

Каталитические методы переработки углекислого газа в полезные продукты для снижения влияния угольной генерации на глобальные климатические изменения

З.Р. Исмагилов, Е.В. Матус, Л. Ли

Угольная генерация представляет собой один из основных источников эмиссии углекислого газа и вносит существенный вклад в глобальные климатические изменения. В целом, для сдерживания глобального потепления и перехода на углеродно-нейтральную экономику актуальными являются разработка и усовершенствование методов улавливания и утилизации углекислого газа. Наиболее перспективными методами переработки являются процессы каталитической конверсии CO_2 в ценные химические продукты. Обсуждаются методы утилизации CO_2 , включающие в себя реакции синтеза низкомолекулярных соединений (HCOOH , CO , H_2CO , CH_3OH , CH_4) и реакции получения высокомолекулярных органических веществ (карбаматы $\text{RR}'\text{NCOOR}$, карбонаты $(\text{RO})_2\text{CO}$, карбоксилаты RCOOH). Представлены результаты исследований по созданию ряда эффективных наноразмерных катализаторов для указанных процессов.

Ключевые слова: угольная генерация, климат, углекислый газ, конверсия CO_2 , катализ, химические продукты

PACS numbers: 82.30.Vy, 92.30.Np, 92.70.Mn

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039084>

Содержание

1. Введение (1214).
 2. Исследования катализаторов и каталитических реакций углекислого газа. Обзор промышленных процессов переработки CO_2 в химические продукты с добавленной стоимостью (1218).
 2.1. Синтез низкомолекулярных соединений. 2.2. Синтез высокомолекулярных органических веществ и полимерных материалов. 2.3. Пароуглекислотная конверсия метана.
 3. Заключение (1228).
- Список литературы (1229).

З.Р. Исмагилов^{(1,2,*), Е.В. Матус^(2,**), Л. Ли^(3,***)}

⁽¹⁾ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, просп. Советский 18, 650000 Кемерово, Российская Федерация

⁽²⁾ Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН", просп. Академика Лаврентьева 5, 630090 Новосибирск, Российская Федерация

⁽³⁾ Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 27 South Taoyuan Road, Taiyuan, Shanxi, P.R. China

E-mail: (*) zinfer1@mail.ru, (**) matus@catalysis.ru

(***) lilei@sxicc.ac.cn

Статья поступила 23 мая 2021 г.

1. Введение

Углекислый газ (диоксид углерода, CO_2), образующийся при сжигании ископаемого топлива (уголь, нефть или природный газ), является одним из основных "парниковых газов". В настоящее время техногенная эмиссия диоксида углерода в атмосферу остаётся на высоком уровне и составляет в среднем 34 млрд тонн в год [1, 2]. По выбросам CO_2 Россия занимает четвёртое место в мире (1,7 млрд тонн в год) после Китая (10,1 млрд тонн в год), США (5,4 млрд тонн в год) и Индии (2,7 млрд тонн в год).

За последние 200 лет концентрация CO_2 в атмосфере увеличилась от 270 до 418 ppm (parts per million) главным образом за счёт непрерывного потребления ископаемых видов топлива: ~ 22 млн тонн угля, ~ 12 млн тонн нефти и ~ 10 млрд м^3 природного газа в сутки [3, 4]. На современном этапе мировой экономики уголь, нефть и природный газ остаются доминирующими энергоносителями, обеспечивая до 80 % суммарных потребностей в энергии. Соответственно потребители первичных энергоресурсов — теплоэлектроэнергетика и транспортный сектор — являются основными источниками ухудшения экологического состояния окружающей среды и климатических изменений. Вклад в эмиссию диоксида углерода от сжигания топлива имеет следующее распределение:

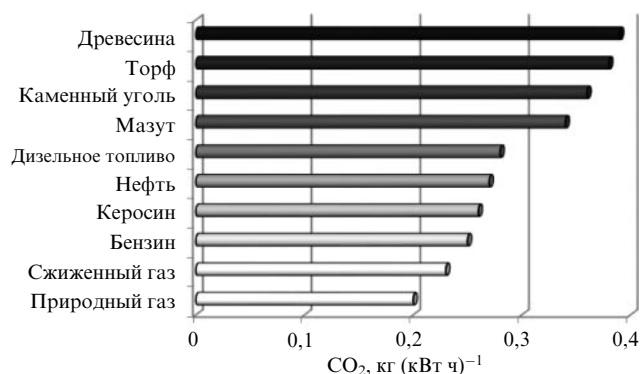
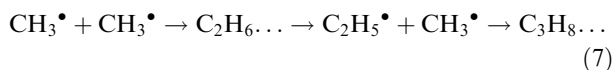
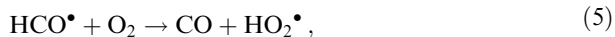
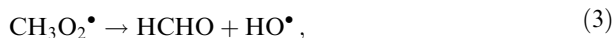
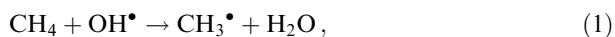


Рис. 1. Количество углекислого газа, выделяющегося на 1 кВт ч электроэнергии, получаемой при сжигании различных видов топлива. (По данным работы [5].)

уголь — 44 %, нефть — 33 %, природный газ — 23 %. Следует отметить, что при сжигании угля на теплоэлектростанциях выделяется 0,34 кг углекислого газа на киловатт-час электроэнергии, что в 1,5 раза выше, чем при сжигании природного газа (рис. 1) [5].

Уголь на протяжении многих десятилетий был и в ближайшее время останется одним из самых дешёвых и доступных источников энергии [6]. В настоящее время доля угольной генерации в установленной мощности электростанций в России составляет около 22 % (56,6 ГВт). В Сибирском федеральном округе доля угольной генерации достигает 65 %, в Дальневосточном федеральном округе — 93 %. Россия занимает 13-е место в мире по объёмам выработки электрической энергии угольными тепловыми электростанциями, уступая Китаю, Индии, США, ЕС и другим государствам, энергосистемы которых в значительной степени основаны на угольной генерации [7].

Процесс горения топлива — сложное явление, включающее в себя несколько сотен элементарных химических реакций (в качестве простого примера ниже приведены некоторые радикальные реакции процесса окисления метана (1)–(7)) и дополнительно требующее учёта процессов тепло- и массопереноса. Характер трансформации молекул органического топлива определяется условиями процесса. Высокая температура горения, увеличение концентрации кислорода и оптимизация других параметров процесса позволяют избежать образования высокомолекулярных соединений, в том числе высокотоксичных полициклических ароматических углеводородов и сажи [8]. Многостадийный процесс окислительной деструкции молекул топлива сопровождается образованием оксидов углерода — CO и конечного продукта горения — углекислого газа CO₂:

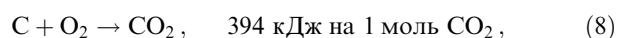


Удельное количество CO₂, образующееся при выработке электроэнергии за счёт сжигания топлива, зависит от содержания углерода в топливе, и оно может быть рассчитано по формуле [9]

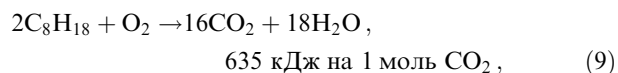
$$q_{\text{CO}_2} = \frac{c_f}{h_f} \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_C},$$

где q_{CO_2} — удельный выброс CO₂ [кг (кВт ч)⁻¹], c_f — удельное содержание углерода в топливе (С [кг] на 1 кг топлива), h_f — удельное энергосодержание в топливе (кВт ч на 1 кг топлива), M_C — молекулярный вес углерода [кг кмоль⁻¹], M_{CO_2} — молекулярный вес двуокиси углерода [кг кмоль⁻¹].

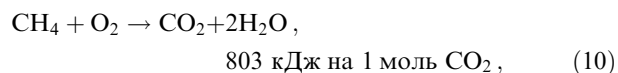
Теплосодержание, или количество энергии, производимое при сжигании топлива, в основном определяется содержанием в нём углерода и водорода, теплота сгорания которых 34,4 и 120,5 МДж кг⁻¹ соответственно. По термодинамическим данным для реакций сжигания угля



бензина



и газа



количество энергии, получаемой на 1 моль образующегося углекислого газа, возрастает по мере увеличения соотношения водород/углерод в топливе.

Вода и различные элементы, такие как сера и негорючие элементы в некоторых видах топлива, снижают теплотворную способность топлива и увеличивают содержание CO₂ на единицу производимой энергии.

С 2010 года наблюдается снижение глобальной углеродоёмкости электроэнергии (количество выбросов CO₂ на единицу произведённой электроэнергии), что связано с увеличением вклада в структуру производства электроэнергии от возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и газовой генерации, расширением использования парогазовых энергоблоков, а также угольных энергоблоков на сверхвысоких и ультрасверхвысоких параметрах пара. Углеродоёмкость электроэнергии в различных странах мира варьируется в широких пределах (50–800 г CO₂ на 1 кВт ч) и определяется структурой выработки электроэнергии. Так, например, во Франции данный показатель находится на низком уровне (52 г CO₂ на 1 кВт ч), что связано с преобладанием в стране атомной энергии. Высокие показатели углеродоёмкости электроэнергии в США (433 г CO₂ на 1 кВт ч), Германии (447 г CO₂ на 1 кВт ч) и Китае (627 г CO₂ на 1 кВт ч) обусловлены существенной долей угля в структуре выработки электроэнергии — 31, 42 и 68 % соответственно [10]. Углеродоёмкость электроэнергии в России (358 г CO₂ на 1 кВт ч) ниже среднемирового уровня (480 г CO₂ на 1 кВт ч), что объясняется высокой долей использования газа (48 %), атомной энергии (18 %) и гидроэнергии (17 %) при выработке электроэнергии [10].

Присутствие парниковых газов в атмосфере влияет на энергетический баланс поверхности Земли, складывающийся, с одной стороны, из поглощения солнечного по-

тока излучения в видимой области спектра, а с другой — из испускания излучения в инфракрасной области. Механизм поглощения — излучения энергии обусловлен переходами между уровнями колебательно-вращательной энергии молекул составляющих атмосферу газов.

Углекислый газ признаётся значительным регулятором климата на Земле — именно с повышением концентрации CO_2 связывают усиление парникового эффекта. Это определяется особенностями поглощения энергии в инфракрасном спектре молекулой CO_2 [11, 12]. В случае CO_2 прозрачность атмосферы определяют две полосы: полоса валентного антисимметричного колебания, расположенная в области $2200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, и полоса деформационного колебания в области $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Вторая полоса имеет большее значение, поскольку лежит в области максимума излучения тел при температуре, близкой к комнатной. Поглощение молекулой CO_2 приходится на максимум интенсивности инфракрасного излучения, что существенно влияет на форму спектра исходящего света и соответственно на энергетический баланс планеты. С увеличением концентрации CO_2 наблюдаются уширение и углубление полосы поглощения CO_2 , а значит, сужение атмосферного окна — уменьшение прозрачности атмосферы для инфракрасного излучения. В этом случае происходит снижение потока восходящей энергии от Земли и, следовательно, возрастает глобальная температура.

Вклад каждого газа в парниковый эффект определяется молекулярными характеристиками газа, его распространённостью в атмосфере и другими косвенными эффектами, которые он может проявить. Например, прямое радиационное воздействие единицы массы метана примерно в 70–84 раза сильнее, чем той же массы углекислого газа, за 20-летний период, но метан присутствует в меньших концентрациях и имеет меньшее время жизни в атмосфере, чем углекислый газ. В итоге реальный вклад в парниковый эффект углекислого газа с увеличением его антропогенных выбросов и с учётом потенциала глобального потепления (Global Warming Potential, GWP) является значительным регулятором климатических изменений.

В соответствии с Рамочной конвенцией ООН об изменении климата в 2016 г. вступило в силу Парижское соглашение, регулирующее меры международного сообщества по снижению содержания углекислого газа в атмосфере и соответственно темпов глобального потепления. Страны-участники Парижского соглашения обязуются принять национальные планы по снижению выбросов парниковых газов, разработать национальные стратегии перехода на углеродно-нейтральную экономику и наладить международный обмен "зелёными" технологиями в сфере энергоэффективности, промышленности, строительства. Мониторинг углеродного следа станет главным инструментом воздействия на мировую экономику при переходе в режим декарбонизации. В частности, по Парижскому соглашению выбросы парниковых газов в России к 2030 г. должны составить не более 70 % от уровня 1990 г.

Рассматривается три основных этапа стратегии снижения содержания диоксида углерода в атмосфере: сокращение объёма произведённого CO_2 , улавливание и хранение CO_2 (Carbon Capture and Storage, CCS), улавливание и переработка CO_2 (Carbon Capture and Utilization, CCU) (рис. 2) [13, 14].

