

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА УГОЛЬНОЙ ГЕНЕРАЦИИ В ПОЛЕЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

Исмагилов Зинфер Ришатович

Директор «Институт углехимии
и химического материаловедения»
ФИЦ УУХ СО РАН

Пармон Валентин Николаевич

Научный руководитель Института
катализа СО РАН

РОЛЬ УГОЛЬНОЙ ГЕНЕРАЦИИ В СТРУКТУРЕ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ И ЭМИССИИ CO₂

В настоящее время мы сталкиваемся со сценарием, при котором последствия глобального потепления быстро усиливаются, а поиск решений выходит за рамки простой технологической задачи [1]. Требуются 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 сырьем, из которого можно получить значительный набор продуктов с добавленной стоимостью. Это объясняет возобновившийся интерес к реакциям превращения CO₂, которые до сих пор использовались в промышленных процессах только для переработки относительно небольших количеств этого соединения. В настоящее время нет крупномасштабного производства, которое могло бы работать без выбросов CO₂. Это связано с тем, что экономическая рентабельность реакций переработки CO₂

в большинстве случаев во многом зависит и от устойчивых поставок H₂.

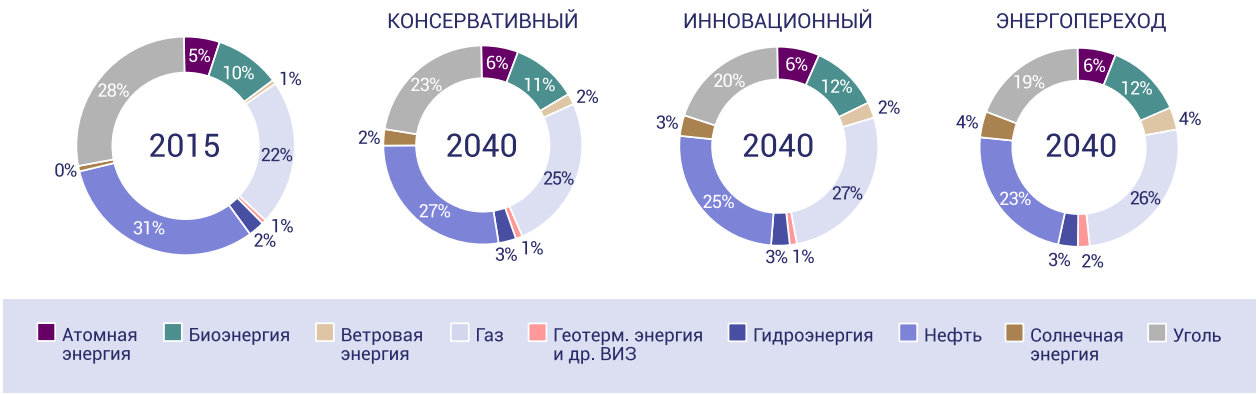
Глобальное потребление энергии резко возросло из-за увеличения населения и индустриализации, а антропогенные выбросы CO₂ быстро выросли, потому что основными энергетическими ресурсами, потребляемыми сегодня, являются ископаемые виды топлива. Возрастающая концентрация CO₂ в атмосфере ведет к глобальному потеплению и ряду экологических проблем. Средние температуры выросли на 0.8 °C за последние 70 лет [1]. В виду этого были предложены международные усилия по сокращению выбросов CO₂, такие как международное Парижское соглашение. В то же время, многие исследования были сосредоточены на разработке и применении возобновляемых источников энергии в качестве средства снижения зависимости от ископаемого топлива [2], а также технологий для улавливания и утилизации CO₂.

Ископаемое топливо является основным источником энергетических ресурсов и соответственно выбросов углекислого газа. Ежедневно в мире потребляется ~22 млн т

угля, ~12 млн т нефти и ~10 млрд м³ природного газа [3]. В результате деятельности человека ежегодно в атмосферу выбрасывается около 34 миллиардов тонн CO₂, почти 80% из которых поступает непосредственно из ископаемого топлива.

Ожидается, что в ближайшие десятилетия уголь, нефть и газ сохранят доминирование в структуре мирового энергопотребления. Прогнозируется увеличение вклада нетопливных (безуглеродных) источников энергии, однако составит не более 30 % (рис. 1).

