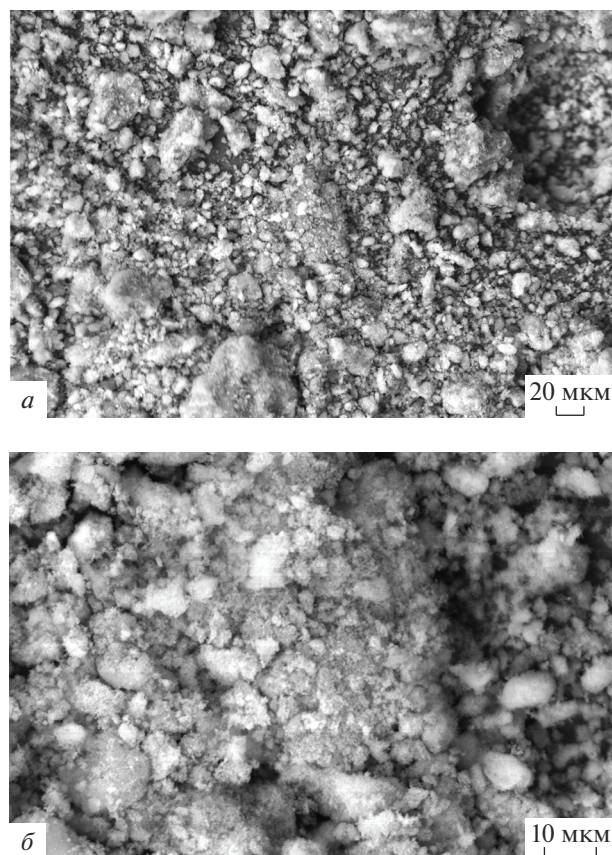
Исследование состава сорбента. Наблюдаемые широкие рефлексы в области 3000–3500 см⁻¹ характерны для валентных колебаний ОН-групп, NH-групп первичных и

Таблица 1. Результаты модификации силикагеля 2-гидроксиэтилкарбамата

Состав раствора для модификации, ГЭК/Этанол, %	Полученный образец	Масса силикагеля после модификации, г	Увеличение массы, %
10/90	СГЭК-10	6.08	21.6
20/80	СГЭК-20	7.12	42.4
30/70	СГЭК-30	7.76	55.2
40/60	СГЭК-40	7.78	55.6

вторичных аминов в области 3342 и 3207 см^{-1} и метиленовых групп в области 2900 – 3000 см^{-1} . Колебания связей $\text{C}=\text{O}$ наблюдаются в области 1651 – 1653 см^{-1} , а валентные колебания связей $\text{Si}-\text{O}$ полосы поглощения высокой интенсивности пиков в области 1037 – 1062 см^{-1} . Введение атомов азота сдвигает валентные колебания связей $\text{Si}-\text{O}$ с 1037 до 1050 см^{-1} в высокочастотную область (рис. 2).

Оценка термической стабильности сорбентов. Вид кривой TGA свидетельствует о постепенном изменении массы сорбента СГЭК-30 под воздействием высокой температуры (рис. 3). Так, потеря массы сорбента при нагревании от комнатной температу-