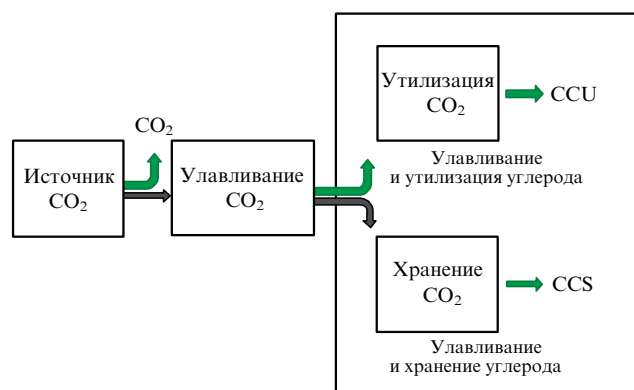


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Стратегии снижения антропогенных выбросов CO_2 [14].

Первый этап этой стратегии предусматривает сокращение объёма использования ископаемых топлив благодаря переходу на энергоносители и синтетические химические соединения, полученные с помощью ВИЭ (солнечной энергии или энергии ветра). Предусматривается внедрение экологически чистых энергоэффективных технологий в топливно-энергетическом комплексе, промышленности и транспорте для снижения производства энергии и энергопотребления и соответственно сокращения выбросов углекислого газа [15].

Улавливание и хранение диоксида углерода включают в себя отделение CO_2 из выбросов угольной генерации и промышленных предприятий, транспортировку и долгосрочную изоляцию от атмосферы посредством хранения в залегающих на большой глубине геологических формациях (например, в выработанных нефтяных и газовых пластах) или промышленной фиксации CO_2 в составе неорганических карбонатов [16]. В настоящее время осуществляется несколько проектов консервации углекислого газа в промышленных масштабах. Так, например, добыча нефти и природного газа на нефтегазовом месторождении Слейпнир на территории континентального шельфа Норвегии сопровождается закачкой CO_2 (~1 млн тонн в год) в геологическую структуру, называемую формацией Утсира, которая представляет собой слой пористого песчаника.

Сорбционные методы улавливания и концентрирования углекислого газа весьма привлекательны ввиду их низкой стоимости и простоты технического решения. Предложены различные типы CO_2 -адсорбентов, различающихся по химическому составу, текстуре, морфологии и соответственно по ёмкости и селективности [17–20]. Условно сорбенты можно разделить на три большие группы в зависимости от диапазона их рабочей температуры: низко-, средне- и высокотемпературные адсорбенты с температурой сорбции/десорбции $T < 200^\circ\text{C}$, $200 < T < 400^\circ\text{C}$ и $T > 400^\circ\text{C}$ соответственно [21]. В таблице 1 представлены их основные характеристики.

После улавливания и концентрирования CO_2 может служить исходным реагентом для синтеза многих химических продуктов (рис. 3) [22]. Современные технологии переработки CO_2 в полезные продукты имеют различные уровни достижения — промышленные процессы, пилотные проекты и лабораторные разработки.

С точки зрения устойчивого развития химическая переработка диоксида углерода целесообразна при усло-

Таблица 1. Типы CO₂-адсорбентов и их основные характеристики [21]

Тип адсорбента	Условия адсорбции	Ёмкость, CO ₂ [ммоль] на 1 г
Низкотемпературные адсорбенты		
Углеродные материалы	≤ 80 °С, 1 атм	≤ 3,5
Цеолиты	≤ 100 °С, 1 атм	≤ 4,9
Металл-органические каркасные структуры (Metal-Organic Frameworks, MOF)	≤ 100 °С, 1 атм	≤ 4,5
Карбонаты щелочных металлов	≤ 120 °С, 1 атм	≤ 9,4
Амин-содержащие сорбенты	≤ 60 °С, 1 атм	≤ 5,5
Среднетемпературные адсорбенты		
Слоистые двойные гидроксиды	200–400 °С	≤ 1,4
Высокотемпературные адсорбенты		
Сорбенты на основе СаО	600–700 °С	≤ 11,6
Керамические сорбенты, содержащие щелочные металлы	500–600 °С	≤ 6,5

вии, что все другие химические вещества, служащие в качестве реагентов или катализаторов, поступают из экологически чистых источников. В настоящее время ежегодный объём промышленного использования углекислого газа порядка 120 млн тонн (табл. 2) [3], что пока

Таблица 2. Объёмы использования CO₂ (по данным [3])

Область применения	Объём, 10 ⁶ т год ⁻¹
Химическая промышленность	114,22
— карбамид	70
— метанол	14
— неорганические карбонаты	30
— органические карбонаты	0,2
— салициловая кислота	0,02
Техника	10
Пищевая промышленность	8

составляет не более 0,5 % от общего объёма ежегодных антропогенных выбросов CO₂. В связи с этим расширение области применения CO₂ в качестве исходного реагента для химических процессов является весьма актуальной задачей, направленной на решение вопросов экологической безопасности и рационального природопользования [23–25].

Процессы каталитической конверсии CO₂ включают его взаимодействие с водородом и углеводородами и реакции, в которых CO₂ выступает в качестве окислителя (табл. 3) [26]. Следует отметить, что при переработке диоксида углерода путём его восстановления с образованием метанола, диметилового эфира, метана и других углеводородов по реакции Фишера – Тропша необходимо решить задачу получения чистого водорода, т.е. его производства без выбросов CO₂.

В настоящей работе проведён краткий анализ литературных данных по перспективным методам каталитической конверсии CO₂ в ценные химические продукты, а также представлены результаты исследований по созданию эффективных нанокатализаторов для указанных процессов.

**Рис. 3.** (В цвете онлайн.) Продукция, получаемая при переработке CO₂ [22].

Таблица 3. Основные процессы каталитической конверсии CO_2 [26]

Процесс	Реакция	Продукт	Тип катализатора
CO ₂ + H ₂			
Синтез метанола	CO ₂ + 3H ₂ → CH ₃ OH + H ₂ O	CH ₃ OH	Cu, Pd, Ru, Cu/Zn, Mo ₂ C, MoS ₂ , In ₂ O ₃
Синтез диметилового эфира	2CO ₂ + 6H ₂ → CH ₃ OCH ₃ + 3H ₂ O	CH ₃ OCH ₃	Cu/Zn/HZSM-5, Pd(Ga)/ZSM-5, Cu/Fe/Zr/HZSM-5
Синтез муравьиной кислоты	CO ₂ + H ₂ → HCOOH	HCOOH	Нанесённые катализаторы Ru, Ir, Au, Ni, Pd
Синтез метана	CO ₂ + 4H ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O	CH ₄	Нанесённые или массивные катализаторы N, Ru, Rh, Pd, Cu, Mo ₂ C, MoS ₂
Синтез Фишера – Тропша	nCO ₂ + (3n + 1)H ₂ → C _n H _{2n+2} + 2nH ₂ O	Алканы	Нанесённые или массивные катализаторы Fe, Co, Ru, Mo ₂ C, MoS ₂
	nCO ₂ + 3nH ₂ → C _n H _{2n} + 2nH ₂ O	Алкены	
CO ₂ + углеводород			
Углекислотная конверсия метана	CO ₂ + CH ₄ → 2CO + 2H ₂	Синтез-газ	Нанесённые катализаторы Ni, P, Co, Rh, Ru, Mo
Карбоксилирование алканов	CO ₂ + C _n H _{2n+2} → C _n H _{2n+1} COOH	Карбоновые кислоты	Zn/ZSM-5, нанесённые катализаторы Cu/Co, Rh, Pd
Карбоксилирование олефинов	CO ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₃ COOH	Акриловая кислота	Комплексы Ni, W, Mo
Карбоксилирование алкинов	CO ₂ + C ₂ H ₂ → C ₂ HCOOH	Пропиоловая кислота	Комплексы Ni, Cu
Карбоксилирование ароматических углеводородов	CO ₂ + C ₆ H ₆ → C ₆ H ₅ COOH	Бензойная кислота	Комплексы Ni, Cu, Rh, Al/AlCl ₃
CO ₂ в качестве окислителя			
Окислительное дегидрирование	CO ₂ + C _n H _{2n+2} → CO + C _n H _{2n} + H ₂ O	Алкены	Нанесённые катализаторы Cr, Fe, Au, V, Ce
Окисление бензола	CO ₂ + C ₆ H ₆ → C ₆ H ₅ OH + CO	Фенол	Мезопористый графитоподобный нитрид углерода

2. Исследования катализаторов и каталитических реакций углекислого газа. Обзор промышленных процессов переработки CO_2 в химические продукты с добавленной стоимостью

Генеральной линией химической утилизации CO_2 является его каталитическое превращение в химические соединения, востребованные в разных отраслях промышленности и производстве широкого круга бытовых товаров. Катализ — это ключевая технология, обеспечивающая эффективное и более устойчивое использование ресурсов, сокращение отходов и уменьшение загрязнения окружающей среды, а также имеющая решающее значение для экономики многих стран. Катализаторы используются примерно в 90 % всех химических процессов, включая нефтепереработку, нефтехимию, газохимию, производство полимеров, удобрений, — влияние указанных процессов составляет до 30–40 % мирового валового внутреннего продукта. Гетерогенные катализаторы являются ключевым компонентом большинства процессов — от нефтехимических производств до каталитических конвертеров выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Использование CO_2 в химической промышленности имеет ряд таких преимуществ, как нетоксичность, де-

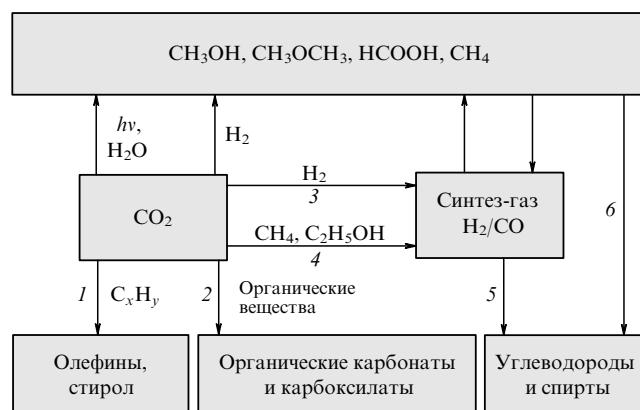


Рис. 4. Основные пути переработки CO_2 в базовые химические продукты: 1 — окислительное дегидрирование; 2 — синтез высокомолекулярных соединений и полимеров; 3 — реакция, обратная реакции конверсии CO водяным паром; 4 — углекислотная конверсия метана (этанол); 5 — синтез Фишера – Тропша; 6 — синтез высших спиртов и углеводородов из низкомолекулярных соединений.

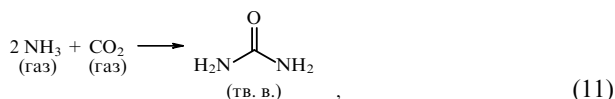
шевизна, доступность, возобновляемость и невоспламеняемость [27, 28]. На рисунке 4 представлены основные пути переработки CO_2 в базовые химические продукты.

CO₂ имеет потенциал ионизации 13,73 эВ и сродство к электрону 3,8 эВ, что определяет его донорно-акцепторные свойства. Молекула диоксида углерода отличается высокой устойчивостью (длина связи 0,116 нм, энергия диссоциации связи 1072 кДж моль⁻¹, стандартная энергия Гиббса образования $\Delta G_f^0 = -396$ кДж моль⁻¹), следовательно, её активация требует значительных энергозатрат. Использование катализаторов, способных эффективно и селективно активировать молекулу CO₂, обеспечивает снижение энергии активации и химическую трансформацию диоксида углерода в нужном направлении.

Энергетический профиль реакции будет определяться характером изменения степени окисления углерода [29]. По этому принципу выделяют низко- и высокоэнергетические реакции, в продуктах которых атом углерода имеет степень окисления +2 и +4/+3 соответственно. К первой группе относятся, как правило, эндотермические реакции синтеза низкомолекулярных соединений (НСООН, СО, Н₂СО, СН₃ОН, СН₄), ко второй — экзотермические реакции получения высокомолекулярных органических веществ (карбаматы RR'NCOOR'', карбонаты (RO)₂СО, карбоксилаты RCOОН).

