

[0000-0001-7113-9892] **В. М. Вязовик**, *д-р техн. наук, доцент*,

e-mail: v.viazovyk@chdtu.edu.ua

[0000-0002-7236-7130] **В. В. Починок**, *аспірант*,

Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

[0000-0003-1400-6131] **Д. Ю. Шинкаренко**,

*головний судовий експерт відділу досліджень матеріалів речовин і виробів,*  
Черкаський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України  
вул. Пастерівська, 104, м. Черкаси, 18009, Україна

## КЛАСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В УМОВАХ ЕКОНОМІКИ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛУ

*У статті наведено основні методи переробки вуглекислого газу в різні сполуки, окреслено їх переваги й недоліки з погляду можливості їх використання для циркуляційної економіки. Це:*

*- звичайне термічне перетворення вуглекислого газу. У свою чергу, поділяється на розщеплення вуглекислого газу та перетворення  $\text{CO}_2$  у поєднанні з ко-реактивом, метаном,  $\text{H}_2$  або  $\text{H}_2\text{O}$ . Перший спосіб не дуже ефективний і використовується мало. Другий дає змогу отримувати різноманітні органічні сполуки;*

*- сонячна термохімічна конверсія – використання сонячної енергії для термохімічного перетворення. Цей метод не потребує додаткових джерел енергії і не справляє негативного впливу на навколишнє середовище;*

*- фотохімічне перетворення. Цей метод відрізняється від сонячного перетворення тим, що він використовує енергію фотонів для здійснення реакції;*

*- безхімічна конверсія. Таке перетворення сонячної енергії в хімічну є «природним» фотосинтезом для виробництва біопалива;*

*- електрохімічне перетворення. Це метод, при якому електрична енергія подається для створення потенціалу між двома електродами осередку, що дає можливість перетворювати вуглекислий газ на хімічні сполуки;*

*- плазмова технологія перетворення вуглекислого газу. Це метод, який використовує різні типи плазми. Серед розрядів як найбільших джерел плазми, що використовуються для перетворення вуглекислого газу, є діелектричний бар'єрний розряд (також званий «тихим» через «повільні» електрони), мікрохвильова піч, ковзна дуга, тління, корона, іскра та імпульс.*

*Зазначені технології і методи утилізації  $\text{CO}_2$  можуть використовуватися залежно від поставленої задачі, специфіки і можливостей регіону, де планується їх використання.*

**Ключові слова:** *вуглекислий газ, конверсія, органічні сполуки, технологія уловлювання та зберігання вуглецю, парникові гази.*

**Вступ.** З давніх часів людство отримує тепло, електрику при спалюванні палива, утворюючи велику кількість вуглекислого газу ( $\text{CO}_2$ ). Вуглекислий газ є парниковим газом і займає верхню позицію в загальному обсязі викидів серед інших газів, таких як оксид вуглецю (II) ( $\text{CO}$ ), метан ( $\text{CH}_4$ ), хлорфторвуглеці. Збільшення викидів парникових газів спричиняє значні зміни клімату і може призвести до таких наслідків, як підвищення глобальної температури і зміна характеру вітру. Китай займає перше місце за викидами  $\text{CO}_2$  з 24 % світових викидів, за ним йдуть Сполуче-

ні Штати Америки (18 %), Індія (вносить близько 5 %). Україна займає 29-е місце за викидами  $\text{CO}_2$  [2].

Згідно зі спостереженнями океанографічного інституту Скриппс (Scripps Institution) концентрація  $\text{CO}_2$  у навколишньому повітрі планети перевищила позначку 415 ppm. Це може викликати потепління клімату в результаті парникового ефекту. Відповідно до Кіотського протоколу, а пізніше підписаних Паризьких домовленостей промислово розвинені країни повинні зменшувати викиди парникових газів в середньому на 5,2 % на рік. Для

попередження парникового ефекту необхідно знизити вміст  $\text{CO}_2$  до рівня, що існував у доіндустріальну епоху – до 350 ppm (нині майже 416 ppm). Тому актуальним є розвиток технологій переробки та утилізації  $\text{CO}_2$ , щоб зменшити згубний вплив цього газу [1-2]. В спеціальній доповіді [3] про глобальне потепління Міжнародної групи експертів зі зміни клімату (МГЕЗК) в Інчхоні, Республіка Корея, 6 жовтня 2018 р. зазначалося, що при поточних темпах викидів у період між 2030 і 2050 рр. в світі настане потепління на  $1,5^\circ\text{C}$ , що призведе до суттєвої зміни клімату. Генеральний секретар Всесвітньої метеорологічної організації Петтері Тааласа вказує, що «середня глобальна температура вже більш ніж на  $1^\circ\text{C}$  вища, ніж у доіндустріальну епоху. Обсяг арктичного морського льоду зменшується, а підвищення рівня моря прискорюється. Ми страждаємо від більш екстремальних погодних умов. Підвищення температури на кожному частку градуса має значення» [2].

При отриманні і транспортуванні електроенергії та тепла викидають найбільшу кількість вуглекислого газу. Відомо, що джерелом викидів  $\text{CO}_2$  в атмосферу є димові гази енергетичних установок різного типу, потужності й призначення. Одна велика ТЕЦ, що працює на природному газі, споживає від 0,5 до 2 млн  $\text{m}^3$  газу на добу, утворюючи викиди вуглекислоти в кількості від 1000 до 4000 т/добу. Інші джерела викидів  $\text{CO}_2$ : хімічні промислові процеси, лісове господарство та зміни в землекористуванні. Згідно з даними статистичного відділу ООН [1] кожен хвилину в атмосферу Землі викидається 32 000 т  $\text{CO}_2$ .

**$\text{CO}_2$  як складова циркулярної економіки.** Циркулярна економіка – це загальна назва діяльності, спрямованої на енергозбереження, регенеративне екологічно чисте виробництво та споживання. На відміну від традиційної моделі економічного розвитку, циркулярна модель є найбільш вдалим способом збереження ресурсів і матеріалів, а відтак шляхом до постійного економічного зростання.

Поштовхом до того, щоб повна утилізація та переробка всіх викидів перетворилися на головну мету для цілого світу, стали зміна клімату та виснаження природних ресурсів.

Щоб економіка стала циркулярною, конче необхідно набагато більше, ніж просто повна утилізація всіх відходів. Наш світ очікують радикальні зміни: від вибору сировини, спо-

собів розробки продукції та нових концепцій обслуговування до широкого використання побічних продуктів одного виробництва як повноцінної сировини для іншого.

Крім основного – зміни свідомості виробника та споживача, для циркулярної економіки не менш важливо налагодити тісну співпрацю між промисловістю, дослідниками та владою. Наукові дослідження покликані створити нові моделі бізнесу і зразки продукції, де від самого початку враховуватимуть необхідність легкого техобслуговування, багаторазового використання та подальшої переробки [4].

Для зменшення вмісту  $\text{CO}_2$  в атмосферному повітрі світовою науковою спільнотою було запропоновано так звану технологію вловлювання та зберігання вуглецю (УЗВ). Завдяки цій технології можна зменшити викиди діоксиду вуглецю шляхом запобігання його виходу в атмосферу, а потім транспортувати й закачувати його для постійного безпечного зберігання до підземного сховища. Технологія дасть змогу забезпечити виробництво органічних реагентів і палива, яке може бути використано для отримання електроенергії та на автотранспорті як пальне. Тому пошук принципово нових ефективних методів зниження емісії вуглекислого газу за рахунок залучення його в технологічні процеси стає надзвичайно актуальним [5].

В останні роки  $\text{CO}_2$  використовується в різних галузях, наприклад, виробництво хімічних реактивів, безалкогольних напоїв, їжі, агрохімії, зварювання, спіновання, вогнегасники, пальне або як розчинник у таких різних процесах, як сушіння, чищення, відділення, очищення води, пакування тощо.

Сучасний стан технології переробки вуглекислого газу досяг дуже високого рівня. Існують різноманітні напрями переробки  $\text{CO}_2$ . Це технології отримання різноманітних органічних сполук за різними за своєю концепцією методами, переробка  $\text{CO}_2$  на вуглець, який потім використовується як звичайне тверде паливо для теплоенергетики і металургії. Проте найбільший інтерес становлять, в першу чергу, методи з переробки оксиду вуглецю (IV) в різноманітні сполуки, які можуть далі використовуватися як реагенти в промисловості, паливо і навіть як харчові продукти.

В таблиці 1 показано, що саме можна отримати із вуглекислого газу.

Таблиця 1 – Сполуки, які можна отримати із CO<sub>2</sub> [6, 7]

Речовина	Випуск за рік, тонн	Кількість утилізованого CO <sub>2</sub> як сировини за рік, тонн
Карбамід	150 млн	112 млн
Метанол	100 млн	2 млн
Саліцилова кислота	70 тис.	30 тис.
Формальдегід	9,7 млн	-
Мурашина кислота	700 тис.	-
Циклічні карбонати	80 тис.	40 тис.
Етиленові карбонати	-	-
Ді-метил карбонати	10 млн	-
Сополімери	-	-
Полімери	-	-
Тонкі хімікати (наприклад біотин)	-	-

Як у науковій, так і в науково-популярній літературі в усьому світі наведено величезну кількість описів методів і технологій з перетворення вуглекислого газу в органічні сполуки. Однак так сталося, що в науковій літературі країн колишнього СРСР більшість цих методів і технологій не згадується, а в звичайній науково-популярній літературі іноді з'являються короткі публікації загального типу. Із тих методів, що найбільше згадуються, – старий класичний метод переробки CO<sub>2</sub> в органічні сполуки в каталітичних реакторах при високих температурах і тисках. Цей спосіб було розроблено ще в першій половині ХХ ст., і велика кількість вчених займаються його модернізацією та покращенням. Другий метод, що найчастіше згадується біологами, – це переробка вуглекислого газу рослинами і мікроорганізмами. Проте цей метод є не таким поширеним у країнах колишнього СРСР.

**Мета та задачі дослідження.** Метою цієї роботи є порівняння існуючих у світі технологій утилізації вуглекислого газу з погляду їх можливості використання в циркуляційній економіці.

Було поставлено наступні задачі:

- розглянути усі можливі методи переробки вуглекислого газу в цільові продукти;
- визначити ступінь вірогідності використання розглянутих методів у циркуляційній економіці;
- запропонувати метод визначення перспективності кожного з методів для конкретного регіону.

**Опис технологій по зменшенню вмісту CO<sub>2</sub> в атмосферному повітрі.** Розглянемо наявні методи переробки вуглекислого газу.

*Чисте розщеплення CO<sub>2</sub>.* Цей метод є не дуже ефективним на сьогоднішній день. Із термодинамічної точки зору, зв'язки вуглекисень відносно сильні, енергія зв'язку становить 783 кДж/моль і енергія Гіббса – 394 кДж/моль, що вказує на стабільність CO<sub>2</sub>. Для її перетворення дуже важко створити сприятливі умови. Загальна реакція записується за рівнянням



Однак високе значення ΔН не означає, що цей процес неможливий. Для цього необхідне активне видалення одного з продуктів (СО або O<sub>2</sub>), що змістить рівновагу цієї реакції значно ліворуч. Термічне розщеплення CO<sub>2</sub> можливе термодинамічно і енергетично лише при дуже високих температурах. Як бачимо з графічних залежностей конверсії CO<sub>2</sub> та енергетичної ефективності, поданих у [8], рівноважний вихід СО і O<sub>2</sub> змінюється від менш ніж 1 % при температурах, нижчих 2000 К, до 45–80 % при 3000–3500 К.

Найбільш доречними дослідженнями щодо термічного розщеплення CO<sub>2</sub> є мембранні реакторні системи. Вони продемонстрували можливість отримання СО і O<sub>2</sub> шляхом безпосереднього термічного розщеплення CO<sub>2</sub> – при нижчих температурах, ніж передбачено рівновагою – за допомогою використання напівпроникних мембран для вилучення кисню. Проте досягнуті загальні ефективні перетворення 0,5–2 % є занадто низькими, щоб їх можна було вважати практичними для успішного застосування в промисловому масштабі.

Ю. Нігара і Б. Калес використовували стабілізовану кальцієцирконієву мембрану і СО як газ продування [8].

При температурі 1954 К вони змогли досягти конверсії 21,5 %, тоді як рівноважне виробництво становило лише 1,2 % при тій же температурі. Загальна конверсія, проте, була набагато нижчою через проникнення  $O_2$  крізь мембрану, в результаті чого він рекомбінував з газом продування  $CO$  з утворенням  $CO_2$  [7].

Н. Ітох, А. Санчес та ін. використовували мембранний реактор з твердим оксидом ( $SrCo_{0,5}$  та  $FeO_3$ ) і метан та гелій як газу продування. Конверсії до 10 % було виявлено при температурі 1213 К, що на один-два порядки вище, ніж те, що можна було, за очікуванням, отримати звичайним шляхом. Проте вихідний газ був розбавлений чотирма молекулами гелію на одну молекулу  $CO_2$  і, коли це береться до уваги, ефективна конверсія досягла тільки 2 % [10]. Досягнуті загальні конверсії в 0,5–2 % занадто малі, тому цей метод не набув поширення.

Оскільки дотепер жоден із зазначених вище альтернативних підходів до розщеплення  $CO_2$  при більш низьких температурах ще не досяг прийнятних перетворень та енергетичної ефективності, термокаталітичне розщеплення  $CO_2$  нині не застосовується в промисловості. Причиною цього є високе енергоспоживання і, крім того, відсутність ефективних технологій поділу  $CO$  і  $O_2$  при високих температурах, щоб уникнути потрапляння вибухонебезпечної суміші.