**Рис. 1.** СЭМ-изображения образца СГЭК-30 при 20 мкм (а) и 10 мкм (б).

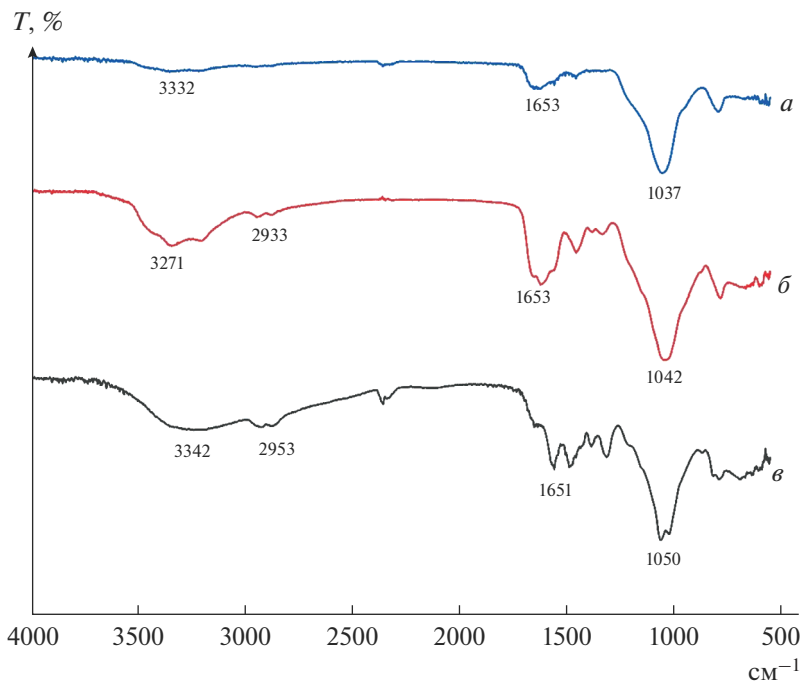


Рис. 2. ИК спектры образцов модифицированных сорбентов. а – СГЕК-10; б – СГЕК-20; в – СГЕК-30.

ры до 200°C составила 12.5%; от 200 до 400°C – 8.6%, от 400 до 600°C – 6.4%. Анализ кривых TGA и DTA (рис. 3) позволяет предположить, что нагрев до 200°C приводит к полной дегазации образец – удалению поглощенных атмосферных газов и влаги, а последующая потеря массы вызвана разрушением поверхностных силанольных групп и ГЭК.

Исследование сорбционной емкости сорбентов. Изучено изменение максимальной сорбционной емкости в ходе циклов сорбция/десорбция модифицированных сорбентов. Использовались максимальные сорбционные емкости при 30°C для сорбции и 80°C для десорбции (рис. 4). При циклической работе модифицированных сорбентов в 2-х диапазонах температур наблюдалось снижение на 7–10% после 5-ти циклов сорбции–десорбции. Такое снижение можно объяснить частичным удалением аминогрупп при высокой температуре, поскольку сорбционная емкость немодифицированного образца СИЛ практически не изменялась. Оптимальной температурой для процесса десорбции являлась температура ~80°C. При более высокой температуре десорбция происходила быстрее и полнее, что приводило к значительному уменьшению количества эффективных рабочих циклов. Однако, если десорбция осуществлялась при 100°C, максимальная сорбционная емкость образца СГЭК-30 через 30 мин снижалась более чем на 30%.

Сорбционные свойства сорбентов существенно зависят от температуры газовой системы. При высоких температурах их сорбционная емкость CO₂ уменьшается. Сорбция CO₂ при 80°C для модифицированного силикагеля составляет ~0.2%, а при температуре выше 100°C сорбция практически отсутствует (рис. 5).

Текстурные характеристики поверхности сорбентов. Сорбционной активности сорбентов способствует увеличение их площади поверхности. Поверхностные свойства

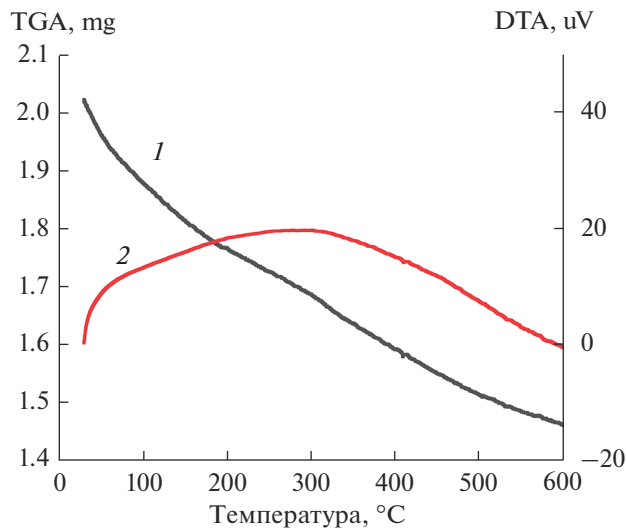


Рис. 3. Кривые термогравиметрического (1) и дифференциального термического анализа (2) сорбента СГЭК-30.