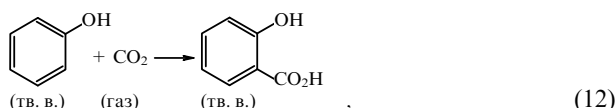
В настоящее время СО₂ используется в промышленном масштабе в производстве следующих химических веществ [30]:

- карбамида,



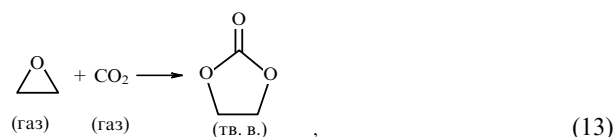
стандартное изменение энтальпии химической реакции $\Delta H_r^0 = -101$ кДж моль⁻¹, в промышленности с 1922 г.;

- салициловой кислоты,



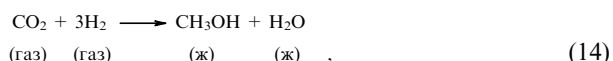
$\Delta H_r^0 = -31$ кДж моль⁻¹, в промышленности с 1890 г.;

- этиленкарбоната,



$\Delta H_r^0 = -144$ кДж моль⁻¹, в промышленности с 1950-х годов;

- метанола,



$\Delta H_r^0 = -130$ кДж моль⁻¹, в промышленности с 2011 г.

Ожидается, что в 2050 г. объём конверсии СО₂ в химические продукты (карбамид, поликарбонаты) и топливо (метанол, метан, диметилвый эфир, продукты синтеза Фишера–Тропша) достигнет 0,3–0,6 и 1–4,2 млрд тонн СО₂ в год соответственно, т.е. составит 4–14 % от современного уровня антропогенных выбросов СО₂ 34 млрд тонн в год [2]. Для повышения энергоэффективности, увеличения перечня и снижения стоимости процессов получения полезных продуктов из СО₂ необо-

димо усовершенствование катализаторов и каталитических технологий.

2.1. Синтез низкомолекулярных соединений

В настоящее время широкий круг востребованных в химической промышленности низших углеводородов и их производных получают из невозобновляемых природных ресурсов. В рамках концепции устойчивого развития разрабатываются альтернативные способы синтеза таких продуктов с использованием СО₂, что снижает зависимость общества от ископаемых видов топлива.

2.1.1. Карбамид. Мощность установок карбамида в СССР к концу 1972 г. превысила 5 млн тонн в год и составила более 30 % от мировой. В 1970-х годах правительственным решением были закуплены комплекты оборудования агрегатов для производства карбамида производительностью 330 и 450 тыс. тонн в год по технологиям всех ведущих зарубежных фирм. Аммиак и диоксид углерода превращаются в карбамид через карбамат аммония при давлении около 140 бар и температуре 180–185 °С. Конверсия аммиака достигает 41 %, углекислого газа — 60 %. Непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода поступают в стриппер, при этом СО₂ выступает в роли стриппер-агента. После конденсации СО₂ и NH₃ направляются на реклик и возвращаются в процесс синтеза. Теплота конденсации используется для выработки пара, поступающего в компрессор СО₂.

В мире существуют более пяти совершенных технологий (Stamicarbon и др.) производства карбамида. Одна из новых технологий, Urea 2000plus, успешно применяется на производстве карбамида мощностью 2700 т сут⁻¹ в Китае (China National Offshore Oil Corporation, CNOOC), запущенном в 2004 г., а также на производстве мощностью 3200 т сут⁻¹ в Катаре (Qafco IV), запущенном в 2005 г. На данный момент существуют также разработки мегаустановок карбамида мощностью до 5000 т сут⁻¹. Новые энергосберегающие технологии используются при производстве карбамида на газохимическом заводе общества с ограниченной ответственностью (ООО) "Газпром нефтехим Салават" [31].

В Великом Новгороде в 2018 г. введён в эксплуатацию новый агрегат "Карбамид-600" по производству карбамида мощностью 600 т сут⁻¹ [32]. Новое производство построено по технологии URECON®2006. В настоящее время публичное акционерное общество (ПАО) "Акрон" проводит модернизацию производства, что позволит увеличить мощность от 600 до 2050 т сут⁻¹ [33]. Инвестиции в проект составят 85 млн долларов. После завершения проекта в 2021 г. общая годовая мощность по выпуску карбамида возрастёт на 0,5 млн тонн и достигнет 1,9 млн тонн, что сделает "Акрон" крупнейшей площадкой по выпуску карбамида не только в России, но и в Европе.

Использование углекислого газа в производстве карбамида имеет очень хорошие перспективы расширения до многих миллионов тонн, поскольку химические свойства карбамида обуславливают его широкое применение в химической промышленности в синтезе карбамидо-альдегидных (в первую очередь карбамидо-формальдегидных) смол, широко использующихся в качестве адгезивов в производстве древесно-волоконистых плит и мебельном производстве. Производные мочевины — эф-

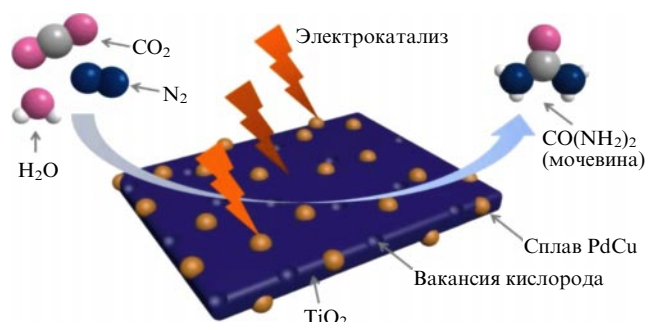


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Схема электрокаталитического синтеза мочевины из азота, углекислого газа и воды при комнатной температуре [35].

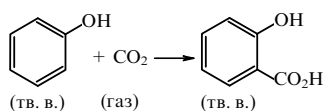
фективные гербициды. Часть производимого карбамида употребляется для производства меламина. Значительная его доля идёт на нужды фармацевтической промышленности.

По своей природе карбамид — минеральное удобрение, которое применяется на всех видах почв под любые культуры. Такой вид удобрений обеспечивает значительное повышение урожайности сельскохозяйственных культур. По сравнению с другими азотными удобрениями карбамид содержит наибольшее количество азота (46,2 %), что в основном и определяет экономическую целесообразность его использования в качестве удобрения для многих сельскохозяйственных культур на любых почвах. В животноводстве мочевину добавляют в корма как заменитель белка, а в медицинской практике её применяют как дегидратационное средство. Использование карбамида в качестве восстановителя оксидов азота для очистки выбросов теплоэлектроцентралей и мусоросжигательных установок является новым многотоннажным направлением.

Для достижения соответствия состава выхлопных выбросов дизельных двигателей нормам Euro-4 и Euro-5 используется раствор карбамида под торговым названием AdBlue.

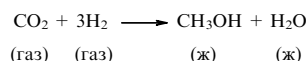
В целом, при современном объёме производства карбамида ~ 200 млн тонн в год удаётся утилизировать до 150 млн тонн CO₂ в год. При оценке потенциала данного метода утилизации CO₂ важно учитывать, что на 1 т мочевины расходуется 0,58 т аммиака, производимого по очень хорошо отработанному, но энерго- и углеродоёмкому процессу Габера — Боша [34]. В связи с этим ведутся исследования по разработке углерод-нейтральных технологий получения мочевины с использованием возобновляемых источников энергии. Так, например, осуществлён синтез мочевины из азота, углекислого газа и воды при комнатной температуре в присутствии электрокатализатора из наночастиц меди и палладия, нанесённых на диоксид титана (рис. 5) [35].

2.1.2. Салициловая кислота. Важным процессом использования CO₂ в качестве химического реагента является производство салициловой кислоты по реакции Кольбе — Шмитта (12):



На этом производстве ежегодно перерабатывается 0,025 млн тонн CO₂ [22], что заметно ниже объёмов его использования в синтезе мочевины или полиуретанов.

2.1.3. Метанол. Метанол относится к крупнотоннажным продуктам химической промышленности, используемым для получения большей части полимеров и ряда органических веществ. Мировой объём его производства ~ 150 млн тонн в год. В настоящее время метанол преимущественно производится по каталитическим технологиям из природного газа и продуктов газификации угля. Гидрирование CO₂ по реакции (14):



в присутствии катализаторов — другой путь синтеза метанола, представляющий собой один из наиболее перспективных химических процессов утилизации углекислого газа [4, 25, 36].

Активность в реакции гидрирования CO₂ проявляют катализаторы на основе Cu, Au, Ag, Pd и Pt, а также оксидные материалы In₂O₃–ZrO₂, ZnO–ZrO₂ [36, 37]. Обычно в данном процессе конверсия углекислого газа составляет ~ 20 %, а выход метанола — около 10 %. В случае многокомпонентных каталитических систем считается [38], что в реакции участвуют два активных центра: адсорбция и диссоциация водорода происходят на Cu-центрах, а адсорбция CO₂ в виде бикарбоната — на ZrO₂ (рис. 6). Путём спилловера (от англ. spillover — перелив) атомарный водород переходит с поверхности Cu на поверхность ZrO₂, где происходит гидрирование адсорбированных углерод- и кислородсодержащих частиц до метанола, который затем десорбируется с поверхности. Добавка в состав катализатора цинка улучшает дисперсность меди и обеспечивает дополнительные центры адсорбции для CO₂. Благодаря оптимизации условий приготовления катализатора CuO–ZnO–Al₂O₃/γ–Al₂O₃ и реакции достигнуты следующие показатели процесса при температуре 220 °C и давлении 2,8 МПа: выход метанола — 12,8 %, конверсия CO₂ — 20,3 %, селективность по метанолу — 63,2 % [36].

Отмечена перспективность использования катализаторов на основе допированных азотом углеродных на-

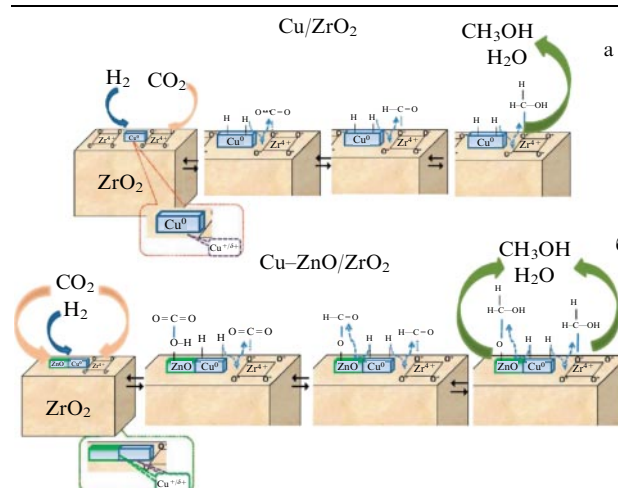


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Схема реакции получения метанола из CO₂ в присутствии катализаторов Cu/ZrO₂ (а) или Cu–ZnO/ZrO₂ (б) [38].

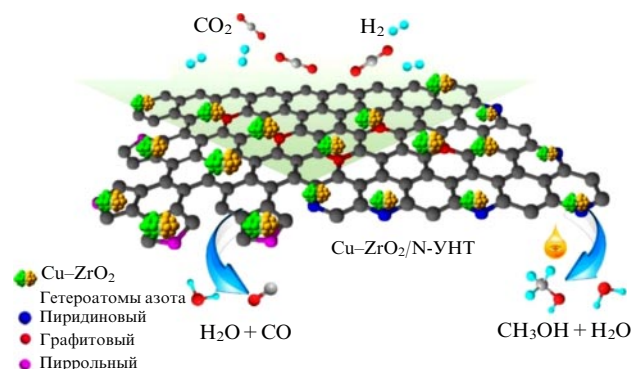


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Схема получения метанола гидрированием CO_2 в присутствии катализатора $\text{Cu-ZrO}_2/\text{N-УНТ}$ [39].

нотрубок (N-УНТ) (рис. 7). Показано [39], что в случае $\text{Cu-ZrO}_2/\text{N-УНТ}$ присутствие пиридинового азота увеличивает дисперсность и восстанавливаемость активного компонента, а также обеспечивает сильную адсорбцию CO_2 , что приводит к увеличению выхода метанола.

Первая современная промышленная переработка CO_2 в метанол осуществляется с 2011 г. компанией Carbon Recycling International (CRI) в Исландии [4]. Мощность завода составляет 4000 т метанола в год. Объем вовлечения CO_2 в данный процесс оценивается в 6000 т в год. Необходимый для технологии водород производится электролизом воды с использованием недорогой и экологически чистой энергии гидротермальных источников. Другой интересный подход и технология переработки углекислого газа с использованием возобновляемых источников энергии Air to Fuels предложены компанией Canadian Carbon Engineering, которая предполагает производство углеродно-нейтрального жидкого топлива из атмосферного CO_2 и H_2 , полученного электролизом [40].