*Каталітична конверсія.* Це найпоширеніший і найбільш вивчений напрям переробки  $CO_2$  в органічні сполуки. Існують два основні типи каталізаторів, які можна застосовувати для цього процесу: гомогенні і гетерогенні. Перші (наприклад каталізатори на основі  $Ru$ ,  $Rh$  і  $Ir$ ) ефективні для утворення мурашиної кислоти і форміатів, але складніші для використання в комерційних цілях, тоді як останні (наприклад каталізатори на основі  $Fe$ ,  $Cu$  і  $Ni$ ) практичніші для промислового застосування, але вони часто є збитковими через низькі виходи і низьку селективність. В результаті, значні нововведення в каталітичних системах необхідні для того, щоб зробити економічно доцільним термокаталітичне відновлення  $CO_2$ .

У промисловості поширені такі напрями переробки  $CO_2$  в органічні сполуки, як отримання метанолу, етанолу, формальдегіду, діметилового ефіру (ДМЕ). Найпоширенішим напрямом є переробка в метанол. Поступово набирає значення отримання інших спиртів,

наприклад таких, як етанол. Розроблено низку технологій, які дають змогу отримувати етанол такої чистоти, що може бути використаний у харчовій промисловості. Так, у США Г. Константайн та С. Шиен, які є засновниками фірми Air Co, отримують харчовий етиловий спирт із  $CO_2$  для виробництва горілки [9]. Формальдегід та ДМЕ найчастіше утворюються вже з метанолу.

*Конверсія  $CO_2$  з ко-реагентом.* Термокаталітичне розщеплення  $CO_2$  через високе енергоспоживання та низьку енергоефективність без використання спільного реагенту неможливе. Тобто з ко-реагентом, який має більш високу вільну енергію Гіббса, значно легше конвертувати  $CO_2$ . Так,  $CH_4$  має  $\Delta G^\circ = -50,7$  кДж/моль, а  $H_2$  –  $\Delta G^\circ = 0$  кДж/моль. Ці сполуки, в молекулу яких входить водень, віддають власну хімічну енергію для сприяння конверсії  $CO_2$ .

Таким чином, найпоширенішими є процеси з перетворення  $CO_2$  в присутності або  $CH_4$ , або  $H_2$ . Процес в присутності метану (сухий риформінг) є традиційним процесом риформінгу  $CO_2$  в синтез-газ (суміш  $H_2$  і  $CO$  та  $H_2O$ ). Комбінація діоксиду вуглецю і водню (гідрування) може бути використана для отримання спиртів. Найбільш цікавий метод – це комбіноване перетворення  $CO_2$  та  $H_2O$ . Цей метод (штучний фотосинтез) слабо досліджений. Вода є дешевим і доступним джерелом водню й імітує природний фотосинтез.

*Гідрування  $CO_2$ .* Як гідрування  $CO_2$  в метан (реакція Сабатьє), так і метанування  $CO_2$  і селективне гідрування  $CO_2$  в метанол є поширеними методами конверсії  $CO_2$ . Ця реакція дуже екзотермічна, і щоб зрушити рівновагу в бік продуктів, необхідні невисокі температури і високі тиски.

Процес відновлення через високе окиснення вуглецю складається з восьмиелектронного процесу, що значно обмежує перебіг реакції і вимагає каталізатора з високими швидкостями і селективністю. На  $Ni$ -каталізаторах конверсія  $CO_2$  становить 95 %, а при температурі 700 К – 100 %. На рисунку 1 зображено, що найкращий результат конверсії вуглекислого газу досягається в температурному діапазоні 100–400 °С, що є енергетично позитивним для метанування. Процес комерційно вигідний, якщо водень використовується з поновлюваних джерел енергії, а  $CO_2$  надходить з дешевих доступних потоків відходів [8].

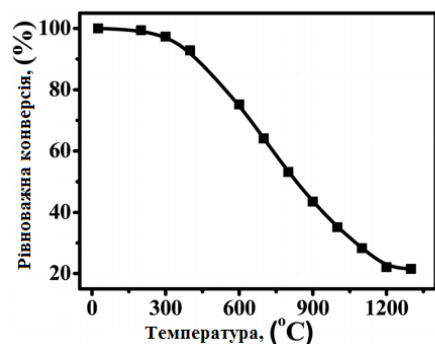


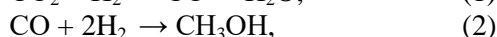
Рисунок 1 – Рівноважні конверсії вуглекислого газу в реакції метанування [8]

Селективне гідрування  $\text{CO}_2$  в метанол являє собою процес, який нині застосовується в промисловому масштабі. Більшість катализаторів для гідрування  $\text{CO}_2$  містять  $\text{Cu}$  і  $\text{Zn}$  разом з різними модифікаторами ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$  та ін.). Ліав і С. Шіен отримали ультрадисперсні катализатори на основі  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  за допомогою відновника, водночас дисперсія та стабільність міді можуть бути покращені за допомогою легування  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zr}$  і  $\text{Th}$ . Сайто повідомив, що додавання  $\text{Al}$  або  $\text{Zr}$  покращує дисперсію частинок міді, тоді як  $\text{Ga}$  або  $\text{Cr}$  збільшує питому активність на одиницю площі  $\text{Cu}$  поверхні катализатора. Подальші дослідження показали, що на основі  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  були високоактивними для синтезу метанолу з  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$  такі багатокомпонентні катализатори, як  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  [10].

Додавання невеликої кількості колоїдного діоксиду кремнію до багатокомпонентних катализаторів значно покращує їх, збільшуючи термін використання. А. Нітта та ін. зазначали, що додавання певної кількості  $\text{ZnO}$  до  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  катализатора може значно посилити його активність [12]. Катализатори на основі благородних металів (наприклад  $\text{Pd}$ ) демонструють значну вищу активність та селективність гідрування  $\text{CO}_2$  до метанолу і суттєво впливають на продуктивність катализатора. Едвін та ін. досліджували каталітичні показники таких присадок до  $\text{Pd}$ , як  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Експеримент показав, що селективність за метанолом може досягати понад 89 % при 623 K і 12 МПа на  $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ . І. Фан та ін. повідомляли, що катализатор типу  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  має вищу активність і довший термін служби. Нещодавно Ліенг розробив тип катализаторів  $\text{Pd}-\text{ZnO}$ , нанесених на багатостінні вуглецеві нанотрубки

(MWCNT), які показали відмінні показники щодо гідрування  $\text{CO}_2$  до метанолу. Також повідомляється, що катализатор  $\text{PtW}/\text{SiO}_2$  використовується при гідруванні  $\text{CO}_2$ . В умовах 473 K, 3 МПа та співвідношення  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  селективність метанолу може досягати 92,2 % при перетворенні  $\text{CO}_2$  2,6 % [12].

Найбільш поширеним промисловим катализатором є мідь ( $\text{Cu}$ ), нанесена на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  з великою площею поверхні (часто з додаванням  $\text{ZnO}$ ). Реакції для селективного гідрування  $\text{CO}_2$  мають вигляд:



Реакція (3) є екзотермічною реакцією, швидкість якої визначається ступенем активності  $\text{CO}_2$ . Легування металів сприяє процесу. Тому досліджуються катализатори на основі міді, промотивовані  $\text{Pd}$  і  $\text{Ga}$ .

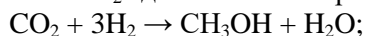
Утворення води як побічного продукту є одним із основних недоліків селективного гідрування  $\text{CO}_2$  в метанол. На нього витрачається до третини  $\text{H}_2$ . Термодинаміка цього процесу не така сприятлива, як для виробництва із синтез-газу (за реакціями (2) і (3)). Тому в промисловості метанол зазвичай отримують із синтез-газу в співвідношенні 3:1 ( $\text{CO} + 3\text{H}_2$ ), у той час як  $\text{CO}_2$  додається для усунення надлишку  $\text{H}_2$  в сировині (порівняно з реакцією (2)), і, нарешті, вода, що утворюється за реакцією (3), рециркулюється за допомогою перетворення води в газ (зворотна реакція (1)) [6].

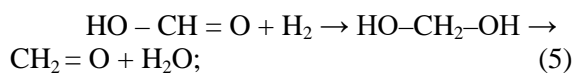
Нині селективне гідрування  $\text{CO}_2$  з  $\text{H}_2$  в метанол є найбільш поширеним процесом прямого перетворення  $\text{CO}_2$  в хімікати і паливо.

У таблиці 2 наведено можливі варіанти катализаторів гідрування  $\text{CO}_2$ . Як видно з таблиці, розповсюдженими металами в катализаторах при гідруванні є цинк, мідь та паладій. Процеси проходять при високих тисках і температурах від 200 до 302 °C.

Синтез метанолу з оксиду вуглецю (II) і водню на мідь-цинкооксидному катализаторі за наступних умов: температура – 250 °C, тиск – 7 МПа є сучасним промисловим методом [14]. У таблиці 3 подано гетерогенні катализатори та синтези на основі оксиду вуглецю і водню.

Отримання метанолу шляхом хімічної переробки  $\text{CO}_2$  здійснюється за реакціями:





Зниження температури реакції або збільшення тиску реакції, з термодинамічної точки зору, може сприяти синтезу метанолу. При підвищенні температури реакції понад 513 К збільшується ступінь активації  $\text{CO}_2$  і подальшого утворення метанолу. Крім метанолу, в процесі гідрогенізації  $\text{CO}_2$  утворюються інші побічні продукти, такі як  $\text{CO}$ , вуглеводні та вищі спирти.

На сучасних установках синтез метанолу проводиться з використанням каталізаторів наступних типів:

- середньотемпературні – залізо-хромові і низькотемпературні – цинк-мідні. Їх вироб-

ництво включає дві основні стадії: приготування контактної маси і відновлення її до активного стану. Цинк-хромові каталізатори мають склад  $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ;  $2,3 \text{ ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ;  $3,3 \text{ ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , з яких найбільш активними виявились каталізатори, де співвідношення цинку до хрому дорівнює 2,0–2,5/1 [13]. Каталізатори, що містять цинк і хром, мають високу термічну, механічну та хімічну стійкість, є стійкими до отрут, але суттєву продуктивність конверсії та селективність за цільовим продуктом виявляють лише за температури 400 °С і тиску понад 30,0 МПа.

- високотемпературні – цинк-хромові – термічно більш стабільні, але мають меншу активність порівняно з низькотемпературними цинк-мідними.

Таблиця 2 – Каталізатори каталізаторів гідрування  $\text{CO}_2$  в метанол [13]

Каталізатор	Умови гідрування	Продукт	Ступінь конверсії $\text{CO}_2$	Селективність за метанолом, %
Cu/SiO <sub>2</sub> імпрегнований	4 МПа 533 К	CH <sub>3</sub> OH	15–20 %	98
Ni/Ga/ SiO <sub>2</sub> імпрегнований	0,1 МПа 473 К	CH <sub>3</sub> OH CO	0,25 моль/моль	-
PdZn домішки Co	3 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO	0,6 %	60
Cu/CeO	CO <sub>2</sub> 0,05 МПа, H <sub>2</sub> – 0,45 МПа 575 К	CH <sub>3</sub> OH CO	1,3 моль/см <sup>2</sup> с	-
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> домішки Co	36 МПа 533 К 1 CO <sub>2</sub> :3 H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH CO	37 %	72
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> домішки Co	36 МПа 533 К 1 CO <sub>2</sub> :10 H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH CO	95 %	98
Ga/Pd/β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> імпрегнований Pd(Ac)	3 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH, CO ДМЕ	< 1 %	52
Pd/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> домішки Co Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO, CH <sub>4</sub> , HCOOCH <sub>3</sub>	19,6 %	13,8
Pd/ZnO домішки Co Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO	13,8 %	37,5
Pd/K/SBA-15 імпрегнований Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,1 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO	13 %	11
Pd/ZnO імпрегнований Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,9 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO	11,4 %	50
Cu/Zn/Ga/SiO <sub>2</sub> імпрегнований Co	2 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO	5,6 %	99,5
Cu/Zn/Ga/ZrO <sub>2</sub> домішки	2 МПа 523 К	CH <sub>3</sub> OH CO	13,71 %	75,59
Cu/Zn/Al/ZrO <sub>2</sub> домішки Co	4 МПа 513 К	CH <sub>3</sub> OH CO	18,7 %	47,2

Таблиця 3 – Синтези на основі оксиду вуглецю і водню [14]

Процес	Каталізатор	Носій каталізатора	Температура, °C	Тиск, МПа	Продукт
Синтез метану	Ni	ThO <sub>2</sub> або MgO	250–500	0,1	Метан
Синтез метанолу	ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO		200–400	5–30	Метанол
Синтез вищих спиртів	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaOH	180–220, 380–490	1–3, 15–25	Метанол та вищі спирти

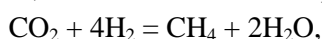
Більш перспективними в процесі конверсії синтез-газу в метанол виявилися мідьмісні оксидні каталізатори [14]. Вони мають вищу селективність, ніж цинк-хромові каталізатори, максимальну активність 220–280 °C і дають змогу здійснювати процес за умов помірного тиску – 0,5–1,0 МПа. Такі каталізатори зазвичай називають низькотемпературними. Встановлено, що значного зниження температури в реакції синтезу метанолу можна досягти в присутності каталізаторів на основі міді в композиції з цинком, алюмінієм, хромом, марганцем, натрієм та іншими елементами. Промислове впровадження мідьмісних каталізаторів довгий час затримувалось через підвищену чутливість до отруєння сполуками сірки (в присутності сірчистих сполук утворюється неактивний сульфід міді – відбувається

забруднення каталізатора) й стало можливим лише після розвитку способів сіркоочищення. Після застосування сіркоочищення і промислового випуску мідьмісних каталізаторів з високою активністю і селективністю промисловий синтез метанолу з синтез-газу почали здійснювати винятково на таких каталізаторах. До недоліків мідьмісних каталізаторів належать нестійкість до перегріву при різких сплесках температури понад 300–320 °C, висока чутливість до каталітичних отрут. Дезактивації таких каталізаторів сприяє і поступова карбонізація поверхні. Втім, саме низькотемпературні мідь-цинк-алюмооксидні каталізатори нині широко використовуються в промислових процесах конверсії синтез-газу в метанол. У таблиці 4 наведено каталізатори та умови здійснення синтезу метанолу [16].