РИСУНОК 1. Структура потребления первичной энергии по видам топлива в мире в 2015 и 2040 гг. по различным сценариям развития энергетики [4].

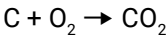


Уголь на протяжении многих десятилетий был и в ближайшее время останется одним из самых дешевых и доступных источников энергии [4]. В настоящее время доля угольной генерации в установленной мощности электростанций в России составляет около 22% (56.6 ГВт). В Сибирском федеральном округе

эта доля достигает 65%, в Дальневосточном федеральном округе – 93% [5]. Россия занимает 13-е место в мире по объемам выработки электрической энергии угольными тепловыми электростанциями, уступая Китаю, Индии, США, ЕС и другим государствам, энергосистемы которых основаны на угольной генерации [6].

Теплота сжигания угля зависит от его состава и для каменного угля равна ~30 МДж/кг. Как и при сгорании любого угле-

родсодержащего топлива, при сжигании угля образуется значительное количество углекислого газа – 3.7 тCO₂/тС.



В таблице 1 представлены данные по удельному количеству CO₂ для различных видов угля без учета потери тепла при сжигании, которая может достигать 55–75%. Видно, что с увеличением содержания

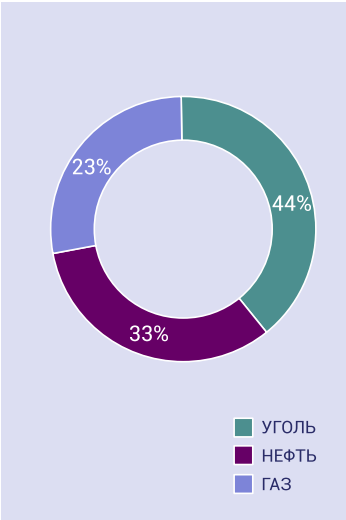
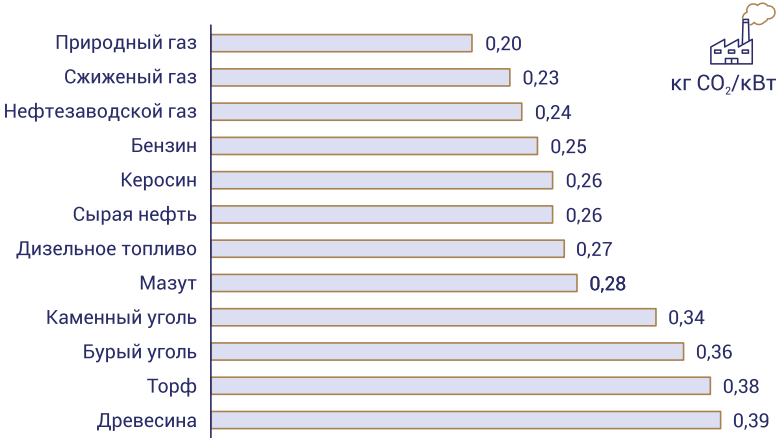
углерода в топливе углеродоемкость выработанной электроэнергии увеличивается. По сравнению с другими видами топлива, уголь характеризуется более высокими выбросами CO₂ (рис. 2).

ТАБЛИЦА 1. Удельные выбросы CO₂ от сжигания различных марок угля. По данным [7].

Топливо	Удельное содержание углерода в топливе, кг _C /кгТ	Удельное энергосодержание в топливе, кВт·ч/кгТ	Удельные выбросы CO ₂	
			кг _{CO2} /кгТ	кг _{CO2} /кВт·ч
Антрацит	0.92	9.0	3.37	0.37
Битуминозный уголь	0.65	8.4	2.38	0.28
Бурый уголь	0.30	3.9	1.10	0.28

РИСУНОК 2. Вклад типа топлива в выбросы CO₂ и количество CO₂, выделяющегося на кВт·ч электроэнергии, получаемой при сжигании различных видов топлива [8].