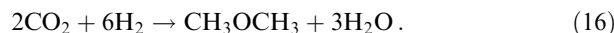
2.1.4. Муравьиная кислота. Муравьиная кислота находит широкое применение в сельском хозяйстве, текстильной промышленности и медицине. Перспективным направлением является её использование в топливных элементах. По своим свойствам это соединение подходит для хранения химической энергии в циклах запасаения возобновляемой энергии [41]. Муравьиную кислоту можно получать каталитическим гидрированием CO_2 по реакции



Для прямого каталитического восстановления CO_2 с получением муравьиной кислоты используются как гомогенные системы — металлоорганические соединения, содержащие Rh, Ru и Ir, так и гетерогенные системы на основе Pt, Pd, Au. Показана эффективность катализаторов $\text{Pd/g-C}_3\text{N}_4$ [42–44], PdNi/CNT-GR [43] и $\text{Ru/Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ [45] в реакции (15). Установлено, что в присутствии $\text{Pd/g-C}_3\text{N}_4$ высокие показатели процесса достигаются за счёт развитой границы контакта металл–носитель и участия носителя в активации молекулы углекислого газа [42].

2.1.5. Диметиловый эфир. Диметиловый эфир (ДМЭ) — реагент химической промышленности и альтернативный

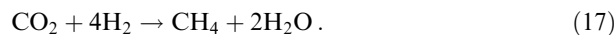
вид топлива, уже сейчас активно используемый в виде добавок к традиционному топливу. Синтез ДМЭ возможен из CO_2 и H_2 :



Процесс проходит через последовательные реакции гидрирования и дегидратации, что требует применения бифункциональных катализаторов, содержащих металлические (часто Cu) и кислотные центры.

Показано, что снижение размеров Cu-содержащих активных частиц — успешный подход для увеличения эффективности данного процесса [41, 46]. Однако для промышленного применения необходимо дальнейшее усовершенствование формулы и структуры катализаторов для достижения более высоких показателей процесса и устойчивости катализаторов к дезактивации. Например, при использовании катализаторов Cu-Fe/HZSM-5 , модифицированных Ce или La, конверсия CO_2 составляет 18 %, селективность по ДМЭ 52 % при температуре $T = 260^\circ\text{C}$, давлении $P = 3,0$ МПа, часовая объёмная скорость газа (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) — $1500 \text{ мл г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ [46]. Близкие показатели процесса достигнуты в присутствии катализатора $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM-5}$ [36]. В ходе 100-часового эксперимента при $T = 240^\circ\text{C}$ и $P = 2,8$ МПа наблюдалось снижение конверсии CO_2 от 26 до 21 %, селективности по ДМЭ — от 70 до 56 %, выхода ДМЭ — от 18 до 12 %.

2.1.6. Метан. Реакция метанирования CO_2 (процесс Сабатье) в последнее время вызывает интерес в связи с поисками путей утилизации CO_2 в сочетании с энергоэффективными решениями для хранения возобновляемой электроэнергии:



В данном случае предполагается, что сокращение антропогенных выбросов CO_2 будет происходить за счёт преобразования CO_2 , улавливаемого из стационарных и мобильных источников, а также H_2 , произведённого из возобновляемых источников энергии, в CH_4 [47, 48]. Конверсия CO_2 в CH_4 растёт с повышением температуры и уменьшением соотношения $\text{CO}_2:\text{H}_2$ в смеси реагентов [48]. Катализаторами для данного процесса служат нанесённые на различные оксидные матрицы переходные металлы Ni, Co, Ru, Rh [49–51]. Увеличение низкотемпературной активности, улучшение дисперсности и восстанавливаемости, а также устойчивости к спеканию наночастиц никеля — основные направления дальнейшего совершенствования катализаторов на основе Ni.

Эффективным подходом является введение второго металла (например, Fe, Co, Rh, Pt, Pd и Re). Благодаря образованию сплава Ni–M или сложной синергии между двумя смежными металлическими фазами могут быть получены новые высокоэффективные и недорогие катализаторы метанирования [47]. Исследование нанесённых на перовскитные системы никелевых катализаторов ($\text{Ni-La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Ni-SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$) показало, что структурные и функциональные свойства образцов зависят от их восстанавливаемости [49]. Для $\text{Ni-SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, характеризующегося низкой восстанавливаемостью, после активации наблюдается незначительное допирование наночастиц никеля железом, что

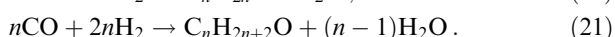
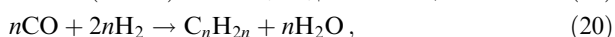
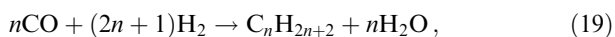
обеспечивает высокую активность образца. Напротив, высокая восстанавливаемость $\text{Ni}-\text{SrTi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к образованию сплава NiFe после активации и снижению каталитической активности. Высокие характеристики процесса достигнуты в присутствии катализатора $\text{Ni}-\text{Rh}/\text{LaAlO}_3$ благодаря сочетанию преимуществ трёхмерной пористой матрицы носителя, сильного взаимодействия металл–носитель и формированию высокодисперсных частиц сплава NiRh [50]. Разработан процесс [48], совмещающий концентрирование CO_2 из окружающего воздуха на сорбенте $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, последующую десорбцию CO_2 и превращение в метан с использованием промышленного никелевого катализатора НКМ-2В.

Фирмой Audi в 2013 г. запущен завод Power-to-Gas (PtG) в Верльте (север Германии) по производству синтетического природного газа из CO_2 и H_2 . Завод включает в себя установку электролиза мощностью 6 МВт на возобновляемых источниках энергии для производства водорода и установку метанирования. Масштаб утилизации углекислого газа пока невелик — 2800 т CO_2 ежегодно [52]. В рамках решения задач перехода к углеродно-нейтральной экономике необходимы дальнейшая оптимизация условий процесса и сокращение потребления энергии.

2.1.7. Синтез C_2-C_{11} -углеводородов. Использование CO_2 в синтезе C_2-C_4 -углеводородов — модифицированный процесс синтеза Фишера–Тропша — включает в себя реакцию, обратную реакции конверсии CO водяным паром,



и последующее гидрирование CO с образованием углеводородов:



Главным недостатком этого процесса являются низкий выход углеводородов (менее 60 %) и образование больших количеств метана.

Комбинирование указанного процесса с реакцией олигомеризации открывает возможность утилизации CO_2 и получения углеводородов бензиновой фракции, содержащей смесь изопарафинов, ароматических и нафтеновых углеводородов состава C_5-C_{11} [53]. Уникальность этого процесса состоит в том, что реакция гидрирования в присутствии многофункционального катализатора $\text{Na}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ /цеолит происходит в три этапа (рис. 8): 1) получение CO по реакции, обратной реакции водяного сдвига (ОРВС), на центрах Fe_3O_4 ; 2) гидрирование CO до олефинов по реакции синтеза Фишера–Тропша (СФТ) на центрах Fe_5C_2 ; 3) образование C_5-C_{11} -углеводородов в результате реакций олигомеризации, изомеризации и ароматизации олефинов на кислотных центрах цеолита. Селективность образования углеводородов составляет 78 % при конверсии CO_2 22 % [53].

Разработаны композитные катализаторы $\text{CuZnZr@Zn}-\text{SAPO-34}$ [54], $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2/\text{SAPO-5}$ [55], $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{MnO}/\text{SAPO-18}$ [56], сочетающие функцию гидрирования CO_2 с образованием метанола и конверсию метанола в лёгкие олефины (этилен, пропилен, бутилен) (рис. 9).

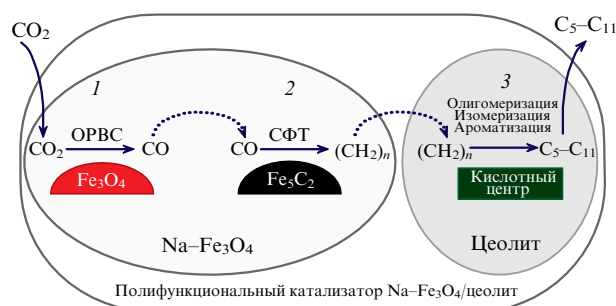


Рис. 8. (В цвете онлайн.) Схема получения C_5-C_{11} -углеводородов из CO_2 [53].

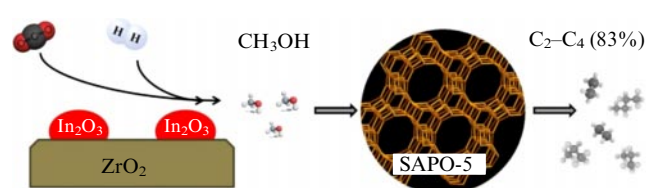
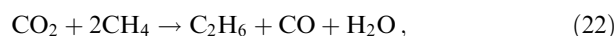


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Высокоselectивная конверсия CO_2 в низшие углеводороды (C_2-C_4) в присутствии бифункциональных катализаторов $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2/\text{SAPO-5}$ [55].

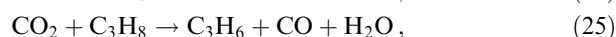
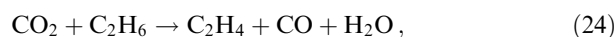
Низкий выход побочных продуктов реакции — алканов — является основным преимуществом этого процесса над процессом Фишера–Тропша. Высокая селективность по олефинам (72 %) была достигнута в присутствии катализатора $\text{CuZnZr@Zn}-\text{SAPO-34}$ при соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, объёмной скорости 6000 ч^{-1} , температуре 400°C и давлении 2 МПа [54]. Это обеспечивается благодаря структуре катализатора ядро–оболочка и оптимальным кислотно-основным свойствам $\text{Zn}-\text{SAPO-34}$. Отмечена положительная роль Zr в составе катализаторов, заключающаяся в улучшении термостабильности материала и увеличении концентрации кислородных вакансий — центров стабилизации ключевых промежуточных продуктов реакции [57].

Другим подходом химической переработки CO_2 является его использование в качестве мягкого окислителя [58–61]. В окислительной конденсации метана с образованием этана и этилена:



В присутствии катализатора ($\text{MnO}-\text{SrCO}_3$, $\text{ZnO}-\text{CeO}_2$ или $\text{CaO}-\text{CeO}_2$) конверсия CO_2 составляет 5–7 %, выход C_2 -углеводородов — до 5–7 % [58, 59].

Реакцию окислительного дегидрирования лёгких алканов с участием CO_2 :



осуществляют при $T = 650-700^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов различного состава ($\text{Pd}/\text{CeZrAlO}_x$, CoMo/CeO_2 , GaNi/SiO_2) [60]. Выход целевых продуктов (этилен, пропилен) достигает 70 %. Использование фотокаталитических систем позволяет применять возобновляемый источник энергии и проводить процесс в мягких условиях (рис. 10) [61].

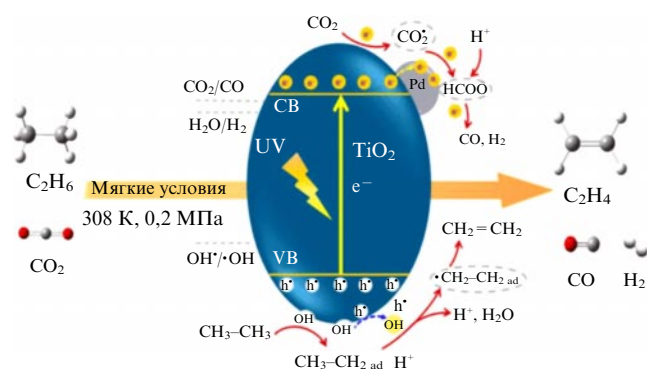


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Механизм фотокаталитического окислительного дегидрирования этана с использованием CO_2 в качестве окислителя в присутствии катализатора Pd/TiO_2 [61].

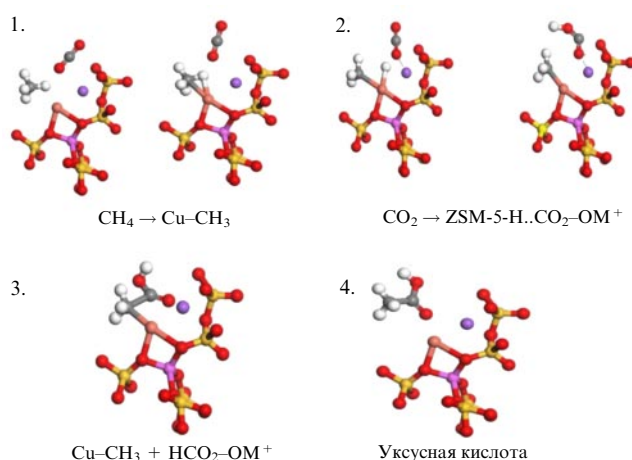
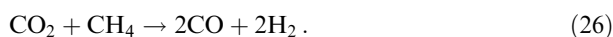


Рис. 11. (В цвете онлайн.) Механизм реакции образования уксусной кислоты из метана и CO_2 [62].