Таблиця 4 – Умови та каталізатори здійснення синтезу метанолу [16]

Фірми	Каталізатори	Температура, °C	Тиск, МПа
Nissui-Topsol	(CuO + ZnO)/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230–260	10–15
Vulkan	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270–330	15–25
Pritchard	CuO	200–330	10–25
BASF	(CuO + ZnO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200–350	5–25
ICI	(CuO + ZnO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240–260	До 5
Lurgi	(CuO + ZnO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CuO + ZnO	230–250	4–5

Іншим пріоритетним напрямом каталітичної переробки CO<sub>2</sub> є переробка його в метан. Метан, який утворюється, можна ефективно зберігати для подальшого використання. Для цього може бути використаний процес Сабатьє, який можна показати рівнянням



що є більш зручним і безпечним способом накопичувати енергію, перетворюючи водень на метан.

Виробництво метану може бути здійснено комбінованою реакцією Сабатьє в про-

цесі електролізу [17-18] із суміші газів H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (синтез-газ), отриманих із лужної води електролізом з використанням графітових електродів.

Л. Герра та ін. [17] досліджували цей процес утворення метану. Результати їх досліджень подано в таблиці 5. У таблиці 6 наведено матеріальний та енергетичні баланси для водню, вуглецю та метану, що утворюються в цьому процесі. Авторами було визнано, що найкращим складом газової суміші для їх процесу є наступний (% мол., НТП): CO = 7,7 %; CO<sub>2</sub> = 2,0 %; O<sub>2</sub> = 8,9 %; H<sub>2</sub> = 81,4 % на ката-

лізаторі Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зміна температури відбувалася в межах від кімнатної до 200 °С. На процес суттєво впливає склад газу, що подається в реактор. Вплив температури в межах

16–100 °С є незначним. При температурах понад 100 °С вихід метану значно збільшується. Найбільший вихід метану досягається при 125 °С і становить 96,5 %.

Таблиця 5 – Результати каталітичного перетворення CO<sub>2</sub> в метан [17]

Температура, °С	Витрати газу, дм <sup>3</sup> /годину	Конверсія CO <sub>2</sub> , %	Вихід метану, %
16	103,5	0	-
100	103,5	0	-
125	43,6	44,2	96,5
150	51,8	32,8	85,7
200	48,7	27,3	58,5

Таблиця 6 – Матеріальний та енергетичний баланси каталітичного перетворення CO<sub>2</sub> в метан [17]

	Водень	Вуглець	Метан
Матеріальний баланс, г	4	6	8
Енергетичний баланс, Вт	12,1	4,88	9,95

Ця реакція проходить зі значними кінетичними труднощами [18]. Для її перебігу необхідний ефективний каталізатор досить високої селективності щодо метану. В останні роки інтенсивно розробляються каталізатори з високою активністю при відносно низьких температурах. Для промислового використання запропоновано каталізатори з кобальту і нікелю, які широко досліджені, через їх низьку вартість і доступність. Однак каталізатор на основі Ni може бути деактивованим навіть

при низьких температурах через спікання частинок металу в результаті утворення карбонілів нікелю [18]. Багато методів було протестовано для підвищення стійкості та активності каталізаторів на основі Ni, наприклад додавання різних каталітичних систем або оксидів, а також зміна типів носіїв і методів приготування каталізатора [18].

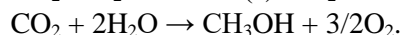
У таблиці 7 наведено склад найбільш ефективних каталізаторів переробки CO<sub>2</sub> в метан [18].

Таблиця 7 – Найбільш ефективні каталізатори гідрування CO<sub>2</sub> в метан [18]

Каталізатор	Умови гідрування	Ступінь конверсії CO <sub>2</sub> , %	Селективність за метаном, %
16%Ni/RHA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	63	90
NiFeAl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	493 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	58,5	99,5
NiFeAl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	493 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	55,7	99,5
NiFeAl-NH <sub>4</sub> OH	493 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	54,5	99,4
NiFeAl-NaOH	493 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	49,1	99,6
69,1 % Ni <sub>3</sub> Al-R	673 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	92,5	99
LaNi <sub>4</sub> Al	673 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	91,5	95
25%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	508 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =9:1	99	99,7
9,8%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	789 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =11:1	98	100
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	623 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =3,5:1	71	100
20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	623 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =3,5:1	77,6	100
10 % Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	593 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	97,1	100
10 % Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	653 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	100	100
Ni <sub>40</sub> (Zr <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> )O <sub>x</sub>	623 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	81	100
35 Ni 5Fe 0,6 RuAX	493 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	68,2	98,9
RH(Ni/SiO <sub>2</sub> )	653 К H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =2:1	90	100

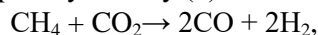


*Гідрування CO<sub>2</sub> з водою. Штучний фотосинтез.* Хоча справжнього традиційного підходу для комбінованого перетворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O не існує, але основні загальні реакції, що становлять інтерес для комбінованого перетворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O, в основному заради повноти і через інтерес до обговорення нових технологій мають вигляд



Це ендотермічна загальна реакція, що частково пояснює відсутність традиційного (термокаталітичного) підходу до риформінгу. Для цієї реакції потрібні такі ж високі температури, як і для розщеплення чистого CO<sub>2</sub>, водночас досягається дещо менша енергоефективність. Найвищою є енергоефективність (40 %) з конверсією 60 %. При вищих температурах енергоефективність знижується до 25 % при 5000 К для повного перетворення.

*Сухий риформінг метану.* Спільне перетворення CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>, відоме як сухий риформінг метану (DRM), називається аналогом його конверсійного перетворення, а саме парового риформінгу метану (5):



що досягається при 3300 К.

Цей процес, однак, не такий простий, як парова конверсія метану, оскільки CO<sub>2</sub> є сильно окисленою, термодинамічно стабільною молекулою, а його партнер по реакції CH<sub>4</sub> хімічно інертний. Отже, процес необхідно проводити при високих температурах (900-1200 К) в присутності каталізатора, який зазвичай містить Ni, Co, благородні метали або Mo<sub>2</sub>C як активну фазу. Розрахункова теоретична теплова конверсія і відповідна енергоефективність як функція температури для сухого риформінгу метану графічно подані у [6]. При 1500 К досягається повна конверсія з енергоефективністю 60 %. Проте максимальна енергоефективність 70 % досягається до цього при 1000 К, досягаючи максимальної конверсії 83 %, але потім вона зменшується зі збільшенням температури [6].

На жаль, незважаючи на всі блискучі перспективи, є одна головна проблема, а саме – притаманна процесу сприйнятливості до відкладення сажі і шкідливий вплив, який створюється через дезактивацію каталізатора. Через цей недолік процес сухого риформінгу

CO<sub>2</sub> досі широко не використовується в промислових масштабах.

*Електрохімічна конверсія.* Електрохімічна валоризація CO<sub>2</sub> – це інноваційна технологія, в якій електрична енергія подається для створення потенціалу між двома електродами, що дає змогу перетворювати CO<sub>2</sub> в хімічні речовини з доданою вартістю. Ця трансформація може відбуватися різними шляхами, наявність широкого кола яких, як правило, сильно обмежена умовами експерименту. Електрохімічне відновлення CO<sub>2</sub> може проходити через двох-, чотири-, шести- і восьмиелектронне відновлення в газовій, водній і неводних фазах у різних конфігураціях комірки і електрода. На рисунку 6 зображено три основні типи принципу роботи електролізера [5].

Рисунок 2, а, б ілюструє принцип твердої провідної електролітичної комірки (SPCEC) для комбінованої конверсії CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O, і твердооксидної електролітичної комірки (SOEC), яку можна використовувати для чистої або комбінованої конверсії CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O, відповідно, в той час як типовий лужний електролізер для розщеплення води зображено на рисунку 2, в.

На хід процесу впливають матеріали каталізатора і електрода, реакційне середовище, розчин електроліту, міцність буфера, рН, концентрація і тиск CO<sub>2</sub>, а також температура реакції, які, відповідно, визначають широкий спектр продуктів, які можуть бути отримані. Основні отримані продукти відновлення включають оксид вуглецю (CO), мурашину кислоту (HCOOH) або форміат (HCOO<sup>-</sup>) в основному розчині, формальдегід (CH<sub>2</sub>O), метанол (CH<sub>3</sub>OH), щавелеву кислоту (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) або оксалат (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в основному розчині, метан (CH<sub>4</sub>), етилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) і етанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Є низка причин, через які процес електрохімічного відновлення виділяється серед інших; наприклад, процес контролюється кількома параметрами реакції, включаючи потенціал і температуру електрода. Крім того, може бути виготовлено велику кількість цінних продуктів або у вигляді сумішей, або, що важливіше, в чистому вигляді. Наприклад, крім прямого електрохімічного відновлення CO<sub>2</sub> до метанолу, також можливо проводити CO і H<sub>2</sub> на катоді при співвідношенні H<sub>2</sub>/CO, близькому до 2, у той час як на аноді утворюється цінний потік чистого кисню. Також еле-

ктрохімічне перетворення дає можливість використовувати широкий спектр поновлюваних джерел електроенергії. Електрохімічні реак-

ційні системи є компактними, модульними і, отже, простими у використанні для невеликих або великих застосувань.

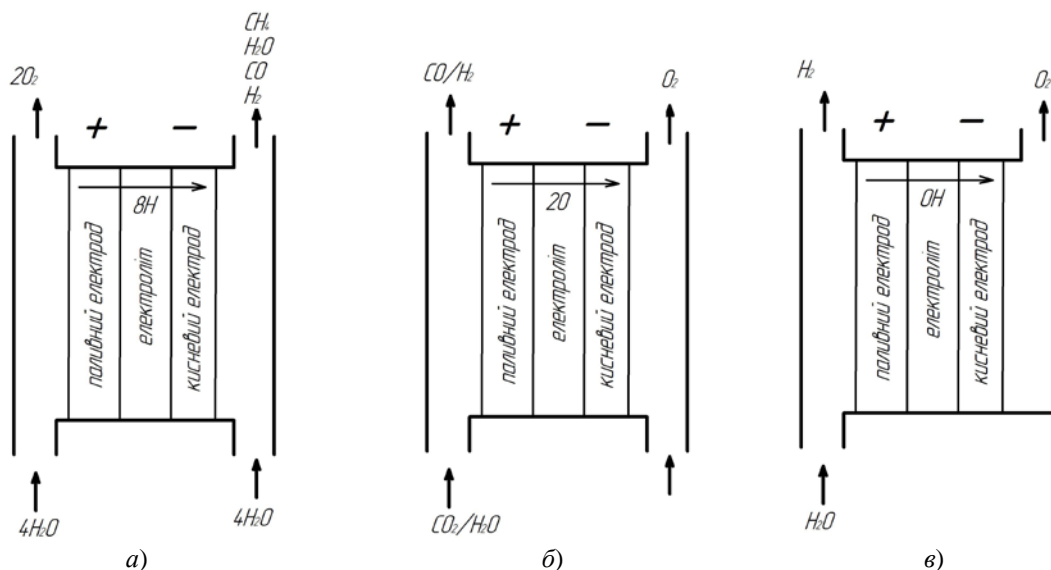


Рисунок 2 – Принципи електролізера з твердим протонним провідником (а), електролізера з твердим оксидом (б) та лужного електролізера (в) для конверсії  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  [6]

Новий підхід до перетворення  $\text{CO}_2$  за допомогою електрохімічного процесу був досягнутий за допомогою мідних електродів, модифікованих електроосадами [20]. Авторами було досліджено три типи електродів: звичайні мідні сітки (рисунок 3, а) і два різні модифіковані електроосадами електроди (рисунок 3, б, в). Як видно з цих результатів, наявність електроосадів змінює каталітичну поведінку субстратів, оскільки досягається суміш вуглеводнів з більшою енергетичною щільністю на об'єм порівняно з паливом, отриманим у результаті відновлення  $\text{CO}_2$  без електровідкладень. У цих електродах етилен селективно виробляється на шкоду метану. Крім того, утворення суміші вуглеводнів  $\text{C}_2\text{H}_4$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$  без  $\text{CH}_4$  успішно досягається на конкретних електроосадах з вищою поверхнею. До того ж, підтверджується, що наявність електроосадів приводить до стабільності процесу відновлення  $\text{CO}_2$ , оскільки встановлено стабільність видобутку вуглеводнів протягом 4 год.