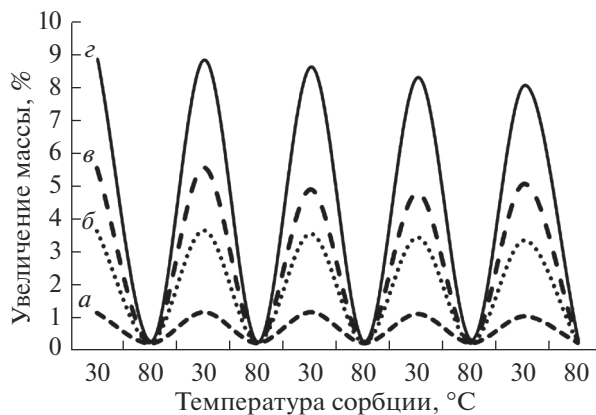


Рис. 4. Циклическое изменение массы модифицированных силикагелей при циклах сорбции–десорбции CO_2 в сравнении с немодифицированным силикагелем. а – СИЛ, б – СГЭК-10; в – СГЭК-20; г – СГЭК-30.

сорбентов, основанные на поглощении паров бензола сорбентом при низком давлении, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, площадь поверхности немодифицированного силикагеля СИЛ достигает $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Его поверхностные свойства соответствуют свойствам силикагеля марки КСМК. Однако органическое соединение ГЭК, используемое для модификации, заполняет поры сорбента. В результате, с увеличением количества ГЭК, площадь поверхности мезопор уменьшается по мере их заполнения. По методу БЭТ определена площадь поверхности: СГЭК-10 – 180, СГЭК-20 – 150 и СГЭК-30 – $98 \text{ м}^2/\text{г}$. Такое снижение площади поверхности модифицированных сорбентов по мере увеличения

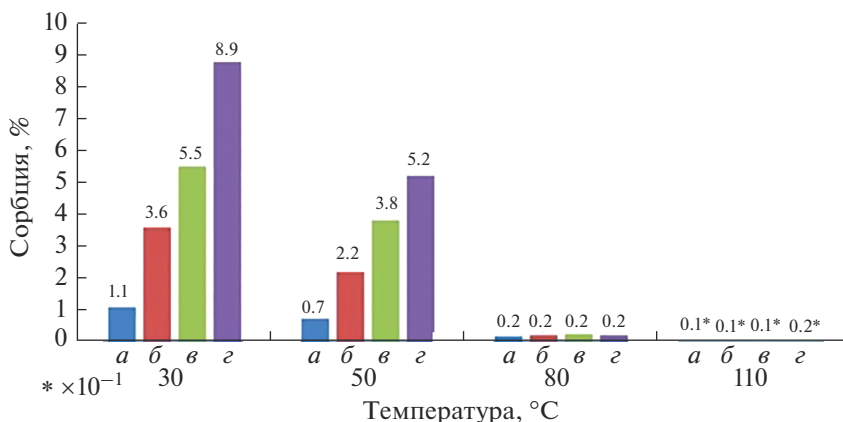


Рис. 5. Температурная зависимость максимальной сорбционной емкости сорбентов: а – СИЛ; б – СГЕК-10; в – СГЕК-20; з – СГЕК-30.