2.1.8. Уксусная кислота. Показана возможность получения уксусной кислоты из диоксида углерода и метана в присутствии катализатора $\text{Cu}/M\text{-ZSM-5}$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$) [62]. Механизм совместного превращения CO_2 и CH_4 в уксусную кислоту предполагает наличие активных центров двух типов: металлических наночастиц Cu для активации метана и M -содержащих центров в катионообменных позициях цеолитной матрицы для активации диоксида углерода (рис. 11). На первой стадии активация CH_4 приводит к образованию метильных фрагментов ($-\text{Cu}-\text{CH}_3$), а активация CO_2 — карбонатных частиц. Далее в результате взаимодействия между адсорбированными на поверхности катализатора интермедиатами образуются ацетатные фрагменты ($-\text{Cu}-\text{OOCCH}_3$) и затем уксусная кислота.

2.1.9. Синтез-газ. Углекислотная конверсия метана (УКМ) позволяет утилизировать два парниковых газа и получать в качестве продукта синтез-газ, пригодный по своей стехиометрии (1:1) для дальнейшего превращения в синтетическое топливо по реакции Фишера – Тропша [63]

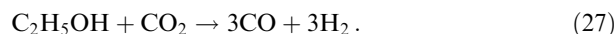


Как и в процессе метанирования, в реакции (26) высокую активность проявляют никелевые катализаторы [64, 65]. Показано, что эффективными подходами к улучшению

устойчивости никелевых систем к дезактивации в процессах риформинга являются использование твёрдых растворов в качестве предшественников катализаторов [66–68], введение промотирующих добавок [69–73], модифицирование носителя [74–77] или усовершенствование метода приготовления катализатора [78–80]. Установлено [66], что в присутствии катализатора $\text{LaNi}_{0.2}\text{Re}_x\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3+\delta}-\text{La}_3\text{ReO}_8$ при $T = 800^\circ\text{C}$ конверсия реагентов составляет более 90 %. Катализатор не зауглероживается в течение длительного времени (70 ч), что, по мнению авторов [66], связано с образованием частиц сплава $\text{Ni}-\text{Re}$ и реализацией сильного взаимодействия металл–носитель.

Компанией Linde в сотрудничестве с концерном BASF разработана технология DRYREFTM SMR с целью повышения энергетической и экономической эффективности парового риформинга и утилизации углекислого газа [81]. Согласно предложенной схеме CO_2 добавляется в реакционную смесь, содержащую природный газ и воду. В результате уменьшается углеродный след производства синтез-газа, снижается расход пара, получается синтез-газ с более низким молярным соотношением H_2/CO по сравнению с показателями для парового риформинга метана.

Углекислотная конверсия этанола позволяет получить из возобновляемого сырья (CO_2 , этанол) синтез-газ:



По сравнению с УКМ процесс проводится при умеренных температурах и позволяет с высокой эффективностью утилизировать CO_2 . В присутствии катализатора $\text{Cu}-\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ полная конверсия этанола и CO_2 достигнута при температуре 550°C , на выходе получена смесь с составом 49 % H_2 , 41 % CO и 10 % CH_4 [82].

2.2. Синтез высокомолекулярных органических веществ и полимерных материалов

2.2.1. Ароматические углеводороды. Одностадийный синтез ароматических углеводородов из CO_2 и H_2 происходит на бифункциональных катализаторах $\text{ZnZrO}/\text{HZSM-5}$ с высокой селективностью по ароматическим углеводородам (~ 70 %) при конверсии CO_2 до 14 % [83, 84]. Как показано на рис. 12, в результате каталитического гидрирования CO_2 на ZnZrO -компоненте катализатора образуется метанол, который пре-

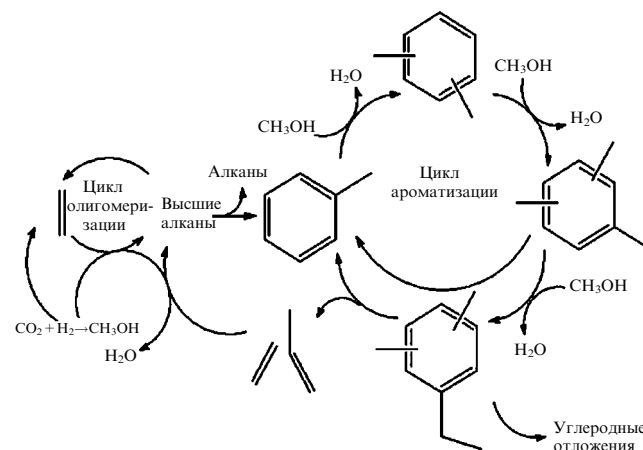


Рис. 12. Механизм реакции ароматизации CO_2 в присутствии бифункционального катализатора $\text{ZnO}/\text{ZrO}_2-\text{HZSM-5}$ [84].

терпевает цепочку превращений в высшие алкены на цеолитной составляющей катализатора — ZSM-5. Высшие алкены участвуют в дальнейших реакциях ароматизации и метилирования (ароматический цикл), образуя различные ароматические соединения и низшие алкены, которые, взаимодействуя с метанолом, включаются в олефиновый цикл. Отмечены стабильность работы катализатора в течение 100 ч и его устойчивость к зауглероживанию, что, по мнению авторов, обусловлено положительным влиянием образующейся в процессе воды.

2.2.2. Окислительное дегидрирование. Перспективным будет процесс с использованием CO_2 для окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов с получением стирола и его гомологов [58]:



2.2.3. Синтез полимеров. Важной стратегией использования CO_2 является синтез полимеров [85–87]. Для синтеза полиуретанов в качестве исходных веществ обычно используются полиолы и бис-изоцианаты [30]. В традиционном процессе Байера полиол представляет собой простой полиэфир, полученный из эпоксидов, таких как оксид пропилена, сырьём для производства последнего служит ископаемое топливо (рис. 13). В альтернативном процессе в качестве полиола выступает поликарбонат-полиол, в котором часть пропиленоксида заменена углеродом углекислого газа. Мощность завода, запущенного в 2016 г. компанией Covestro в Dormagene (Германия), составляет 5000 т полиэфиркарбонатного полиола.

С участием CO_2 в качестве реагента успешно синтезированы полипропиленкарбонат, поли(1,2-глицеринкарбонат) и полиуретан. Прямой сополимеризацией CO_2 с разными эпоксидами (оксид этилена, оксид пропилена, циклогексен оксид или изобутиленоксид) создаются алифатические поликарбонаты и поликарбонаты эфиров, и

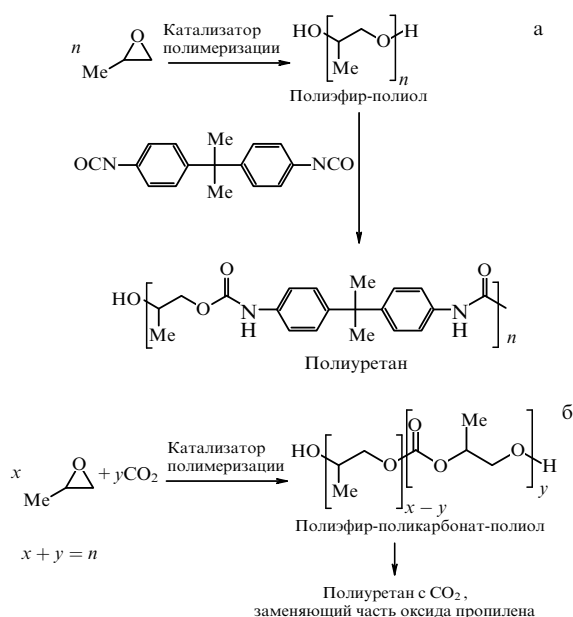


Рис. 13. Схема синтеза полиуретана по традиционной технологии (а) и альтернативной технологии с утилизацией CO_2 (б) [30].

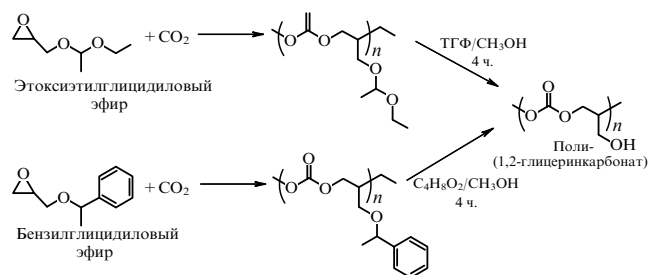


Рис. 14. Схема реакции получения поли(1,2-глицеринкарбоната) с использованием в качестве реагента CO_2 [86].

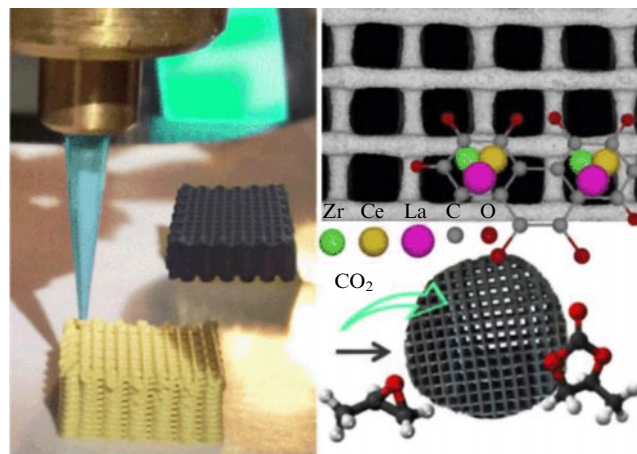


Рис. 15. (В цвете онлайн.) Утилизация CO_2 путём производства пропиленкарбоната в присутствии нанокатализатора CeZrLa/графен, полученного с помощью 3D-принтера [88].

эти реакции являются эффективным способом производства широкого ряда биоразлагаемых материалов [30]. Выявлен оптимальный способ получения поли(1,2-глицеринкарбоната) на основе глицерина и CO_2 [86], который заключается в сополимеризации этоксиглицидилового или бензилглицидилового эфира с CO_2 и последующем удалении соответствующих защитных групп посредством гидрирования (рис. 14).

В работе [87] осуществлён синтез пятичленного циклокарбоната путём взаимодействия CO_2 с 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром в присутствии катализатора на основе полистирольной смолы. При 100%-ной конверсии диглицидилового эфира 1,4-бутандиола селективность по циклокарбонату составляла 98,5 %. Последующая цепочка синтезов позволила авторам получить новый аминоспирт и полиуретан с улучшенными механическими, термическими свойствами и стойкостью к растворителям.

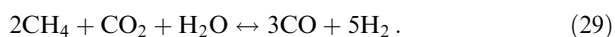
В рамках реализации принципов "зелёной химии" с помощью трёхмерной (3D) печати разработан эффективный гетерогенный катализатор для получения пропиленкарбоната из оксида пропилена и CO_2 (рис. 15) [88]. Синтез в присутствии структурированного нанесённого на оксид графена CeLaZr-катализатора представляет альтернативу традиционным многостадийным методам синтеза, включающим использование гомогенных катализаторов и токсичных растворителей.

Ввиду больших объёмов производства полимеров в целом, а также особенно растущей потребности получения биоразлагаемых материалов развитие данной техно-

логии утилизации CO_2 представляет собой важнейшее направление производства полимеров широкого назначения. По данным [2] к 2050 г. объём переработки углекислого газа в полимерные продукты составит 10–50 млн тонн в год.

2.3. Пароуглекислотная конверсия метана

Пароуглекислотный риформинг метана (29) — уникальный экологически безопасный процесс, позволяющий одновременно утилизировать три парниковых газа (углекислый газ, метан, пары воды):



Сравнительный термодинамический анализ трёх процессов риформинга показал (рис. 16), что увеличение температуры реакции приводит к росту конверсии исходных реагентов и увеличению выхода целевых продуктов: водорода и монооксида углерода. В отличие от чисто парового риформинга метана, пароуглекислотный риформинг обеспечивает получение водород-содержащего газа с утилизацией всех компонентов, а эмиссия CO_2 полностью исключается. При варьировании мольного соотношения $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ осуществляется гибкое регулирование значений H_2/CO в широких пределах (1–3). Направленным изменением соотношения О/С можно оптимизировать параметры процесса, обеспечив

заданную полноту конверсии реагентов и избежав образования побочных продуктов реакции [89–91]. Присутствие в реакционной смеси паров воды расширяет область устойчивости системы к образованию углеродистых отложений (рис. 16).