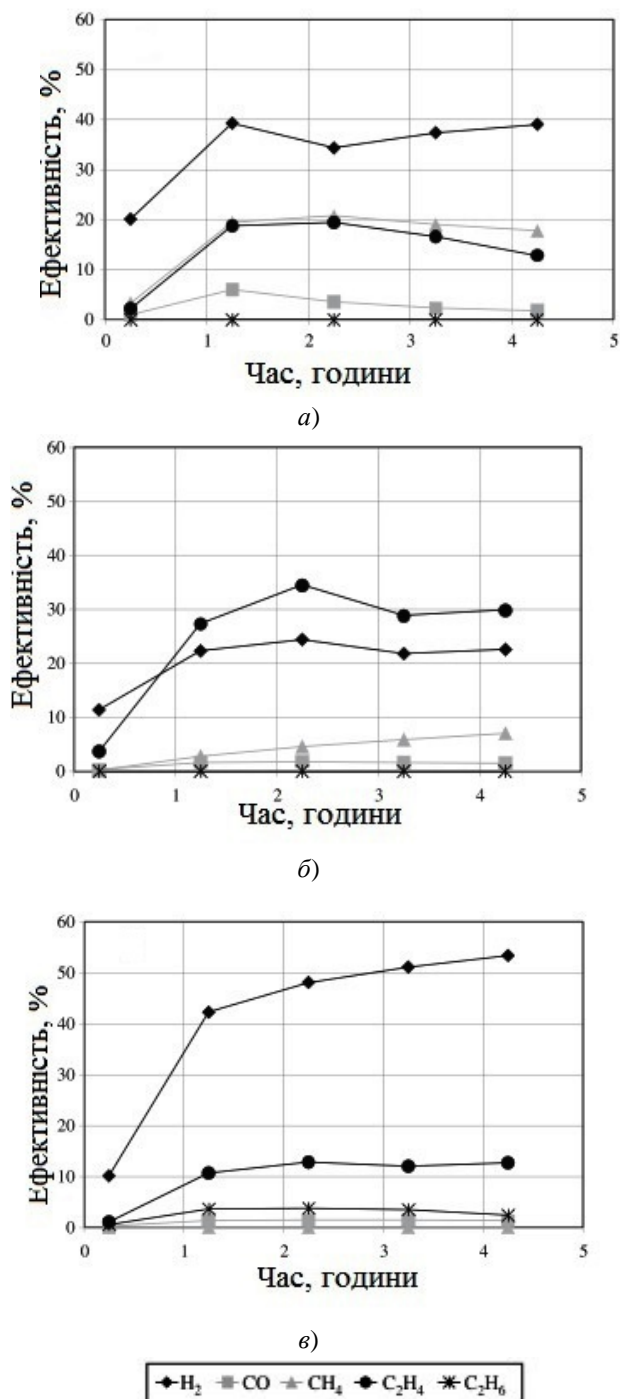
Для збільшення утворення з  $\text{CO}_2$  вуглеводнів типу  $\text{C}_2$  К. Зу й ін. [21] запропонували використовувати складнішу пошарову будову електродів, а саме: на звичайний електрод спочатку наносити підкладку з міді, а потім електродеструкцією  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , в результаті чого

утворювався комплекс типу  $\text{Cu-Cu}_2\text{O/Cu}$ . Ними були відпрацьовані 3D дендритні  $\text{Cu-Cu}_2\text{O/Cu}$  електроди з шістьма типами мідних лігандів для різних видів комплектації та режимів роботи обладнання. Ці електроди мають більшу стійкість при електрохімічному відновленні  $\text{CO}_2$  до  $\text{C}_2$  продукт у водному розчині  $\text{KCl}$ . Їх результати показують, що відбувається зменшення контактного опору між каталізаторами і основою на електродах, збільшуючи відкриті активні ділянки в тривимірній структурі, а хімічний склад  $\text{Cu-Cu}_2\text{O/Cu}$  дає змогу підвищити ефективність зниження  $\text{CO}_2$  до  $\text{C}_2$  продуктів.

М. Торсон та ін. [22] досліджували вплив електролітного складу на електрохімічне відновлення  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  в електрохімічному потоці реактора (таблиця 8). Вони вивчали вплив лужних катіонів на часткову щільність струму двох продуктів:  $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$ . Ними було доведено, що малі катіони (наприклад  $\text{Na}^+$ ) сприяють продукуванню  $\text{H}_2$  і, отже, мають низьку фарадееву ефективність продукування  $\text{CO}$ , тоді як великі катіони (наприклад  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) сприяють виробництву  $\text{CO}$  і пригнічують виділення  $\text{H}_2$ , що приводить до високої фарадеевої ефективності для  $\text{CO}$ , майже до 100%. Вони спостерігали найменший негативний катодний потен-

ціал із солями цезію. На їх думку, основна перешкода на шляху ширшого застосування електрохімічних речовин для зниження CO<sub>2</sub> полягає у проблемі одночасного досягнення високої щільності струму та енергетичної ефективності. Вони запропонували для підвищення енерге-

тичної ефективності і щільності струму електрохімічного відновлення CO<sub>2</sub> до CO наносити на катод Ag. Водночас досягли результуючої енергетичної (~ 60 %) та фарадеевої (~ 95 %) ефективності при високій щільності струму.



а) зі звичайної мідної сітки; б), в) модифіковані електроосадами електроди  
**Рисунок 3 – Результати перетворення CO<sub>2</sub> на різних типах електродів [20]**

Таблиця 8 – Вплив електролітного складу на електрохімічне відновлення  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  в електрохімічному потоці реактора [22]

Речовина	Потенціал, В		Енергія Фарадея	
	Катод	Модифікований катод	$\text{CO}$	Водень
NaCl	-1,92	-1,87	75,0	14,3
KCl	-1,88	-1,84	95,6	6,2
RbCl	-1,86	-1,83	93,6	4,7
CsCl	-1,84	-1,81	87,0	6,8
NaBr	-2,37	-2,33	60,8	21,3
KBr	-1,79	-1,76	96,6	4,5
RbBr	-1,83	-1,80	95,8	7,2
CsBr	-1,67	-1,64	93,6	1,9
NaI	-1,89	-1,81	80,8	9,7
KI	-1,70	-1,64	96,6	3,8
RbI	-1,65	-1,59	96,5	0,8
CsI	-1,62	-1,56	101,7	2,5
NaOH	-1,88	-1,86	83,0	8,7
KON	-1,72	-1,70	96,7	4,8
RbOH	-1,65	-1,63	91,6	2,4
CsOH	-1,62	-1,6	89,8	3,8

Вплив розміру катіона на селективність продукту для виробництва  $\text{CO}$  вони пояснюють взаємодією між рівнем гідратації катіона і ступенем адсорбції катіона  $\text{Ag}$  на електроді.

Проте для усіх зазначених методів залишаються деякі проблеми, такі як: висока перенапруга, що є різницею в напрузі електрода між теоретичними термодинамічними і фактичними реальними значеннями; низька розчинність  $\text{CO}_2$  у водних розчинах; утворення сумішей продуктів, що вимагає дорогих стадій розділення; обростання і каталітична дезактивація електродів за допомогою домішок, проміжних продуктів реакції і побічних продуктів; нестабільність матеріалу електрода; кінетичні бар'єри, що призводять до низької ефективності; а також неоптимізована конструкція електрода або реактора і системи для практичного застосування. Загалом єдиною найбільшою проблемою є низька продуктивність електрокаталізаторів через низьку активність, низьку селективність і, що найважливіше, недостатню стабільність. Це робить розробку стабільних матеріалів електрокаталізаторів з високою активністю і селективністю основним пріоритетом для цієї технології [6].

Одностадійній термічній дисоціації  $\text{CO}_2$  (або  $\text{H}_2\text{O}$ ) перешкоджає необхідність працювати при високих температурах ( $> 2227^\circ\text{C}$ ). Багатостадійні термохімічні цикли з використанням окисно-відновних реакцій оксиду металу обходять проблему поділу. Вони дають змогу працювати при відносно помірних температурах. Більш конкретно, як зображено на

рисунку 4, сонячні процеси за участю тепла при  $\geq 1227^\circ\text{C}$  допускають двостадійний термохімічний цикл з використанням окисно-відновних реакцій оксиду металу для  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -розщеплення.

Першим етапом є сонячне термічне відновлення оксиду металу  $\text{MO}_{\text{ox}}$  (де  $\text{M}$ , наприклад, –  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zn}$  або  $\text{Fe}$ ) до металу або оксиду металу з більш низькою валентністю  $\text{MO}_{\text{відн}}$ . Другий – несонячний екзотермічний етап – це окиснення відновленого оксиду металу за допомогою  $\text{CO}_2$  і/або  $\text{H}_2\text{O}$  з утворенням  $\text{CO}$  і/або  $\text{H}_2$ , що дає змогу окисненому оксиду металу повторно використовуватися для першого етапу. Загалом можна розглядати дві категорії циклів: енергозалежні й енергонезалежні. У нелетких циклах використовуються оксиди металів, які залишаються в твердому стані під час відновлення, в той час як леткі окисно-відновні цикли складаються з оксидів металів, які зазнають фазових переходів газ–тверда речовина.

Термохімічна конверсія  $\text{CO}_2$  включає пряме використання сонячної енергії. Сонячні концентруючі технології, які нині комерційно застосовуються для великомасштабного виробництва електроенергії, можуть бути пов'язані з високотемпературними термохімічними реакторами з потенціалом досягнення високої ефективності перетворення сонячної енергії в паливо і, отже, потенціалом для виробництва палива у великих масштабах і за конкурентоспроможною ціною [6].

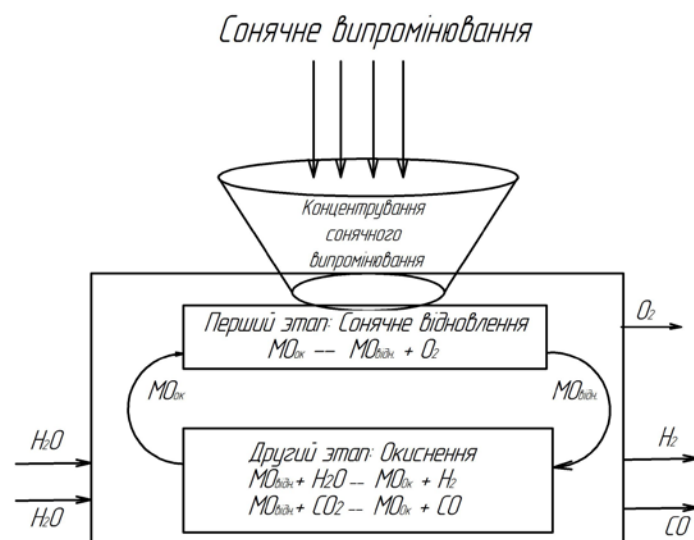


Рисунок 4 – Схема двоступеневого сонячного термохімічного циклу для розщеплення  $CO_2$  і  $H_2O$  на основі окисно-відновних реакцій оксиду металу

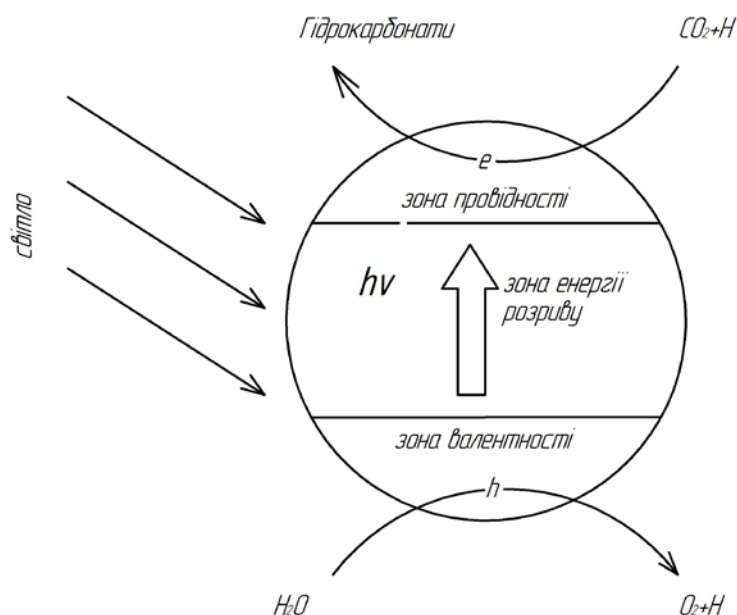
Хоча було досягнуто значних успіхів у галузі технологій сонячної термохімічної конверсії  $CO_2$  з використанням оксидів металів, відсутність фундаментальних досліджень поведінки оксидів металів у високотемпературних умовах, присутніх у цих циклах, ускладнює розробку матеріалів. Основні питання, пов'язані з перенесенням кисню, хімією поверхні, структурними змінами порівняно з окисно-відновними реакціями, методами синтезу матеріалів, впливом термохімічного циклічного впливу на матеріал, ще належить вирішити.

**Фотохімічна конверсія.** Фотохімічне перетворення відрізняється від сонячної термохімії тим, що фотохімічна конверсія використовує енергію фотона в хімічних реакціях, тоді як сонячна термохімія використовує поглинену теплову енергію для подолання бар'єрів активації і впливає на хімічну рівновагу. Однак у низці досліджень для фотохімічної конверсії пропонується використовувати саме сонячне світло, але як джерело певного спектра світла, наприклад ультрафіолетове випромінювання.

Про фотовідновлення  $CO_2$  до формальдегіду і метанолу в очищеній воді з використанням напівпровідників  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $GaP$ ,  $SiC$  і  $WO_3$  повідомлялося ще в 1979 р. Грунтуючись на кореляції між енергетичним потенціалом зони провідності і виходом метанолу, було висловлено припущення, що фотовідновлення  $CO_2$  відбувається за рахунок фотозбуджених електронів у зоні провідності каталі-

затора, що переходять в  $CO_2$ . Цей принциповий механізм селективних фотокаталізаторів при опроміненні світлом зображено на рисунку 5. Тут мінімум енергії зони провідності вищий, ніж для фотовідновлення  $CO_2$ . Знову ж таки, ефективність фотокаталітичних матеріалів при використанні ними сонячного світла для перетворення  $CO_2$  в паливо має вирішальне значення. На цю ефективність впливають кілька факторів, таких як: дозування каталізатора, співвідношення реагентів, температура реакції, час, тиск у системі, рН, інтенсивність світла і довжина хвилі. Як і в разі електрохімічного методу, можна отримати широкий спектр продуктів відновлення, включаючи монооксид вуглецю, мурашину кислоту, формальдегід, метанол, метан, етилен, етан та етанол [6].

Для фіксації  $CO_2$  в [22] запропонували використовувати фотокаталітичне відновлення  $CO_2$  з  $H_2O$  в  $CO$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3OH$  і  $CH_4$  та інших органічних речовин за допомогою активних фотокаталізаторів, напівпровідників, таких як  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$  або  $SiC$ . І. Фудзісіма та ін. [22] вперше повідомили про можливість отримання з суміші  $CO_2$  та  $H_2O$ ,  $HCOOH$ ,  $HCHO$  і  $CH_3OH$  при опроміненні водної суспензійної системи із залученням різноманітних напівпровідників у порошках або монокристалах. Хоча новаторську роботу над фотовідновленням  $CO_2$  на напівпровідниках у водній суспензійній системі було підсумовано Халманом [22], ефективність була низькою, коли  $H_2O$  використовували як відновник.