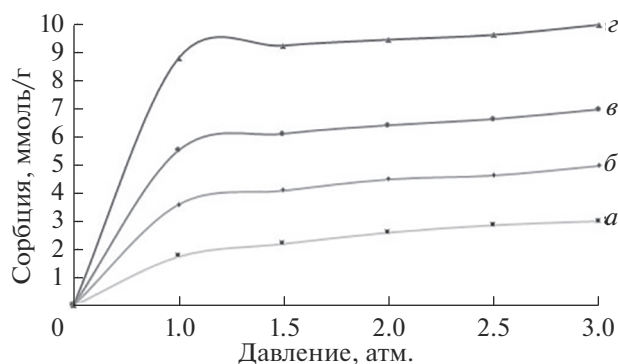


Рис. 6. Изотерма сорбции CO_2 модифицированными силикагелями. а – СИЛ; б – СГЕК-10; в – СГЕК-20; з – СГЕК-30.

концентрации модификатора ГЭК объясняет, почему более высокие концентрации модификатора не улучшают сорбционную емкость.

Сорбционные свойства. Изучение сорбции углекислого газа при высоких давлениях показало, что сорбция газа увеличивается с увеличением давления. Однако из-за не-

Таблица 2. Свойств поверхности сорбентов в зависимости от степени их модификации 2-гидроксипропилкарбамат

№	Образцы	Емкость монослоев, моль/кг	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем насыщения, л	Радиус пор, нм
1	СИЛ	3.8	704	0.20	0.42
2	СГЕК-10	0.8	180	0.25	1.52
3	СГЕК-20	0.6	150	0.21	2.76
4	СГЕК-30	0.4	98	0.19	3.86

достатков прибора получить очень точные результаты не удалось. Точность измерения давления 0.1 атм. Результаты показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что емкость сорбции модифицированных силикагелей при высоких давлениях в несколько раз выше, чем у не модифицированных силикагелей.

Из рис. 6 видно, что наиболее эффективным сорбентом углекислого газа показал себя силикагель СГЭК-30, сорбционная емкость которого при нормальном давлении (1 атм.) составила ~9 ммоль/г. При повышении давления сорбционные характеристики меняются мало и достигают ~10 ммоль/г при давлении 3 атм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены оптимальные условия модификации силикагеля водными растворами 2-гидроксиэтилкарбамата (ГЭК). Несмотря на то, что площадь поверхности силикагелей, модифицированных ГЭК, уменьшалась по мере увеличения концентрации ГЭК, сорбционная емкость углекислого газа увеличивалась. Анализ текстурных и сорбционных характеристик модифицированных сорбентов позволяет заключить, что оптимальной является модификация силикагеля 30% водным раствором ГЭК.

Установлено, что в результате повышения давления до 3 атм сорбция CO₂ увеличивается с ~9 до ~10 ммоль/г для сорбента, модифицированного 30% раствором.

Определены оптимальные условия цикличности процесса сорбции–десорбции, когда сорбция протекает при 30°C, а десорбция – при 80°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K., Stocker Thomas F. High-resolution carbon dioxide concentration record 650.000–800.000 years before present // *Nature*. 2008. V. 453. № 7193. P. 379–382.
2. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov [Electronic resource]. URL: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed: 27.04.2022).
3. Chen S., Jia B., Peng Y., Luo X., Huang Y., Jin B. CO₂ Adsorption Behavior of 3-Aminopropyltrimethoxysilane-Functionalized Attapulgite with the Grafting Modification Method // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 47. P. 17150–17161.
4. Li Q., Zhang H., Peng F., Wang C., Li H., Xiong L., Guo H., Chen X., Monoethanolamine-Modified Attapulgite-Based Amorphous Silica for the Selective Adsorption of CO₂ from Simulated Biogas // *Energy and Fuels*. 2020. V. 34. № 2. P. 2097–2106.
5. Ramezanipour Penchah H., Ghaemi A., Ganadzadeh Gilani H. Benzene-Based Hyper-Cross-Linked Polymer with Enhanced Adsorption Capacity for CO₂ Capture // *Energy and Fuels*. 2019. V. 33. № 12. P. 12578–12586.
6. Taheri F.S., Ghaemi A., Maleki A. High Efficiency and Eco-Friendly TEPA-Functionalized Adsorbent with Enhanced Porosity for CO₂ Capture // *Energy and Fuels*. 2019. V. 33. № 11. P. 11465–11476.
7. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. Улавливание и хранение диоксида углерода – проблемы и перспективы // *Башкирский химический журн.* 2020. Т. 27. № 3. С. 103–115.
8. Дабижка О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // *Неорган. матер.* 2021. Т. 57. № 4. С. 419–428.
9. Gulaim A., Seisenbaeva, Lamiaa M.A. Ali, Ani Vardanyan, Magali Gary-Bobo, Tetyana M. Budnyak, Vadim G. Kessler, Jean-Olivier Durand. Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 406. P. 124698.
10. Sridhar S., Smitha B., Aminabhavi T.M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes – A review // *Purif. Rev.* 2007. V. 36. № 2. P. 113–174.
11. Shukurov D.Kh., Turaev Kh.Kh., Tojiyev P.J., Karimov M.U. Synthesis of Polyaniline Dye Pigment and Its Study in Dye-Sensitive Solar Cells // *IJET*. 2022. № 70(4). P. 236–244.
12. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources // *ChemSusChem*. 2009. V. 2. № 9. P. 796–854.