В Иране осуществляется производство метанола 3030 т сут^{-1} на основе процесса пароуглекислотной конверсии природного газа мощностью $86000 \text{ нм}^3 \text{ ч}^{-1}$ [92]. В Японии запущена установка по производству синтетических жидких углеводородов мощностью 7 баррелей в сутки на основе пароуглекислотной конверсии метана и испытания катализатора и процесса JNOC (Japan National Oil Corporation) [93]. Катализатор представляет собой кольца с внешним диаметром 16 мм, внутренним диаметром 8 мм и высотой 16 мм. Процесс ведут при температуре 890°C , давлении 2 МПа и объёмной скорости 3000 ч^{-1} . Получаемый синтез-газ сбалансирован по соотношению H_2/CO для синтеза Фишера–Тропша, а также для производства метанола и диметилового эфира. Данная технология рассматривается как эффективная при использовании на небольших месторождениях природного газа с высоким содержанием CO_2 , а также при переработке отходящих газов, содержащих высокую концентрацию CO_2 , на заводах по переработке газа и производству сжиженного природного газа. Разработан катализатор процесса пароуглекислотной конверсии [94] на основе благородных металлов, нанесённых на MgO.

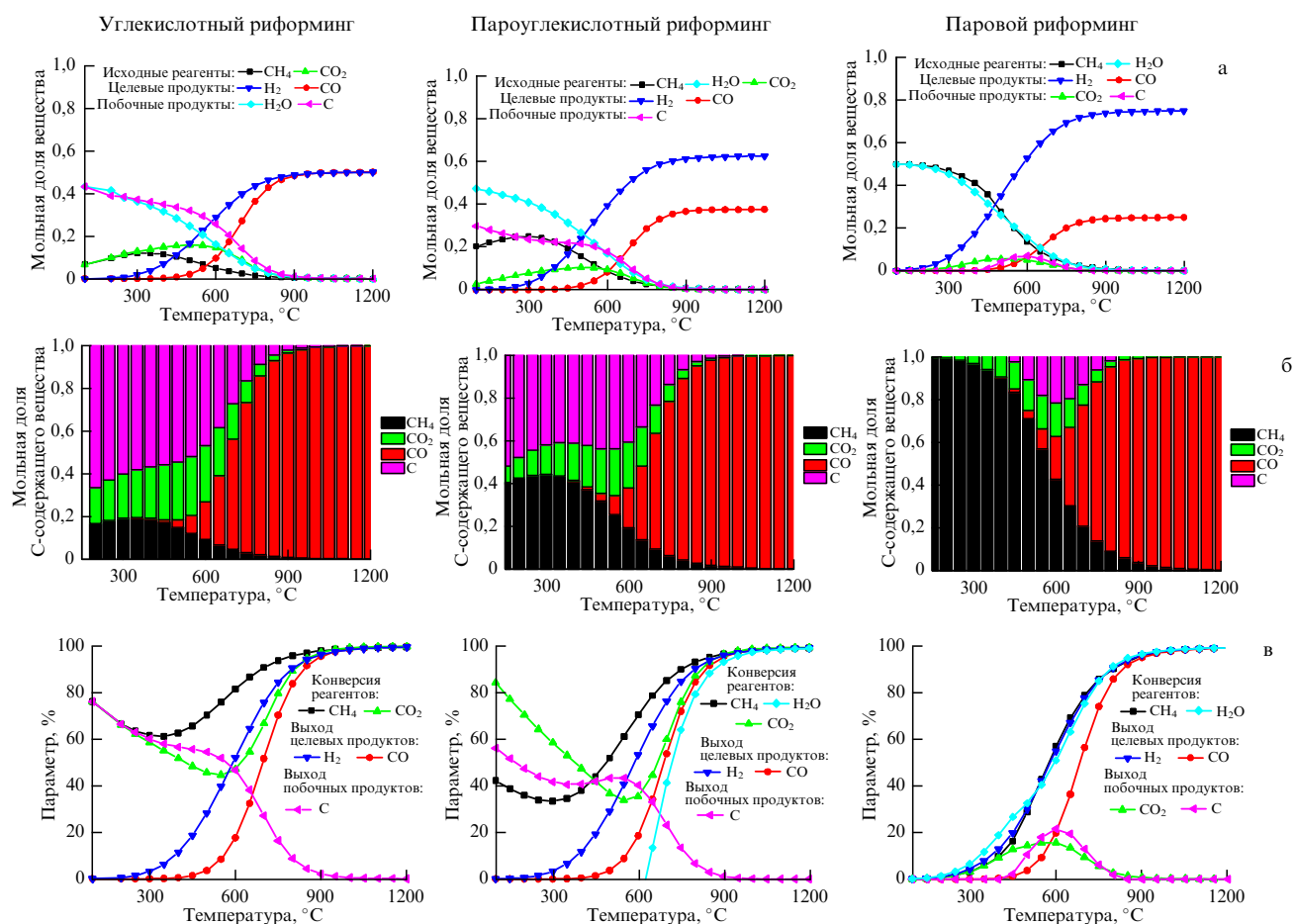


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Термодинамический анализ реакций углекислотного ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$), пароуглекислотного ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0,5:0,5$) и парового ($\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) риформинга метана: мольная доля веществ (а), мольная доля С-содержащих веществ (б) и параметры процесса (в). Равновесные составы определялись по программе IVTANTHERMO минимизацией свободной энергии Гиббса.

Таблица 4. Химический состав, текстурные и структурные характеристики предшественников никелевых катализаторов пароуглекислотного риформинга метана

Образец	Химический состав, мас. %				Текстурные характеристики*			Фазовый состав (ОКР**/параметр ячейки, нм)	
	Ce	La	Mg	Ni	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	V_{Σ} , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{пор}}$, нм	До активации	После активации
Носитель CeO_2	82,6	—	—	—	74	0,16	8,5	CeO_2 (11,0/0,5412)	
$\text{Ce}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,8}$	72,1	—	—	11,0	105	0,23	8,8	CeO_2 (5,5/0,5412)	CeO_2 (25,0/0,5419) Ni (15,0)
$(\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,7}$	57,8	14,7	—	9,8	100	0,31	12,3	CeO_2^{***} (6,0/0,5468)	
$(\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,6}$	37,5	36,9	—	9,4	50	0,18	15,6	CeO_2^{***} (4,0/0,5553)	CeO_2 (22,0/0,5600) Ni (12,0)
$(\text{Ce}_{0,2}\text{La}_{0,8})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,4}$	17,6	58,8	—	9,2	35	0,15	18,1	CeO_2^{***} (4,0/0,5661)	
$\text{La}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,4}$	—	74,2	—	10,0	25	0,10	17,1	$\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$	
$(\text{Ce}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,6}$	69,2	—	3,5	9,9	93	0,25	10,8	CeO_2^{***} (5,5/0,5408), MgO–NiO (4,0/0,4182)	
$(\text{Ce}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,4}$	57,4	—	9,0	9,2	36	0,15	17,0	CeO_2^{***} (3,5/0,5410), MgO–NiO (3,6/0,4204)	CeO_2 (19,0/0,5413) MgO (13,0/4,215) Ni (13,0)
$(\text{Ce}_{0,2}\text{Mg}_{0,8})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,2}$	36,3	—	21,2	9,7	23	0,10	17,7	CeO_2^{***} (5,5/0,5414), MgO–NiO (8,5/0,4212)	
$\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{1,5}$	—	—	54,1	10,2	23	0,12	20,3	MgO–NiO (18,0/0,4222)	

* $S_{\text{ВЕТ}}$ — удельная поверхность, рассчитанная по методу Браунера – Эмметта – Теллера (Brunauer – Emmett – Teller, BET), V_{Σ} — общий объём пор, $D_{\text{пор}}$ — средний диаметр пор.

** ОКР — область когерентного рассеяния.

*** Дифракционная картина фазы, подобной CeO_2 .

Никельсодержащие катализаторы благодаря своей доступности, низкой стоимости и высокой производительности, в отличие от дорогих катализаторов на основе благородных металлов, представляются целесообразными для применения в процессах риформинга углеводородного сырья [95–97]. Однако в условиях каталитического процесса под воздействием реакционной среды возможна дезактивация никель-содержащих катализаторов из-за образования углеродистых отложений, спекания и фазовых превращений. Стабилизация высокодисперсных частиц никеля подбором матрицы носителя позволяет повысить их устойчивость к зауглероживанию [98–101]. В качестве носителей особый интерес представляют Се-содержащие оксидные системы, отличающиеся устойчивостью кубической структуры типа флюорита при варьировании их химического состава, обладающие уникальными окислительно-восстановительными свойствами, высокой кислородной ёмкостью и подвижностью кислорода кристаллической решётки [102–104].

Для реализации сильного взаимодействия металл–носитель, формирования наночастиц активного компонента и развитой межфазной металл-оксидной поверхности хорошо зарекомендовал себя подход, в основе которого лежит образование *in situ* каталитически активных частиц путём активации сложных оксидов в восстановительной или реакционной среде [67, 68, 105, 106]. В качестве предшественников выступают соединения, в которых катионы активного компонента и катионы носителя образуют совместную фазу, например, слоистые двойные гидроксиды $[\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{y/2} \times m\text{H}_2\text{O}$ [107, 108], оксиды со структурой флюорита $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$

[67, 109], перовскита LaNiO_3 [70, 106, 110], шпинели $(\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{Al}_2\text{O}_4$ [111].

Направленная термическая активация сложных оксидов/гидроксидов приводит к разрушению структуры, зарождению, росту и формированию стабилизированных на оксидной поверхности носителя металлических наночастиц и кластеров. В соответствии с данным подходом в качестве предшественников катализаторов были использованы сложные оксиды $(\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x)_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y$ ($M = \text{La}, \text{Mg}; x = 0, 0,2, 0,5, 0,8, 1; 1,0 \leq y \leq 1,8$), полученные методом сложноэфирных полимерных предшественников (табл. 4). Исследование генезиса, текстурных и структурных свойств $(\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x)_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y$ показало [105], что после прокаливания при $T = 500^\circ\text{C}$ в окислительной среде $(\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x)_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y$ являются мезопористыми материалами, представляющими собой твёрдые растворы замещения с кубической структурой типа флюорита с нанесёнными частицами Ni-содержащей фазы. Оксиды характеризуются высокой дефектностью структуры и размером кристаллитов менее 4 нм. В случае $M = \text{La}$ катионы Ni преимущественно стабилизированы в составе Ce–La–Ni–O-твёрдого раствора, а для $M = \text{Mg}$ — в составе высокодисперсных частиц твёрдого раствора NiO–MgO. После термической обработки при $T = 800^\circ\text{C}$ в окислительной среде наблюдается двухфазная система, включающая в себя CeO_2 и твёрдый раствор NiO–MgO, а в восстановительной среде формируются высокодисперсные частицы NiO размером 5–10 нм (рис. 17). Металлические частицы являются дефектными, имеют поликристаллическую структуру и легко реокисляются на воздухе с образованием структур типа "core@shell" Ni@NiO [105].