Рисунок 5 – Принцип фотохімічного відновлення CO<sub>2</sub> водою на фотокаталізаторі

Істотно покращений вихід CH<sub>3</sub>OH і CH<sub>4</sub> із суміші CO<sub>2</sub> з H<sub>2</sub>O було отримано Морі та ін. в роботі [23], в якій фотокаталітичні реакції успішно проводилися в твердогазових системах при кімнатній температурі на ізольованих тетраедричних Ті-каталізаторах замість щільної фази порошкоподібних матеріалів TiO<sub>2</sub>.

З огляду на цілі дослідження, автори зосереджувалися на характерних особливостях фотокаталітичного відновлення CO<sub>2</sub> з H<sub>2</sub>O на основі різних типів активного оксиду титанових каталізаторів у неоднорідних газотвердих

умовах. Дослідження проводилися на надзвичайно малих частинках TiO<sub>2</sub> і на високодиспергованих каталізаторах оксиду титану під УФ-опроміненням.

Для фотохімічної конверсії, як і в попередніх методах, можуть бути використані різні склади каталізаторів, але, на відміну від інших методів, ще й параметри світлового потоку. В таблиці 9 наведено склад різних каталізаторів, параметри світлового потоку і продукти конверсії CO<sub>2</sub>, які водночас утворюються [24].

Таблиця 9 – Склад каталізаторів, параметри світлового потоку і продукти конверсії CO<sub>2</sub>, які водночас утворюються, при фотохімічній конверсії CO<sub>2</sub> в присутності води [24]

Каталізатор	Параметри світлового потоку	Умови проведення конверсії	Отримані продукти
MMT/TiO <sub>2</sub>	500 Вт Hg лампа, $\lambda = 365\text{нм}$	373 К, 20 кПа	CO, CH <sub>4</sub>
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> на SBA-15	300 Вт Хе дугова лампа, спектр близький до сонячного	373 К, 110 кПа	CO, CH <sub>4</sub>
Ag-TiO <sub>2</sub>	8 Вт Hg лампа, $\lambda = 254, 365\text{ нм}$	-	CO, CH <sub>3</sub> OH
ZnS-MMT	8 Вт Hg лампа, $\lambda > 254\text{ нм}$	273 К, 100 кПа	CO, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
Cu-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Хе лампа, $\lambda = 250-400\text{ нм}$	-	CO, CH <sub>4</sub>
Ag/TiO <sub>2</sub>	8 Вт Hg лампа, $\lambda > 254\text{ нм}$	273 К, 100 кПа	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub>	8 Вт Hg лампа, $\lambda > 254\text{ нм}$	273 К, 100 кПа	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>

## Продовження таблиці 9

Cu-Fe/TiO <sub>2</sub>	150 Вт Hg лампа	298 К, 100 кПа	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub>	200 Вт Hg/Хе лампа	-	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
Ag/TiO <sub>2</sub>	8 Вт Hg лампа	-	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	15 Вт, біла УФ лампа, λ = 254, 365 нм	316 К, 100 кПа	CH <sub>4</sub>
Cu/TiO <sub>2</sub>	УФ лампа	398 К, 129 кПа	CH <sub>3</sub> OH
Cu легований Ag/TiO <sub>2</sub>	15 Вт, УФ лампа, λ = 365 нм	316-373 К	CH <sub>3</sub> OH
ZrO <sub>2</sub>	500 Вт Hg лампа	293 К, 100 кПа	CO, H <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	100 Вт Hg лампа	323 К	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>
Ti-MCM-41 Ti-MCM-48	Hg лампа, λ > 280 нм	328 К, 100 кПа	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>
Pt/TiO <sub>2</sub> на цеоліті	78 Вт Hg лампа, λ > 280 нм	328 К, 100 кПа	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>

З усього зазначеного ясно, що був досягнутий обнадійливий прогрес у фотокаталітичному перетворенні CO<sub>2</sub> з використанням сонячного світла, проте наявні методи на сьогоднішній день є недостатніми, і потрібні додаткові зусилля для підвищення ефективності перетворення сонячного світла в паливо. Схоже, що це загальне зауваження для фотохімії: існує дуже мало прикладів хімічних процесів, які ефективно працюють на основі технології фотокаталізу. Мало того, що фотонна ефективність матеріалів і досягнена швидкість залишаються недостатніми, також неоптимальні режими фотокаталітичних реакторів часто викликають неефективність у роботі, що обмежує їх практичне застосування. Безпосередньою вимогою в цій технології є розробка фотокаталізаторів, чутливих до видимого світла, які відіграють важливу роль у переробці CO<sub>2</sub>.

*Біохімічна конверсія.* Ще одним шляхом виробництва біопалива є перетворення сонячної енергії в хімічну енергію (природний фотосинтез). Біологічна конверсія CO<sub>2</sub> для виробництва хімікатів або палива є привабливим шляхом. Однак використання біопалива першого покоління викликало багато суперечок, в основному через їх конкурування з сільським господарством за використання орних земель для виробництва продуктів харчування, що позначається на світових продовольчих ринках і продовольчій безпеці.

Використання мікроводоростей, з другого боку, може задовольнити умови для технічно й економічно життєздатного виробництва біопалива. Зокрема, життєздатне виробництво біопалива має бути конкурентоспроможним або коштувати дешевше, ніж нафтове

паливо, вимагати невеликого або взагалі не вимагати додаткового землекористування, забезпечувати поліпшення якості повітря і вимагати мінімального використання води [6]. Мікроводорості, як правило, можуть бути використані для захоплення CO<sub>2</sub> з трьох різних джерел: атмосфери, викидів від електростанцій і промислових процесів, а також із розчинів карбонатів. Цей шлях для утилізації CO<sub>2</sub> природа розвивала протягом мільярдів років і використовуються тут безліч різноманітних механізмів і ферментів для обробки CO<sub>2</sub> шляхом утворення зв'язків С-Н і С-С і розщеплення зв'язків С-О. Крім того, водорості більш фотосинтетично ефективні, ніж наземні рослини, що робить їх, без сумніву, дуже ефективними фіксаторами CO<sub>2</sub>.

Мікроводорості нині вважаються одним із найбільш перспективних альтернативних джерел біодизеля; отже, більшість сучасних досліджень і розробок зосереджено на мікроводоростях, зокрема, через їх високу швидкість росту і високий вміст масла (до 77 % від маси сухих клітин). До складу водоростей входять масла, цукор і функціональні біоактивні сполуки, які можна використовувати для комерційних продуктів.

На додаток до палива, розробка відповідних технологій для високоефективного виробництва біодизеля з водоростей також може бути застосована до підходів перетворення біоводню, біогазу, біоетанолу та біомаси в рідину (BTL) з використанням швидкозростаючих водоростей. Крім того, цінні побічні продукти, такі як біополімери, білки і корми для тварин, можуть бути отримані в ході процесу. Інші переваги включають дуже короткі цикли збирання (1–10 днів), що дає змогу ба-

гаторазово або безперервно збирати урожай зі значно збільшеною продуктивністю. До того ж, культивування потенційно може проводитися на маргінальних або неорних землях, і навіть з використанням стічних вод для вирощування водоростей. Щоб отримати найбільш ефективні штами мікроводоростей для виробництва біопалива, можна відібрати широкий спектр природних ізолятів, поліпшити їх за допомогою метаболічної (генної) інженерії або отримати їх шляхом відбору й адаптації. У світі існують колекції водоростей, які містять тисячі різних видів водоростей, до яких можна отримати доступ [6].

Варто, однак, підкреслити, що істотним недоліком усіх біохімічних методів є велика частка витрат на культивування. Серед іншого, збір біомаси водоростей становить найбільшу частку енерговитрат при виробництві, і на сьогодні немає стандартних методів збору. Таким чином, нині біомаса водоростей не підходить для культивування винятково для біоенергетичних застосувань, і замість цього вона має бути інтегрована з виробництвом інших продуктів з доданою вартістю, наприклад фармацевтики, косметики і продуктів харчування.

*Плазмова конверсія.* Порівняно з іншими процесами, це простий і досить швидкий спосіб: плазма має потенціал, що дає змогу проводити термодинамічно несприятливі хімічні реакції (дисоціацію  $\text{CO}_2$ ) в умовах навколишнього середовища [6].

Плазма – це іонізований газ, в якому принаймні один електрон не зв'язаний, і утворює позитивно заряджений іон. Крім іонів – як позитивних, так і негативних, плазма складається також з великої кількості нейтральних частинок (різних типів атомів, молекул, радикалів і збуджених видів). Останнє може привести до випромінювання світла. Ще важливішим є те, що всі ці види можуть взаємодіяти один з одним, що робить плазму дуже реактивним і складним хімічним процесом, який становить інтерес для багатьох потенційних застосувань. Дійсно, плазму вже можна знайти в декількох додатках у матеріалознавстві (наприклад нанесення покриттів, модифікація поверхні, виготовлення наноматеріалів) і в мікроелектронній промисловості (для виробництва мікročіпів), як джерела світла, лазерів і дисплеїв (завдяки її світловипромінювальним характеристикам), а також для багатьох нових екологічних і навіть медичних застосу-

вань (для стерилізації, лікування ран і навіть лікування раку).

Умовно плазму можна поділити на дві основні групи: теплова (високотемпературна) та нетеплова (низькотемпературна).

Теплова плазма може бути отримана двома способами: або при високій температурі, зазвичай у діапазоні від 4000 К до 20 000 К, залежно від легкості іонізації, або при високому тиску газу. Останнє можна пояснити наступним чином. Спочатку електрони отримують енергію від електричного поля під час їх вільного пробігу між зіткненнями, і вони втрачають невелику частину цієї енергії під час зіткнень з так званими важкими частинками. Наступні зіткнення такого роду можуть привести до зміни температури для досягнення рівноваги між температурою електрона і важкої частинки. При високому тиску довжина вільного пробігу зменшується, тому відбувається більше зіткнень, що приводить до більш ефективного обміну енергією між електронами і важкими частинками [6].

Термоплазма має численні переваги порівняно з традиційними технологіями завдяки своїм цікавим характеристикам, включаючи високу температуру, високу інтенсивність неіонізуючого випромінювання і високу щільність енергії. Джерело тепла також спрямоване з різкими межами і великими градієнтами температури, які можна контролювати незалежно від хімічного складу. У той час як верхня температурна межа при спалюванні вихідного палива становить 2300 К, термічна плазма може досягати температури 20 000 К або більше, як зазначено вище. В результаті цей тип плазми вже використовується для широкого спектра застосувань, таких як технологія нанесення покриттів, синтез тонкодисперсних порошків, металургія (наприклад зварювання, різання) і обробка небезпечних відходів.

З другого боку, природа теплових плазм робить їх непридатними для ефективного перетворення  $\text{CO}_2$ . Більш конкретно, іонізаційні і хімічні процеси в термічній плазмі визначаються температурою. В результаті максимальна енергоефективність обмежується ефективністю термодинамічної рівноваги і відповідними перетвореннями 47 % і 80 % при 3500 К відповідно, на відміну від нетеплової плазми, де ефективність лабораторних досліджень досягає 90 %.

Нетеплова плазма створюється шляхом застосування різниці потенціалів між двома



паралельними електродами, які монтуються в реактор, заповнений газом (або вони утворюють стінки реактора). Ця різниця потенціалів створює електричне поле, яке викликає так звані пробіи газу, тобто газ «розпадається» (деякою мірою) на позитивні іони і електрони, хоча більшість молекул газу все ще залишаються нейтральними. Електрони прискорюються цим електричним полем в напрямку позитивного електрода (анода). Коли вони стикаються з молекулами газу, це може привести до іонізації, збудження і дисоціації. При зіткненні іонізації утворюються нові електрони й іони. Іони прискорюються електричним полем в напрямку негативного електрода (катода), де вони викликають вторинну емісію електронів. Нові електрони, створені іонізацією або вторинною електронною емісією на катоді, можуть потім викликати подальші іонізаційні зіткнення. Ці процеси роблять плазму самопідтримувальною. При зіткненні збудження утворюються збуджені молекули, які можуть розпадатися до основного стану (або іншого нижчого рівня), випромінюючи тим самим світло, що є однією з характерних особливостей плазми. Нарешті, при дисоціативних зіткненнях утворюються радикали, які можуть легко утворювати нові сполуки, і це лежить в основі застосування газоперетворення нетеплової плазми.

Нетеплова плазма (NTP) може працювати при кімнатній температурі й атмосферному тиску, в той же час генеруючи високоактивні частки й електрони з середньою енергією електронів від 1 до 10 еВ. Ця енергія електронів є оптимальним діапазоном для збудження молекулярних і атомних частинок та розриву хімічних зв'язків. Для дисоціації  $\text{CO}_2$  в плазмі потрібно всього 5,5 еВ, щоб розірвати зв'язок  $\text{O-C-O}$  за допомогою ступеневого коливального збудження [7].

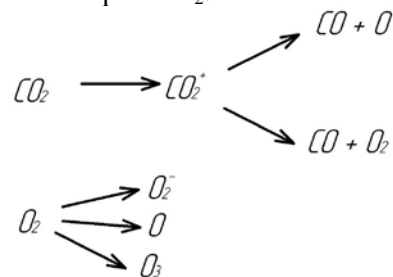
Одним із найперспективніших напрямів плазмової технології, що дуже стрімко розвиваються, є використання бар'єрного електричного розряду (DBD). Він має й іншу назву в літературі – тихий розряд – через те, що його створюють «повільні» електрони.