13. Pawlesa J., Zukal A., Čejka J. Synthesis and adsorption investigations of zeolites MCM-22 and MCM-49 modified by alkali metal cations // *Adsorption*. 2007. V. 13. № 3–4. P. 257–265.
14. Chue K.T., Kim J.N., Yoo Y.J., Cho S.H., Yang R.T. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 2. P. 591–598.
15. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., Poston J.A. Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon // *Energy and Fuels*. 2001. V. 15. № 2. P. 279–284.
16. Sarker A.I., Aroonwilas A., Veawab A. Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO₂ Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons // *Energy Procedia*. 2017. V. 114. P. 2450–2459.
17. Barker R. The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 2007. V. 23. № 10. P. 733–742.
18. Xia X., Zhang L., Li Z., Yuan X., Ma C., Song Z. Recovery of CaO from CaSO₄ via CO reduction decomposition under different atmospheres // *J. Environ. Manage.* 2022. V. 301. P. 11385.
19. Khatri R.A., Chuang Steven S.C., Soong Y., Gray M. Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: A combined fourier transform infrared and mass spectrometry study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 10. P. 3702–3708.
20. Ghaemi A., Mashhadimoslem H., Zohourian Izadpanah P. NiO and MgO/activated carbon as an efficient CO₂ adsorbent: characterization, modeling, and optimization // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 19. № 2. P. 727–746.
21. Cucu E., Dalkılıç E., Altundas R., Sadak A.E. Gas sorption and selectivity study of N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-phenylenediamine based microporous hyper-crosslinked polymers // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 330. P. 111567.
22. Sadraei R., Cucchiara F., Magnacca G., Testa M.L. Surface functionalization of handleable silica-based mesoporous materials for CO₂ sequestration: Synthesis, characterization and performance // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101542.
23. Cherevotan A., Raj J., Peter S.C. An overview of porous silica immobilized amines for direct air CO₂ capture // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. № 48. P. 27271–27303.
24. Wang F., Yu L., Li Y., Huang D. CO₂ Adsorption Capacity of Organic Alkali Sorbent CPEI from Polyethyleneimine // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2021. V. 2021. P. 1–18.
25. Curran G.P., Fink C.E., Gorin E. Carbon dioxide-acceptor (coal) gasification process. Studies of acceptor properties // *Adv. Chem. Ser.* 1967. V 69. P. 141–65.
26. Беляев П.Г., Хисамутдинов Г.Х., Шарыпова С.Г., Коновалова В.П., Кондюков И.З., Валешный С.И., Смирнов С.П., Ильин В.П. Разработка новой технологии получения ксимедона // *Химико-фармацевтический журн.* 2008. Т. 42. № 4. С. 43–45.
27. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Электронный ресурс. <https://www.chem21.info/info/173216/>