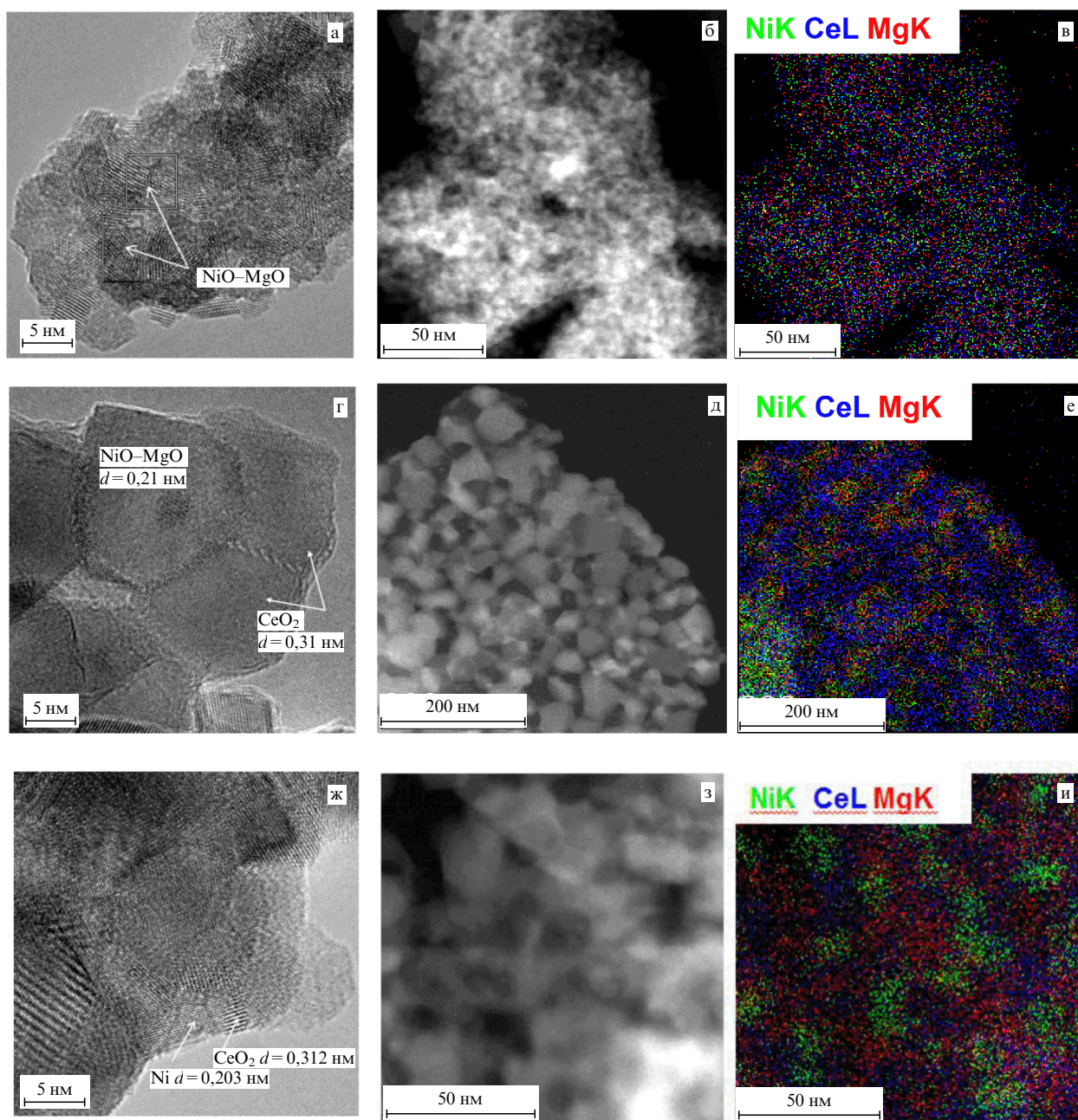


Рис. 17. (В цвете онлайн.) Снимки участков материала $(\text{Ce}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,4}$ после обработки на воздухе при $T = 500^\circ\text{C}$ (а–в), на воздухе при $T = 800^\circ\text{C}$ (г–е) и в восстановительной среде при $T = 800^\circ\text{C}$ (ж–и), выполненные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (а, г, ж), темнопольной сканирующей ПЭМ с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (б, д, з). Картирование методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy, EDX), показывающее распределение элементов после обработок в окислительной среде при $T = 500^\circ\text{C}$ (в), окислительной среде при $T = 800^\circ\text{C}$ (е) и восстановительной среде при $T = 800^\circ\text{C}$ (и) [105].

Наличие высокой удельной поверхности полученных образцов, высокой концентрации кислородных вакансий и высокодисперсного состояния нанесённых на поверхность оксидной матрицы частиц NiO обеспечило уникальные функциональные свойства разработанных материалов в катализе [67, 68]. Определено (табл. 5), что для реализации эффективного пароуглекислотного риформинга метана и устойчивости к зауглероживанию необходимо использование: 1) метода сложноэфирных полимерных предшественников; 2) активации в восстановительной среде; 3) Ce–Mg–O-содержащей оксидной матрицы.

Нами разработан устойчивый к зауглероживанию катализатор оптимального состава $(\text{Ce}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{1,4}$, обеспечивающий стабильные показатели процесса пароуглекислотной конверсии метана — выход целевых продуктов более 90 % при конверсии реагентов не менее 85 % при $T = 800^\circ\text{C}$ (рис. 18), что близко к равновесным значениям. Полученные результаты сравнимы с описанными в литературе [112] или превосходят их, что указывает на перспективность использования разработанных катализаторов для эффективной конверсии углекислого газа в ценные химические продукты.

Таблица 5. Показатели процесса парокислотной конверсии метана при $T = 750^\circ\text{C}$ в присутствии Ni-катализаторов: оптимизация состава, метода приготовления и активации катализатора

Образец*	Условия обработки	Конверсия CH_4 , %	Конверсия CO_2 , %	Выход H_2 , %	Выход CO , %	H_2/CO	Содержание углеродистых отложений, мас. %
Ni/CeO ₂ (П)	H_2 800 °C	68	80	64	69	1,2	21,6
Ce _{0,8} Ni _{0,2} O _{1,8} (С)		61	63	66	66	1,4	2,7
Ni/Ce _{0,5} La _{0,5} O _{1,75} (П)		76	82	80	76	1,4	26,7
(Ce _{0,5} La _{0,5}) _{0,8} Ni _{0,2} O _{1,6} (С)		74	83	61	69	1,1	8,0
Ni/Ce _{0,5} Mg _{0,5} O _{1,5} (П)		82	69	91	82	1,6	1,9
(Ce _{0,5} Mg _{0,5}) _{0,8} Ni _{0,2} O _{1,4} (С)	O_2 800 °C	92	83	93	91	1,5	0,9
		59	50	70	57	1,6	Нет данных
	Ar 800 °C	39	45	46	47	14	Нет данных

*П — метод пропитки по влагеёмкости, С — метод сложноэфирных полимерных предшественников.

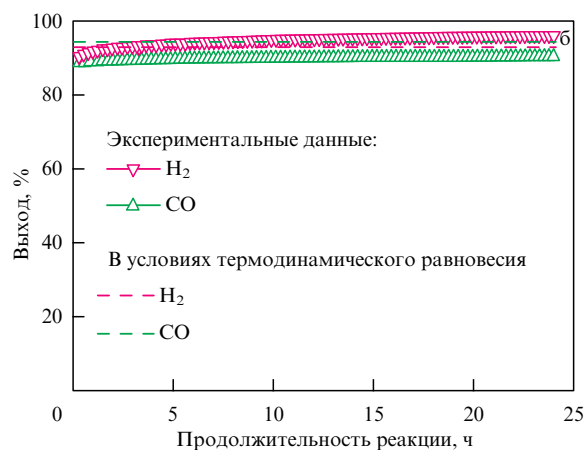
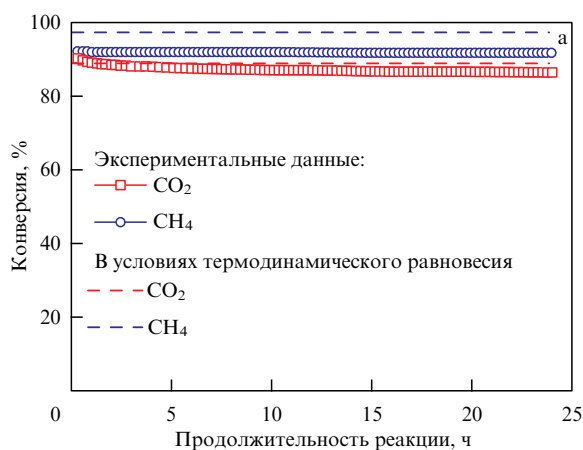


Рис. 18. (В цвете онлайн.) Конверсия углекислого газа и метана (а), выход водорода и CO (б) в парокислотной конверсии метана при температуре 800 °C в присутствии катализатора (Ce_{0,8}Mg_{0,2})_{0,8}Ni_{0,2}O_{1,6}.

3. Заключение

В настоящее время мы сталкиваемся со сценарием, согласно которому последствия глобального потепления быстро усиливаются, а поиск решений выходит за рамки простой технологической задачи. Требуется более интегрированные решения, которые соединяют различные области и, таким образом, вызывают изменение модели жизни, что позволяет гарантировать будущее планеты и устойчивое развитие общества.

Эти новые подходы привели, например, к тому, что один из основных парниковых газов CO₂ больше не рассматривается в качестве отходов, а служит сырьём, из которого можно получить значительный набор продуктов с добавленной стоимостью. Последнее объясняет возобновившийся интерес к реакциям превращения CO₂, до сих пор использовавшимся в промышленных процессах только для переработки его относительно небольших количеств. В настоящее время нет крупномасштабного производства, которое позволяло бы проводить промышленные процессы без выбросов CO₂, в связи с тем что экономическая рентабельность реакций переработки CO₂ в большинстве случаев во многом зависит и от устойчивых поставок H₂.

Для сдерживания глобального потепления и климатических изменений в соответствии с национальной стратегией перехода на углеродно-нейтральную экономику актуальными являются разработка и усовершенствование сорбционных и каталитических технологий утилизации CO₂. Это позволит не только уменьшить эмиссию CO₂, но и снизить зависимость общества от невозобновляемых ископаемых видов топлива.

Использование диоксида углерода в качестве строительного блока для синтеза химических веществ — основа устойчивого развития химической отрасли и эффективный подход к минимизации углеродного следа. CO₂ — нетоксичный, дешёвый, доступный, возобновляемый реагент, но его активация требует значительных затрат энергии ввиду высокой устойчивости молекулы. Решением проблемы является разработка катализаторов, способных эффективно и селективно активировать молекулу CO₂. Химические методы утилизации CO₂ включают в себя эндотермические реакции синтеза низкомолекулярных соединений (HCOOH, CO, H₂CO, CH₃OH, CH₄) и экзотермические реакции получения широко востребованных на рынке высокомолекулярных органических веществ (карбаматы RR'NCOOR'', карбонаты

(RO)₂CO, карбоксилаты RCOOH), которые, с другой стороны, могут выступать в качестве молекул-энергоносителей в циклах запасаания возобновляемой энергии.

Химические реакции и гетерогенные катализаторы, используемые для конверсии CO₂ в ценные химические вещества, такие как карбамид, метанол, полиуретаны, CO, CH₄, C₂H₄, обсуждались в настоящей статье. Молекула CO₂ по термодинамическим свойствам очень стабильна, её активация требует много энергии, а само производство этой энергии иногда идёт с выделением CO₂. Поэтому для достижения суммарного эффекта сокращения выбросов CO₂ необходима разработка новых эффективных катализаторов конверсии CO₂. Каталитическая конверсия CO₂ может происходить в газовой или жидкой фазе, в электрохимических ячейках. Поскольку растворимость CO₂ довольно низка в водном растворе, конверсия CO₂ в жидкой фазе обычно оказывается низкопроизводительной. В данном кратком обзоре мы в основном рассмотрели процессы в газовой фазе, в которых участвовали катализаторы: оксиды металлов, нанесённые металлы, карбиды, углеродные материалы.

Применение гомогенных катализаторов в производстве муравьиной кислоты пока ограничено из-за низкой растворимости CO₂, и разработка активного гетерогенного катализатора для этого процесса имеет очень хорошую перспективу.

Процессы, использующие тепло и свет в качестве источников энергии, несомненно, будут востребованы, чтобы свести к минимуму общее потребление энергии. Электрохимическая конверсия CO₂ с применением катализаторов пока находится на начальной стадии и имеет значительный потенциал для дальнейшей оптимизации.

Пароуглекислотный риформинг метана — экологически безопасный процесс, позволяющий одновременно утилизировать три парниковых газа (углекислый газ, метан, пары воды) и получать синтез-газ оптимального состава. Нами разработаны способы конструирования каталитических систем для пароуглекислотной конверсии метана, включающие формирование *in situ* каталитически активных частиц.

Развитие технологий каталитической конверсии CO₂ в ценные химические продукты и постепенное освоение промышленностью производства десятка продуктов с добавленной стоимостью вносит высокотехнологический вклад в снижение его эмиссии. В настоящее время этот вклад, ещё весьма скромный, составляет около 1 % глобальной эмиссии, однако перспективы весьма привлекательны. По нашему мнению, в будущем одним из направлений каталитических технологий надо рассматривать постепенную переработку CO₂, ранее отложенную на этапе улавливания и хранения (CCS). Это будет новый дополнительный этап стратегии снижения содержания диоксида углерода в атмосфере (CUS).

Благодарности. Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований и Государственному фонду естественных наук Китая за финансовую поддержку (проект № 20-53-53018).