А. Богаертс та ін. [25] досліджували процес конверсії  $\text{CO}_2$  в зоні бар'єрного розряду. Бар'єрний розряд створювали в реакторі, який складався з коаксіально розташованих трубок з діаметрами 8 та 13 мм для внутрішньої, 17 та 22 мм для зовнішньої при довжині трубок 9 см. На зовнішній трубці для ство-

рення бар'єрного розряду була сітка з нержавіючої сталі. Утворені продукти аналізували хроматографічно.

В результаті досліджень було встановлено, що ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  становив не більше 35 % при фіксованій потужності плазми 40 Вт. Водночас ефективність використання енергії становить лише 8 %. При збільшенні потужності плазми від 58 Вт до 128 Вт ступінь конверсії не перевищує 20 %. Так, при зміні потужності в проміжку від 58 Вт до 128 Вт вона зменшується від 5 % (для 58 Вт) до 3 % (для 128 Вт).

Авторами також було запропоновано механізм конверсії  $\text{CO}_2$ :



На їхню думку, найважливішою є реакція електронної ударної дисоціації  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  і атомарного кисню. Молекула  $\text{CO}$ , яка водночас утворюється, є достатньо стабільною. При тривалому знаходженні в зоні бар'єрного розряду молекула  $\text{CO}$  вступає в реакцію з  $\text{O}_2^-$  та  $\text{O}^-$  з утворенням  $\text{CO}_2$ . При менш тривалому перебуванні в зоні розряду атоми кисню миттєво рекомбінуються в  $\text{O}_2$  та  $\text{O}_3$ .

Для підвищення ефективності енергії в бар'єрний розряд було введено діелектричну кулеподібну насадку з  $\text{ZrO}_2$  різних діаметрів при витратах газу  $20 \text{ см}^3/\text{хв.}$ ,  $50 \text{ см}^3/\text{хв.}$  та  $100 \text{ см}^3/\text{хв.}$  при потужності плазми 60 Вт. Використання кулеподібної насадки дало змогу підвищити ефективність з 6 % для розряду без насадки до 9,5 % з насадкою для витрат газу  $50 \text{ см}^3/\text{хв.}$  та  $100 \text{ см}^3/\text{хв.}$  Для витрат газу  $20 \text{ см}^3/\text{хв.}$  ефективність не перевищує 6,4 %. Ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  для витрат  $50 \text{ см}^3/\text{хв.}$  та  $100 \text{ см}^3/\text{хв.}$  не перевищує 20 %, тоді як для  $20 \text{ см}^3/\text{хв.}$  вона досягає 38 %.

Д. Меї та К. Ен [26] додатково досліджували вплив частоти розряду на конверсію  $\text{CO}_2$ . Ними було використано циліндричні реактори із кварцового скла, довжина яких змінювалася від 60 мм до 140 мм. Внутрішній діаметр зовнішнього електрода становив 25 мм, зовнішній діаметр внутрішнього електрода – 20–22 мм. Швидкість подачі  $\text{CO}_2$  ста-

новила 25–125 см<sup>3</sup>/хв. Напруга, що подавалася до реактора, – до 30 кВ при частоті 5–20 кГц.

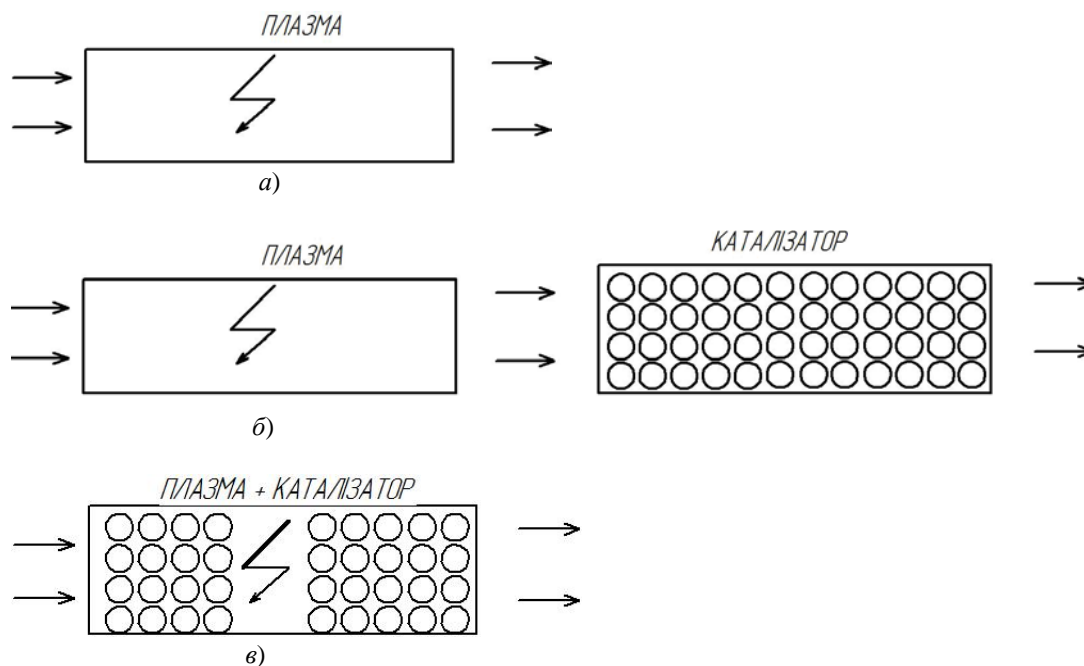
В результаті досліджень було встановлено [25], що найбільш оптимальною частотою напруги для конверсії є проміжок 8–11 кГц при прикладеній енергії близько 96 кДж/моль; ефективність становить від 22 % (8 кГц) до 17,5 % (для 11 кГц). При подальшому збільшенні частоти напруги ефективність зменшується від 15,3 % до 12,5 %. Це, на думку авторів, пояснюється впливом напруги розряду при збільшенні частоти.

Каталізатори можуть бути об'єднані з плазмою бар'єрного розряду для генерування гібридного плазмокatalітичного процесу, тим самим підвищуючи ступінь конверсії CO<sub>2</sub>, вихід і селективність цільового продукту та енергетичну ефективність процесу.

*Плазмовий каталіз* – це нова галузь плазмової обробки на стику різних дисциплін, включаючи фізичну хімію, матеріалознавство, нанотехнології, каталіз, фізику плазми і хімію плазми. Його метою є посилення реакцій в плазмі шляхом додавання каталізатора в реакційний цикл, і навпаки. Теоретично поєднання плазми з каталізатором є найкращим з обох напрямів. У м'яких умовах інертні молекули активуються плазмою і згодом селективно рекомбінуються на поверхні каталізатора з одержанням бажаних продуктів. Плазму і каталізатори можна комбінувати в трьох основ-

них конфігураціях, як показано на рисунку 6 [6]. На рисунку 6, а зображено звичайний плазмовий метод без використання каталізатора. В одній, так званій двостадійній конфігурації (рисунк 6, б) каталізатор просторово відділений від області плазми або вище по потоку, або нижче по потоку, але основна конфігурація знаходиться нижче по потоку. У другій, так званій одноступінчастій конфігурації (рисунк 6, в) каталізатор розміщується всередині області розряду. У традиційних умовах з термокаталізу молекули з тепловою енергією дисоціативно адсорбуються на каталізаторі, тоді як при плазмокаталізі частки активуються плазмою через іонізацію або дисоціацію електронами в газовій фазі чи на поверхні каталізатора.

Найбільш широко досліджуваною є одностадійна конфігурація, в якій каталізатор у вигляді таблеток, тонких порошоків, пін, стільникових монолітів, різних електродних матеріалів і електродних покриттів або у вигляді кварцової вати з покриттям розміщується всередині області розряду, повністю або тільки частково займаючи зону розряду. Цю конфігурацію вирізняє легкість додавання каталізатора в зону вивантаження. В цілому, завдяки їх простій геометрії і роботі, при температурі, близькій до кімнатної, розміщення каталізатора в реакторі з бар'єрним розрядом є дуже легким.



а) звичайна плазма без каталізатора; б) роздільне розташування плазми і каталізатора;  
 в) поєднання в одній зоні плазми і каталізатора

**Рисунок 6 – Основні конфігурації компоновки плазми і каталізатора**

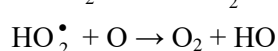
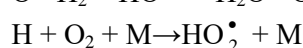
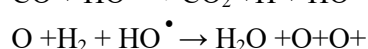
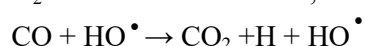
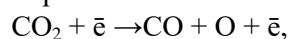
К. Зганг та ін. [27] досліджували вплив каталізатора на конверсію  $\text{CO}_2$ . Ними були досліджені каталізатори  $\text{Ni/SiO}_2$ . У каталізаторі  $\text{Rh/TiO}_2$  співвідношення  $\text{Ni:SiO}_2$  становило 1:4. Розрядник для створення бар'єрного розряду був виготовлений із коаксіальних кварцових трубок довжиною 300 мм з металевою нержавіючою сіткою довжиною 173 мм. Діаметр зовнішнього електрода – 32 мм, внутрішнього – 17 мм. Розрядний проміжок становив 7,5 мм, розрядний об'єм –  $100 \text{ см}^3$ . Каталізатор вносили в розрядний зазор або на скляних кульках, або на кульках з  $\text{BaTiO}_3$  діаметром 3 мм. На електроди подавали напругу 20 кВ при частоті 25 кГц. Потужність плазми варіювали в межах 0–150 Вт. Витрати  $\text{CO}_2$  варіювали в межах 25–100  $\text{см}^3/\text{хв}$ .

В результаті досліджень було відзначено утворення  $\text{CO}$  та  $\text{O}_2$  у співвідношенні  $\text{CO:O}_2=1,98-2,02$ . Також було зафіксовано наявність озону. Енергетична ефективність становила 3,4 % при ступені конверсії  $\text{CO}_2$  16,3 % та потужності розряду 55,2 кДж.

К. Ма та ін. [28] досліджували конверсію суміші  $\text{CO}_2$  та парів води на  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі. Розрядник являв собою коаксіально розташовані кварцові трубки, на які було нанесено нержавіючу сітку (ззовні для зовнішнього та всередині – для внутрішнього). Діаметр трубок становив відповідно 13 мм та 10 мм при довжині 100 мм. Розрядний проміжок становив 1,5 мм. Розрядний простір мав об'єм  $2,83 \text{ см}^3$ . На електроди подавалася напруга 16 кВ при частоті 10–150 кГц. Потужність розряду не перевищувала 1500 Вт. Каталізатор розташовували в розрядному зазорі шаром, не більшим 1 мм. Конверсію  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  досліджували без внесення в розрядний зазор будь-яких матеріалів, із внесенням підкладки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) та безпосередньо  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -каталізатора. Також додавали аргон. Витрати газової суміші змінювали від 0 до  $200 \text{ см}^3/\text{хв}$ .

При дослідженні було виявлено, що при збільшенні концентрації парів води від 1 % до 10 % без каталізатора відбувається зменшення конверсії  $\text{CO}_2$ . Так, при відсутності парів води концентрація  $\text{CO}$  становила 14,3 %. При додаванні парів води концентрація  $\text{CO}$  зменшується з 14 % (для 1 %) до 1,9 % (для 10 %). Водночас співвідношення  $\text{H}_2:\text{CO}$  зменшується з 0,003 (для 1 %) до 0,05 (для 10 %). Концентрація водню змінюється з 0,03 % до 0,1 %, кисню – з 4,6 % до 1,1 %.

Виходячи з результатів дослідження, було запропоновано хімізм перебігу процесу.



Додавання аргону також вносить свої корективи в конверсію  $\text{CO}_2$ . Найбільший ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  при додаванні аргону – близько 10 % і змінюється в межах 4-7 %. При збільшенні кількості аргону ступінь конверсії зменшується. При дослідженні суміші без додавання аргону для суміші газів з вмістом парів води до 4 % ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  вищий, ніж при додаванні 10 %, і змінюється в межах 8,8–3 %. При концентрації парів води понад 4 % ця конверсія стає меншою, ніж при додаванні 10 % аргону.

Додавання аргону до газової суміші, навпаки, збільшує ступінь конверсії парів води. Так, в дослідах без додавання аргону ступінь конверсії  $\text{H}_2\text{O}$  змінюється залежно від кількості парів води з 1,75 до 1 %. При додаванні 10 % аргону він вже змінюється в межах 2,2–1 %, при 50 % – 2,9–1 % (для концентрації парів води 1–10 %), при 90 % – 4,2–2,5 % (для максимальної концентрації парів води 5 %).

При дослідженні впливу каталізатора на конверсію  $\text{CO}_2$  і пари води досліди проводили з газовою сумішшю складом  $\text{Ar} - 90 \%$ ,  $\text{CO}_2 - 8 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 2 \%$ . Напруга становила 14 кВ, частота напруги – 30 кГц. Витрати газової суміші становили  $70 \text{ см}^3/\text{хв}$ ,  $100 \text{ см}^3/\text{хв}$ ,  $150 \text{ см}^3/\text{хв}$ ,  $200 \text{ см}^3/\text{хв}$ . Як каталізатори використовували  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$ . Для порівняння було проведено досліди за тих же умов, що і з каталізаторами, але без розряду.

Було встановлено, що використання каталізаторів  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$  підвищує ступінь конверсії  $\text{CO}_2$ . Так, ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  збільшується з 5,1 % для контрольного досліду до 7,5 % для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і 20-24 % для  $\text{TiO}_2$ . На ступінь конверсії  $\text{H}_2\text{O}$  каталізатори не так суттєво впливають. Так, ступінь конверсії  $\text{H}_2\text{O}$  для холостого досліду і каталізатора  $\text{TiO}_2$  різниться на частки відсотків залежно від часу обробки і не перевищує 1,6 %. Для каталізатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ступінь конверсії є вищим і досягає 2,5 %.

Досліджувався також вплив на конверсію  $\text{CO}_2$  і води каталізаторів типу  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  з вмістом нікелю 10 %, 20 % та 30 %. Для порівняння також досліджували обробку газового потоку у вільному розряді та внесення в розряд чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і каталізатора типу  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Було встановлено, що найбільший ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  досягається на каталізаторі  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  із вмістом нікелю 10 %: становить від 13 % до 13,5 % при різному часі обробки. Каталізатори з іншим вмістом  $\text{Ni}$  мають значно менші показники конверсії, які не перевищують 10 %. На каталізаторі типу  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і чистий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  було досягнуто максимальний ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  – близько 8,8 % та 10 % відповідно. Ступінь конверсії  $\text{CO}_2$  в чистому розряді не перевищував 6 %.

На ступінь конверсії води усі досліджувані каталізатори, крім  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  з вмістом

нікелю 20 %, не впливають, і ступінь конверсії, незалежно від типу каталізатора, не перевищує 4 % (при ступені конверсії води в чистому розряді близько 2 %).

Одночасно для каталізатора типу  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  з вмістом нікелю 20 % аналізувався вихід водню,  $\text{CO}$  та метану. Максимальні концентрації  $\text{CO}$  та водню були досягнуті на 15-й хвилині обробки (13,8 % і 5,6 % відповідно); і вони зменшуються при більш тривалій обробці. Концентрація метану протягом усього часу дослідження коливалася в межах  $\pm 0,3$  %.

Було запропоновано схему перетворення  $\text{CO}_2$  в метан в зоні бар'єрного розряду на поверхні каталізатора типу  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 7) [29]. Також автори вважають, що може проходити реакція  $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2$  при конверсії води, що підтверджує збільшення утворення в перші 15 хв. обробки.

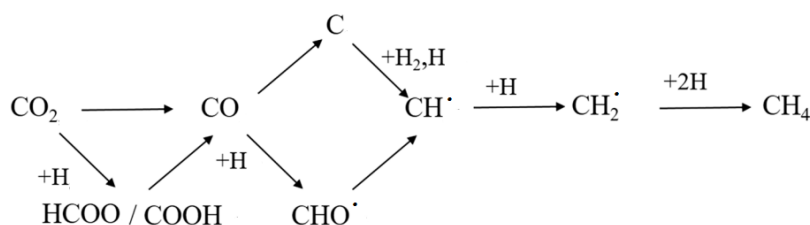


Рисунок 7 – Схема перетворення  $\text{CO}_2$  в метан в зоні бар'єрного розряду на каталізаторі типу  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

**Результати.** Із наведеного видно, що питання зменшення викидів  $\text{CO}_2$  шляхом переробки його в різноманітні органічні сполуки, які потім можуть бути використані і як реагенти, і як паливо, досить суттєве. За останні десятиліття в світі був досягнутий суттєвий прогрес у розробці і використанні технологій переробки  $\text{CO}_2$ . Їх переваги і недоліки зазначалися вище. Проте стисло ще раз їх подамо з погляду використання в циркуляційній економіці.

Усі наявні технології можна умовно розділити на дві основні групи.

Перша охоплює невелику групу технологій, які базуються на розкладанні  $\text{CO}_2$  або до  $\text{CO}$ , або, в низці випадків, до вуглецю. Це досить енергоємні технології. Продукти, що отримуються в цих процесах, мають досить обмежене використання порівняно з продуктами, які можна отримати при конверсії  $\text{CO}_2$ .

Друга група технологій включає велику кількість різноманітних напрямків конверсії  $\text{CO}_2$ . Ці технології дають змогу отримувати велику кількість як неорганічних, так і орга-

нічних сполук, змінюючи умови проведення процесу. І вони все більше цікавлять промисловість. Так, конверсія у поєднанні зі співреагентом, який містить водень (чистий водень, метан, вода), має досить високий потенціал для ефективного виробництва таких продуктів, як спирти, альдегіди, складні ефіри та органічні кислоти.

Проте кожен із цих методів має свої особливості і недоліки.

Так, процес використання як співреагента чистого водню має досить давню історію і є досить поширеним. Цей процес потребує постійного джерела водню. Це може бути конверсія метану, електроліз води, коксування вугілля. Усі ці процеси досить складні й енергоємні. Крім того, цей метод дає змогу отримати лише обмежену кількість сполук. Це в основному метан, метанол та деякі органічні сполуки. Однак, незважаючи на це, він досі є поширеним, і постійно відбувається дослідження по модифікації каталізаторів для цього процесу.

Проблема розширення асортименту отриманої продукції стимулювала пошук но-

вих співреагентів конверсії  $\text{CO}_2$ . Так, одним із нових співреагентів став метан. Його джерелом можуть бути природний газ, біогаз і метан, який був виділений при розділенні продуктів конверсії  $\text{CO}_2$ . Використання метану розширює спектр отриманих продуктів. Однак для нього є характерним відкладення сажі на катализаторі, що значно зменшує продуктивність обладнання.

Одним із перспективних співреагентів є вода. Цей співреагент містить як необхідний водень, так і кисень. При розкладанні води утворюється велика кількість кисневмісних радикалів, які суттєво впливають на утворення тієї чи іншої сполуки. Проте цей співреагент на своє руйнування потребує досить великої кількості енергії (близько 400 кДж/моль). Тому досить суттєвим стає питання розробки катализаторів і методів руйнування самої води (наприклад електроконверсія та плазмові методи). Усі ці методи досить енергоємні, але вони дають можливість переробляти великі потоки  $\text{CO}_2$ .

З нових методів конверсії  $\text{CO}_2$  можна виділити електроконверсію, фотоконверсію та плазмові методи.

Електроконверсія – це метод, в якому енергія для хімічного процесу надається при створенні потенціалу між двома електродами. Цей процес проходить у рідкій фазі – електродолі, що значно обмежує кількість переробленого  $\text{CO}_2$  через його розчинність. За цим методом можна отримати розчини мурашиної та щавлевої кислот, формальдегіду, метанолу, етанолу, метану та етану. Однак катализатори, які використовуються при цьому методі, досить нестійкі, і тому цей процес конверсії потребує досить великої уваги до умов проведення.

Фотоконверсія – це метод, який є продовженням сонячної термохімічної конверсії. Проте в ньому використовується певна довжина хвилі світла, яка в звичайному видимому світлі відсутня. Цей процес може проходити як в газовій, так і рідкій фазах і дає змогу переробляти великі об'єми  $\text{CO}_2$ . Однак цей метод є досить селективним стосовно отриманого продукту, адже кожний продукт для свого отримання потребує своєї довжини хвилі. Це добре, коли необхідно отримувати певний продукт. Однак сучасна промисловість вимагає досить високого різноманіття продукції,

і тому цей метод для задоволення цих потреб вимагає складного обладнання.

Плазмові методи є досить перспективними і стають усе поширенішими. Вони дають змогу переробляти велику кількість  $\text{CO}_2$  і отримувати різноманітні продукти. Для цього досить змінювати параметри плазми і катализатор. Однак у багатьох випадках вони є досить енергоємними.

Ще одним досить поширеним методом є біохімічна конверсія. Якщо взяти кількість  $\text{CO}_2$ , що переробляється на планеті за рік, то цей метод є найпоширенішим, тому що кожна рослина переробляє  $\text{CO}_2$ . Однак цей процес є дуже повільним і в більшості випадків вимагає великих площ. Також цей процес потребує дуже обмежених умов (температура, тиск, вологість, склад середовища), тому що рослини можуть усунути  $\text{CO}_2$  лише в обмежених умовах. Цей метод дає можливість отримувати біомасу, яка безпосередньо може бути використана і як сировина, і як паливо.

**Обговорення результатів.** Як ми бачимо, переробка  $\text{CO}_2$  в різноманітні сполуки вже може бути впроваджена в промисловість широкими темпами. У низці країн існують підприємства, на яких вже впроваджено ці технології. Тут може бути використана будь-яка з наведених технологій. Проте на вибір необхідної технології впливають різноманітні чинники – як технологічні, економічні, так і політичні, і в першу чергу, з якою метою цей  $\text{CO}_2$  переробляється – чи для отримання прибутку, чи лише для зменшення викидів у навколишнє середовище. Треба також враховувати, де планується впроваджувати ці технології. Якщо, наприклад, планується переробляти газові викиди підприємств енергетики, металургії, низки підприємств хімічної та будівельної (такі як виробництво цементу) промисловості, які характеризуються великою кількістю викидів і високим вмістом  $\text{CO}_2$ , то тут краще використовувати такі процеси, в яких перетворення проходить з великою швидкістю. Тут не можна використати біохімічну конверсію, а найкраще підійдуть каталітична конверсія, плазмові методи, в деяких випадках – фотохімічна конверсія. Однак усі методи вимагають суттєвих капіталовкладень. Якщо ж планується переробляти  $\text{CO}_2$  в невеликій кількості, то тут дуже добре підійдуть якраз біохімічна конверсія та сонячна конверсія – за умови, що регіон, де впроваджуються

ці технології, має необхідні умови. Ці методи значно дешевші і не потребують суттєвих капіталовкладень, але вони більш повільні.

Таким чином, вибір методу переробки CO<sub>2</sub> вимагає суттєвого аналізу стану регіону, де планується впровадження технології, визначення його придатності з політичного, економічного, кліматичного і технологічного поглядів.

**Висновки.** Сучасний стан навколишнього середовища вже не дає можливості бездумно ставитися до нього. В навколишнє середовище викидається велика кількість різноманітних речовин, і вуглекислий газ є однією з них. Його викиди в атмосферне повітря досягли таких критичних значень, що багато вчених починають серйозно ставитися до нього та розробляти різноманітні технології не тільки для зменшення викидів в атмосферне повітря, але й для переробки тієї кількості, що вже знаходиться в атмосферному повітрі.

Для зменшення вмісту CO<sub>2</sub> в атмосферному повітрі світовою науковою спільнотою було запропоновано так звану технологію УЗВ, яка є складовою економіки замкнутого циклу. Завдяки цій технології можна зменшити викиди діоксиду вуглецю шляхом запобігання його виходу в атмосферу, а потім транспортувати та закачувати до підземного сховища для постійного безпечного зберігання. Технологія дасть змогу забезпечити виробництво органічних реагентів та палива, яке може бути використано для отримання електроенергії та на автотранспорті.

Для отримання різноманітних сполук із CO<sub>2</sub> можуть бути використані різноманітні способи. Це:

- звичайна термічна конверсія CO<sub>2</sub>. Вона, в свою чергу, поділяється на розщеплення CO<sub>2</sub> та конверсію CO<sub>2</sub> в поєднанні зі співреагентом, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> або H<sub>2</sub>O. Перший спосіб не дуже ефективний і використовується мало. Другий же дає змогу отримувати різноманітні органічні сполуки;

- CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O: штучний фотосинтез. Це спроба відтворення природного процесу фотосинтезу. Водночас під впливом електромагнітного випромінювання видимого спектра вода і діоксид вуглецю перетворюються в молекулярний кисень і глюкозу. Іноді до штучного фотосинтезу відносять розкладання води на водень і кисень під впливом сонячної енергії;

- сонячна термохімічна конверсія. Це метод використання сонячної енергії для про-

ведення термохімічної конверсії, який не потребує додаткових джерел енергії і не справляє негативного впливу на навколишнє середовище. Виділяють дві форми прямого перетворення сонячної енергії: теплове перетворення – може бути використане після поглинання сонячного світла у вигляді теплової енергії, і квантове перетворення – це безпосередньо поглинання світла;

- фотохімічна конверсія. Цей спосіб відрізняється від сонячної конверсії тим, що в ньому використовується енергія фотона для перебігу реакції, тоді як під час сонячної конверсії при поглинанні теплової енергії відбувається подолання бар'єрів активації та впливу на хімічну рівновагу;

- безхімічна конверсія. Це перетворення сонячної енергії в хімічну енергію (природний фотосинтез) для виробництва біопалива;

- електрохімічна конверсія. Це спосіб, в який електрична енергія подається для створення потенціалу між двома електродами електролізера, що дає змогу перетворити CO<sub>2</sub> в хімічні сполуки. Електрохімічне відновлення CO<sub>2</sub> може відбуватися дво-, чотири-, шести- й більше електронними шляхами завдяки відновленню в газовій та рідкій фазах при різних конфігураціях комірки та електрода;

- плазмова технологія для конверсії CO<sub>2</sub>. Це спосіб, в якому використовуються різноманітні види плазми. Серед розрядів як найбільших джерел плазми, що використовуються для конверсії CO<sub>2</sub>, можна виділити розряд діелектричного бар'єра (його ще називають «тихим» через «повільні» електрони), мікрохвильовий, ковзної дуги, тліючий, коронний, іскровий та імпульсний.

Кожен із наведених способів може бути використаний залежно від поставленої задачі і можливостей регіону, де планується використання цього способу.

### Список використаних джерел

- [1] "CO<sub>2</sub>. Earth is live!! Daily CO<sub>2</sub>". [Online]. Available: <https://www.co2.earth/daily-co2>. Accessed on: July 28, 2020.
- [2] "Global Carbon Atlas. CO<sub>2</sub> emissions". [Online]. Available: <http://www.globalcarbonatlas.org/ru/CO2-emissions>. Accessed on: July 28, 2020.
- [3] "Press release": Special report on global warming of 1.5°C. Incheon, Republic of Korea: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Oct. 7, 2018, 32 p.