Список литературы

1. Арутюнов В С *Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики* (М.: Алгоритм, 2016)
2. Hepburn C et al. *Nature* **575** 87 (2019)

3. Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs F C *Energy Environ. Sci.* **3** 43 (2010)
4. Goeppert A et al. *Chem. Soc. Rev.* **43** 7995 (2014)
5. Erneuerbare-Energien-und-Klimaschutz.de, Specific Carbon Dioxide Emissions of Various Fuels, Specif. Carbon Dioxide Emiss. Var. Fuels. (2015) (accessed 15 May 2019), https://www.volker-quaschnig.de/datserv/CO2-spez/index_e.php
6. Макаров А А, Митрова Т А, Кулагин В А (Ред.) *Прогноз развития энергетики мира и России* (М.: ИНЭИ РАН, Московская школа управления СКОЛКОВО, 2019)
7. Хохлов А, Мельников Ю *Угольная генерация: новые вызовы и возможности* (М.: Центр энергетики МШУ СКОЛКОВО, 2019) Электронный ресурс (accessed 21 April 2021), https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEnC/Research/SKOLKOVO_EneC_Coal_generation_2019.01.01_Rus.pdf
8. Russell A T, in *Air Pollution and Cancer* (IARC Scientific Publication, No. 161, Eds K Straif, A Cohen, J Samet) (Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2013) p. 37
9. Engineering ToolBox. Combustion of Fuels — Carbon Dioxide Emission, Электронный ресурс (accessed 11 March 2021), https://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d_1085.html%0A;http://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d_1085.html
10. Гимани Г и др. *Энергетический бюллетень* (72) (2019)
11. Смирнов Б М *TBT* **57** 609 (2019); Smirnov B M *High Temp.* **57** 573 (2019)
12. Archer D *Global Warming. Understanding the Forecast* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2011)
13. Yang H et al. *J. Environ. Sci.* **20** 14 (2008)
14. Alper E, Orhan O Y *Petroleum* **3** 109 (2017)
15. *Энергоэффективная Россия* (McKinsey and Co., 2009)
16. Olajire A A *J. Petroleum Sci. Eng.* **109** 364 (2013)
17. Qin A et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 4523 (2019)
18. Zhang Y et al. *J. Mater. Chem. A* **7** 7962 (2019)
19. Sun Y et al. *J. Mater. Chem. A* **6** 23587 (2018)
20. Zhao H et al. *J. CO₂ Util.* **44** 101415 (2021)
21. Wang Q et al. *Energy Environ. Sci.* **4** 42 (2011)
22. Bazzanella A, Krämer D *Technologies for Sustainability and Climate Protection — Chemical Processes and Use of CO₂* (Frankfurt: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., 2019)
23. Heltzel J M *Chem. Commun.* **54** 6184 (2018)
24. Bobbink F D, Van Muyden A P, Dyson P J *Chem. Commun.* **55** 1360 (2019)
25. Ho H J, Iizuka A, Shibata E *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** 8941 (2019)
26. Sels B, Van de Voorde M *Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, 2017)
27. He M, Sun Y, Han B *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 9620 (2013)
28. de Falco M, Iaquaniello G, Centi G *CO₂: A Valuable Source of Carbon* (London: Springer, 2013)
29. Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A *Chem. Rev.* **114** 1709 (2014)
30. North M, Styring P *Faraday Discuss.* **183** 489 (2015)
31. Газохимический завод. Производство карбамида, Электронный ресурс (accessed 21 April 2021), <https://salavat-neftekhim.gazprom.ru/about/working/applying/>
32. «Акрон» запустил новый агрегат по производству карбамида, Электронный ресурс (accessed 21 April 2021), <https://53news.ru/novosti/44364-akron-zapustil-novyy-agregat-po-proizvodstvu-karbamida.html>
33. «Акрон» активизирует работы по проекту 'Карбамид 6+', Электронный ресурс (accessed 21 April 2021), <http://rccnews.ru/ru/news/fertilizers/104661/>
34. Jarvis S M, Samsatli S *Renew. Sustain. Energy Rev.* **85** 46 (2018)
35. Chen C et al. *Nat. Chem.* **12** 46 (2020)
36. Ren S et al. *Fuel* **239** 1125 (2019)
37. Dang S et al. *Catal. Today* **330** 61 (2019)
38. Arena F et al. *Appl. Catal. A Gen.* **350** 16 (2008)
39. Sun Y et al. *Catal. Today* **307** 212 (2018)
40. AIR TO FUELSTM PLANTS, Электронный ресурс (accessed 21 April 2021), <https://carbonengineering.com/our-technology>
41. Yan N, Philippot K *Curr. Opin. Chem. Eng.* **20** 86 (2018)
42. Park H *Chem. Commun.* **52** 14302 (2016)
43. Nguyen L T M et al. *RSC Adv.* **5** 105560 (2015)

44. Lee J H et al. *J. Mater. Chem. A* **2** 9490 (2014)
45. Mori K, Taga T, Yamashita H *ACS Catal.* **7** 3147 (2017)
46. Qin Z Z et al. *Catal. Commun.* **75** 78 (2016)
47. Tsiotsias A I et al. *Nanomaterials* **11** 28 (2021)
48. Veselovskaya J V, Parunin P D, Okunev A G *Catal. Today* **298** 177 (2017)
49. Thalinger R et al. *J. Catal.* **337** 26 (2016)
50. Arandiyani H et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 16352 (2018)
51. Голосман Е З, Ефремов В Н *Катализ в промышленности* (5) 36 (2012); Golosman E Z, Efremov, V N *Catal. Ind.* **4** 267 (2012)
52. Audi opens power-to-gas facility in Werlte/Emsland; e-gas from water, green electricity and CO₂, Электронный ресурс (accessed 11 March 2021), <https://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html>
53. Wei J et al. *Nat. Commun.* **8** 15174 (2017)
54. Chen J et al. *Fuel* **239** 44 (2019)
55. Wang J J. CO₂ Util. **27** 81 (2018)
56. Ateka A et al. *Fuel Process. Technol.* **181** 233 (2018)
57. Dang S et al. *J. Catal.* **364** 382 (2018)
58. Rahman S T et al. *Catalysts* **10** 1 (2020)
59. Cai X, Hu Y H *Energy Sci. Eng.* **7** 4 (2019)
60. Li G et al. *Green Chem.* **23** 689 (2021)
61. Zhang R et al. *ACS Catal.* **8** 9280 (2018)
62. Rabie A M, Betiha M A, Park S E *Appl. Catal. B Environ.* **215** 50 (2017)
63. Недолилко В В и др. *Журн. прикладной химии* **93** 763 (2020); Nedolivko V V et al. *Russ. J. Appl. Chem.* **93** 765 (2020)
64. Jang W J et al. *Catal. Today* **324** 15 (2019)
65. Крылов О В *Российский химический журн.* **44** (1) 19 (2000)
66. Zubenko D, Singh S, Rosen B A *Appl. Catal. B* **209** 711 (2017)
67. Матус Е В и др. *Кинетика и катализ* **60** 245 (2019); Matus E V et al. *Kinet. Catal.* **60** 221 (2019)
68. Матус Е В и др. *Кинетика и катализ* **60** 532 (2019); Matus E V et al. *Kinet. Catal.* **60** 496 (2019)
69. Matus E B *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 33352 (2020)
70. Ismagilov I Z et al. *Appl. Catal. A* **481** 104 (2014)
71. Керженцев М А и др. *Кинетика и катализ* **58** 614 (2017); Kerzhentsev M A et al. *Kinet. Catal.* **58** 601 (2017)
72. Lighthart D A J M, Pieterse J A Z, Hensen E J M *Appl. Catal. A* **405** 108 (2011)
73. Hou Z et al. *Appl. Surf. Sci.* **233** 58 (2004)
74. Исмагилов И З и др. *Кинетика и катализ* **56** 394 (2015); Ismagilov I Z et al. *Kinet. Catal.* **56** 397 (2015)
75. Матус Е В и др. *Кинетика и катализ* **58** 623 (2017); Matus E V et al. *Kinet. Catal.* **58** 610 (2017)
76. Ismagilov I Z et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 20992 (2014)
77. de Abreu A J, Lucrédio A F, Assaf E M *Fuel Process. Technol.* **102** 140 (2012)
78. Matus E V et al. *J. Nanoparticle Res.* **21** 11 (2019)
79. Ismagilov I Z *Eurasian Chem. J.* **19** 3 (2017)
80. Zhang L et al. *J. Mol. Catal. A* **297** 26 (2009)
81. Smaller carbon footprint. Higher process efficiency, Электронный ресурс (accessed 21 April 2021), <https://www.engineering.linde.com/dryref>
82. Chen Q et al. *J. Saudi Chem. Soc.* **23** 111 (2019)
83. Li Z et al. *Joule* **3** 570 (2019)
84. Zhang X et al. *J. CO₂ Util.* **29** 140 (2019)
85. Ye S et al. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2** 143 (2019)
86. Geschwind J, Frey H *Macromolecules* **46** 3280 (2013)
87. Li X et al. *J. CO₂ Util.* **26** 52 (2018)
88. Middelkoop V et al. *J. Clean. Prod.* **214** 606 (2019)
89. Matus et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1749** 012023 (2021)
90. Pashchenko D *Int. J. Energy Res.* **44** 438 (2020)
91. Singh S et al. *Int. J. Hydrogen Energy.* **43** 17230 (2018)
92. Rostrup-Nielsen J R, Sehested J, Noerskov J K *Adv. Catal.* **47** 65 (2002)
93. Yagi F et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **147** 127 (2004)
94. Yagi F et al. *Catal. Today* **104** (1) 2 (2005)
95. Усачев Н Я и др. *Российский химический журн.* **52** (4) 22 (2008)
96. De S et al. *Energy Environ. Sci.* **9** 3314 (2016)
97. Horn R, Schlögl R *Catal. Lett.* **145** 23 (2015)
98. Ismagilov Z R et al. *Catal. Today* **323** 166 (2019)
99. Aramouni N A K et al. *Energy Convers. Manag.* **150** 614 (2017)
100. Sehested J, Gelten J A P, Helveg S *Appl. Catal. A* **309** 237 (2006)
101. Bengaard H S et al. *J. Catal.* **209** 265 (2002)
102. Mullins D R *Surf. Sci. Rep.* **70** 42 (2015)
103. Rodriguez J A et al. *Chem. Soc. Rev.* **46** 1824 (2017)
104. Bruix A, Neyman K M *Catal. Lett.* **146** 2053 (2016)
105. Матус Е В и др. *Журн. структ. хим.* **61** 1143 (2020); Matus E V et al. *J. Struct. Chem.* **61** 1080 (2020)
106. Kim J H et al. *ACS Nano* **15** 81 (2021)
107. Li D et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 10959 (2014)
108. Hernández W Y et al. *Green Chem.* **19** 5269 (2017)
109. Fuentes R O et al. *RSC Adv.* **6** 64861 (2016)
110. Kwon O et al. *J. Phys. Energy* **2** 032001 (2020)
111. Mixture S T et al. *Catal. Sci. Technol.* **5** 4565 (2015)
112. Jabbour K J. *Energy Chem.* **48** 54 (2020)

Catalytic methods of converting carbon dioxide into useful products to reduce the impact of coal generation on global climate change

Z.R. Ismagilov (1,2,*), E.V. Matus (2,**), L. Li (3,***)

(1) Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Sovetskii 18, 650000 Kemerovo, Russian Federation

(2) Federal Research Center "G.K. Borekov Institute of Catalysis", Siberian Branch of the Russian Academy of Science, prosp. Akademika Lavrent'eva 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

(3) Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 27th South Taoyuan Road, Taiyuan, Shanxi, P.R. China

E-mail: (*) zinfer1@mail.ru, (**) matus@catalysis.ru, (***) lilei@sxicc.ac.cn

Coal generation is one of the main sources of carbon dioxide emissions and makes a significant contribution to global climate change. In general, to curb global warming and to transition to a carbon-neutral economy, it is urgent to develop and improve methods for capturing and utilizing carbon dioxide. The most promising processing methods are those of catalytic conversion of CO₂ into valuable chemical products. This article discusses methods of CO₂ utilization, including synthesis reactions of low-molecular compounds (HCOOH, CO, H₂CO, CH₃OH, CH₄) and reactions to obtain high-molecular organic substances (carbamates RR'NCOOR", carbonates (RO)₂CO, carboxylates RCOOH). The results of research on the creation of a number of effective nanosized catalysts for these processes are presented.

Keywords: coal generation, climate, carbon dioxide, CO₂ conversion, catalysis, chemical products

PACS numbers: 82.30.Vy, 92.30.Np, 92.70.Mn

Bibliography — 112 references

Received 23 May 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (11) 1214–1230 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (11) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2021.07.039084>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.07.039084>