- [4] "Нові терміни: циркулярна економіка. Практики". [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://biggggidea.com/practices/1567>. Дата звернення: Лип. 28, 2020.
- [5] Кіт Уїрпські, *Уловлювання та зберігання вуглецю: Українські перспективи для промисловості та забезпечення енергетичної безпеки*. Осло, Норвегія: Беллона, 2013.
- [6] Erdogan Alper, and Ozge Yuksel Orhan, "CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes", *Petroleum*, Dec., pp. 1-18, 2016.
- [7] Ramses Snoeckx, and Annemie Bogaerts, "Plasma technology – a novel solution for CO<sub>2</sub> conversion?", *Chem. Soc. Rev.*, 46, pp. 5805-5863, 2017.
- [8] Nigara Yutaka; and Cales Bernard, "Production of carbon monoxide by direct thermal splitting of carbon dioxide at high temperature", *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, 59 (6), pp. 1997-2002, 1986.
- [9] "Startup from the air: how two entrepreneurs are fighting climate change by releasing vodka. Forbes". [Online]. Available: <https://www.forbes.ru/tehnologii/386929-startap-iz-vozdruha-kak-dva-predprinimatelja-boryutsya-s-izmeneniem-klimata>. Accessed on: Jan. 15, 2021.
- [10] N. Itoh, M. A. Sanchez, W.-C. Xu, K. Haraya, and M. Hongo, "Application of a membrane reactor system to thermal decomposition of carbon dioxide", *Journal of Membrane Science*, 77, pp. 245-253, 1993.
- [11] Stéphane Abanades, and Alex Le Gal, "CO<sub>2</sub> splitting by thermo-chemical looping based on ZrxCe1-xO2 oxygen carriers for synthetic fuel generation", *Fuel*, vol. 102, pp. 180-186, Dec. 2012.
- [12] J. Ma et al., "A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion", *Catalysis Today*, 148, pp. 221-231, 2009.
- [13] Hasliza Bahruji et al., "Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol", *Journal of Catalysis*, pp. 133-146, 2016.
- [14] В. Е. Леонов, и Л. М. Калиниченко, "Разработка технологии получения метанола и высших спиртов для топливно-энергетических целей", *Химия твердого топлива*, № 1, с. 28, 1981.
- [15] Л. М. Родин, О. Л. Овсиенко, и Л. П. Качичев, "Опыт эксплуатации катализатора синтеза метанола СНМ-У", *Химическая промышленность*, № 10, с. 3-8, 2001.
- [16] "Синтез метанола". [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/06\\_syre\\_i\\_produkty\\_promyshlennosti\\_organicheskikh\\_i\\_neorganicheskikh\\_veshchestv\\_chast\\_II/5027](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5027). Дата обращения: Янв. 15, 2021.
- [17] L. Guerra, S. Rossi, J. Rodrigues, J. Gomes, J. Puna, and M. T. Santos, "Methane production by a combined Sabatier reaction/water electrolysis process", *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, pp. 671-676, 2018.
- [18] A. G. Dyachenko et al., "Kinetic study of carbon dioxide catalytic methanation over cobalt-nickel catalysts", *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, vol. 07, iss. 01, pp. 74-80, 2019.
- [19] Daniel Jacob Goodman, "Methanation of carbon dioxide", M.S. thesis in Chemical Engineering. Los Angeles, University of California, 2013.
- [20] M. R. Gonçalves et al. "Selective electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub> hydrocarbons", *Energy Conversion and Management*, vol. 51, iss. 1, pp. 30-32, Jan., 2010.
- [21] Q. Zhu et al., "Carbon dioxide electroreduction to C<sub>2</sub> products over copper-cuprous oxide derived from electrosynthesized copper complex", *Nature Communications*, 10, article no.: 3851, 2019.
- [22] Michael R. Thorson, Karl I. Siil, and Paul J. A. Kenis, "Effect of cations on the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to CO", *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (1), pp. F69-F74, 2013.
- [23] K. Mori, H. Yamashita, and M. Anpo, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on various titanium oxide photocatalysts", *RSC Advances*, no. 2, pp. 3165-3172, 2012.
- [24] Muhammad Tahir, and NorAishah Saidina Amin, "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels", *Energy Conversion and Management*, 76, pp. 194-214, 2013.  
doi: [org/10.1016/j.enconman.2013.07.046](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046).
- [25] Annemie Bogaerts, Tomas Kozak, Koen van Laer, and Ramses Snoeckx, "Plasma-based conversion of CO<sub>2</sub>: current status and future

- challenges", *Faraday Discuss*, 183, pp. 217-232, 2015.
- [26] Danhua Mei, and Xin Tu, "Conversion of CO<sub>2</sub> in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 19, pp. 68-78, May, 2017.
- [27] K. Zhang et al. "A study on CO<sub>2</sub> decomposition to CO and O<sub>2</sub> by the combination of catalysis and dielectric barrier discharges at low temperatures and ambient pressure", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (12), pp. 3204-3216, 2017.
- [28] Xintong Ma et al., "Plasma assisted catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in DBD reactor", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39 (1), pp. 109-124, 2019.
- [29] Payal B. Joshi, "Carbon dioxide utilization: a comprehensive review", *Int. J. Chem. Sci.*, 12 (4), pp. 1208-1220, 2014.
- [30] Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov, and P. P. Edwards, "Turning carbon dioxide into fuel", *Phil. Trans. R. Soc., A*, 368, pp. 3343-3364, 2010.
- [31] Chunshan Song, "CO<sub>2</sub> conversion and utilization: An overview", *Pennsylvania State Univ.*, pp. 2-30, Oct. 23, 2009.
- [6] Erdogan Alper, and Ozge Yuksel Orhan, "CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes", *Petroleum*, Dec., pp. 1-18, 2016.
- [7] Ramses Snoeckx, and Annemie Bogaerts, "Plasma technology – a novel solution for CO<sub>2</sub> conversion?", *Chem. Soc. Rev.*, 46, pp. 5805-5863, 2017.
- [8] Nigara Yutaka; and Cales Bernard, "Production of carbon monoxide by direct thermal splitting of carbon dioxide at high temperature", *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, 59 (6), pp. 1997-2002, 1986.
- [9] "Startup from the air: how two entrepreneurs are fighting climate change by releasing vodka. Forbes". [Online]. Available: <https://www.forbes.ru/tehnologii/386929-startap-iz-vozduha-kak-dva-predprinimatelja-boryutsya-s-izmeneniem-klimata>. Accessed on: Jan. 15, 2021.
- [10] N. Itoh, M. A. Sanchez, W.-C. Xu, K. Haraya, and M. Hongo, "Application of a membrane reactor system to thermal decomposition of carbon dioxide", *Journal of Membrane Science*, 77, pp. 245-253, 1993.
- [11] Stéphane Abanades, and Alex Le Gal, "CO<sub>2</sub> splitting by thermo-chemical looping based on ZrxCe1-xO2 oxygen carriers for synthetic fuel generation", *Fuel*, vol. 102, pp. 180-186, Dec. 2012.
- [12] J. Ma et al., "A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion", *Catalysis Today*, 148, pp. 221-231, 2009.
- [13] Hasliza Bahruji et al., "Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol", *Journal of Catalysis*, pp. 133-146, 2016.
- [14] V. E. Leonov, and L. M. Kalinichenko, "Development of technology for methanol and higher alcohols for fuel and energy purposes", *Khimiya tverdogo topliva*, no. 1, p. 28, 1981 [in Russian].
- [15] L. M. Rodin, O. L. Ovsienko, and L. P. Kakichev, "Experience of operation of the catalyst for the synthesis of methanol SNM-U", *Khimicheskaya promyshlennost*, no. 10, pp. 3-8, 2001 [in Russian].
- [16] "Methanol synthesis". [Online]. Available: [http://chemanalytica.com/book/novyj\\_spravochnik\\_khimiya\\_i\\_tekhnologiya/06\\_syre\\_i\\_produkty\\_promyshlennosti\\_organicheskih\\_i\\_neorganicheskih\\_veschestv.027\\_chastII](http://chemanalytica.com/book/novyj_spravochnik_khimiya_i_tekhnologiya/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskih_i_neorganicheskih_veschestv.027_chastII). Accessed on: Sept. 11, 2020 [in Russian].

### References

- [1] "CO<sub>2</sub>. Earth is live!! Daily CO<sub>2</sub>". [Online]. Available: <https://www.co2.earth/daily-co2>. Accessed on: Oct. 28, 2020.
- [2] "Global Carbon Atlas. CO<sub>2</sub> emissions". [Online]. Available: <http://www.globalcarbonatlas.org/ru/CO2-emissions>. Accessed on: Oct. 28, 2020.
- [3] "Press release": Special report on global warming of 1.5°C. Incheon, Republic of Korea: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Oct. 7, 2018, 32 p.
- [4] "New terms: circular economy. Practices". [Online]. Available: <https://biggggidea.com/practices/1567>. Accessed on: Oct. 28, 2020 [in Ukrainian].
- [5] Keith Uiriski, *Carbon capture and storage: Ukrainian perspectives for industry and energy security*. Oslo, Norway: Bellona, 2013 [in Ukrainian].



- [17] L. Guerra, S. Rossi, J. Rodrigues, J. Gomes, J. Puna, and M. T. Santos, "Methane production by a combined Sabatier reaction/water electrolysis process", *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, pp. 671-676, 2018.
- [18] A. G. Dyachenko et al., "Kinetic study of carbon dioxide catalytic methanation over cobalt–nickel catalysts", *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, vol. 07, iss. 01, pp. 74-80, 2019.
- [19] Daniel Jacob Goodman, "Methanation of carbon dioxide", M.S. thesis in Chemical Engineering. Los Angeles, University of California, 2013.
- [20] M. R. Gonçalves et al. "Selective electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub> hydrocarbons", *Energy Conversion and Management*, vol. 51, iss. 1, pp. 30-32, Jan., 2010.
- [21] Q. Zhu et al., "Carbon dioxide electroreduction to C<sub>2</sub> products over copper-cuprous oxide derived from electrosynthesized copper complex", *Nature Communications*, 10, article no.: 3851, 2019.
- [22] Michael R. Thorson, Karl I. Siil, and Paul J. A. Kenis, "Effect of cations on the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to CO", *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (1), pp. F69-F74, 2013.
- [23] K. Mori, H. Yamashita, and M. Anpo, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on various titanium oxide photocatalysts", *RSC Advances*, no. 2, pp. 3165-3172, 2012.
- [24] Muhammad Tahir, and NorAishah Saidina Amin, "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels", *Energy Conversion and Management*, 76, pp. 194-214, 2013.  
doi: org/10.1016/j.enconman.2013.07.046.
- [25] Annemie Bogaerts, Tomas Kozak, Koen van Laer, and Ramses Snoeckx, "Plasma-based conversion of CO<sub>2</sub>: current status and future challenges", *Faraday Discuss*, 183, pp. 217-232, 2015.
- [26] Danhua Mei, and Xin Tu, "Conversion of CO<sub>2</sub> in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 19, pp. 68-78, May, 2017.
- [27] K. Zhang et al. "A study on CO<sub>2</sub> decomposition to CO and O<sub>2</sub> by the combination of catalysis and dielectric barrier discharges at low temperatures and ambient pressure", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (12), pp. 3204-3216, 2017.
- [28] Xintong Ma et al., "Plasma assisted catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in DBD reactor", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39 (1), pp. 109-124, 2019.
- [29] Payal B. Joshi, "Carbon dioxide utilization: a comprehensive review", *Int. J. Chem. Sci.*, 12 (4), pp. 1208-1220, 2014.
- [30] Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov, and P. P. Edwards, "Turning carbon dioxide into fuel", *Phil. Trans. R. Soc.*, A. 368, pp. 3343-3364, 2010.
- [31] Chunshan Song, "CO<sub>2</sub> conversion and utilization: An overview", Pennsylvania State Univ., pp. 2-30, Oct. 23, 2009.

**V. M. Viazovik**, *Doctor of Technical Sciences, Associate Professor*,  
e-mail: v.viazovyk@chdtu.edu.ua

**V. V. Pochynok**, *Postgraduate Student*,  
Cherkasy State Technological University  
Shevchenko Blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

**D. Yu. Shinkarenko**, *Forensic Expert*  
Cherkasy Scientific Research Forensic Centre of the Ministry of Internal Affairs in Ukraine  
Pasterivska st., 104, Cherkasy, 18009, Ukraine

#### CLASSIFICATION OF CARBON DIOXIDE UTILIZATION TECHNOLOGIES IN THE CONDITIONS OF A CLOSED CYCLE ECONOMY

*The current state of the environment no longer allows to treat it thoughtlessly. A large number of different substances are released into the environment. Carbon dioxide is one of them. Its emissions into the air have reached such critical values that a large number of scientists are beginning to take it*

*seriously, and develop a variety of technologies not only to reduce emissions into the air, but also to recycle the amount already in the air. Various methods can be used to prepare various compounds from carbon dioxide, in particular:*

*- ordinary thermal conversion of carbon dioxide. It, in turn, is divided into the decomposition of carbon dioxide and the conversion of CO<sub>2</sub> in combination with a co-reagent, methane, H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O. The first method is not very effective and is used little. The second one makes it possible to obtain various organic compounds;*

*- solar thermochemical conversion – the use of solar energy for thermochemical transformation. This method does not require additional energy sources and does not have a negative impact on the environment;*

*- photochemical conversion. This method differs from solar conversion in that it uses photon energy to carry out the reaction;*

*- chemical-free conversion. This conversion of solar energy into chemical energy is a "natural" photosynthesis for biofuel production;*

*- electrochemical conversion. This is a method in which electrical energy is supplied to create a potential between the two electrodes of the cell, which makes it possible to convert carbon dioxide into chemical compounds;*

*- plasma carbon dioxide conversion technology. This is a method that uses different types of plasma. Discharges as the largest plasma sources used to convert carbon dioxide include a dielectric barrier discharge (also called "quiet" due to "slow" electrons), a microwave oven, a sliding arc, a decay, a corona, a spark, and a pulse.*

*Each of the methods can be used depending on the task and capabilities of the region where the use of this method is planned.*

**Keywords:** *carbon dioxide, conversion, organic compounds, carbon capture and storage technology, greenhouse gases.*

*Стаття надійшла 17.03.2021*

*Прийнято 10.06.2021*