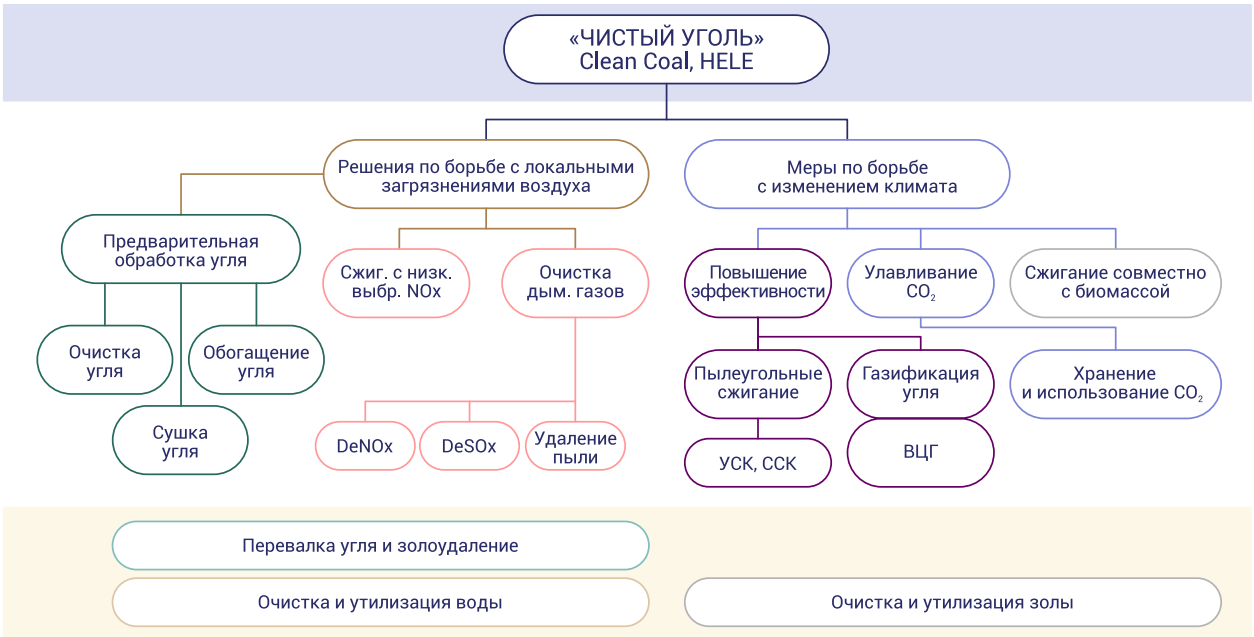
УДЕЛЬНЫЙ ВЫБРОС УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ОТ РАЗЛИЧНОГО ВИДА ТОПЛИВА



По состоянию на 2019 год Россия ответ-
ственна за выброс 4.71% парниковых газов,
после Китая (30.34%), США (13.43%), ЕС27+Вели-
кобритании (8.69%) и Индии (6.83%) [9].
В совокупных выбросах с 1850 по 2007
годы топ стран выглядит следующим образом:
1. США: 28.8%, 2. Китай: 9.0%, 3. Россия: 8.0%,
4. Германия: 6.9%, 5. Великобритания: 5.8%, 6.
Япония: 3.9%, 7. Франция: 2.8%, 8. Индия: 2.4%, 9.
Канада: 2.2% и 10. Украина: 2.2% [10].
Для уменьшения вредных выбросов
в атмосферу практически все страны с развитой
экономикой и технологиями ставят задачу
постепенного снижения доли угля в энерго-

балансе. С целью повышения эффективности
и экологичности угольной генерации реали-
зуются технологии, известные под общими
понятиями «Clean Coal» или «High Efficiency Low
Emissions» (HELE) [6]. Они включают в себя техно-
логические решения по подавлению выбросов
загрязнителей и очистке дымовых газов путем
повышения качества сжигаемого угля, приме-
нения установок азото-, сероочистки и золоулав-
ливающих фильтров, а также комплекс меро-
приятий по борьбе с изменением климата путем
повышения эффективности угольной генерации,
улавливания углекислого газа и совместного
сжигания с биомассой (рис. 3).

РИСУНОК 3. Технологии Clean Coal или HELE (High Efficiency Low Emissions) [6].

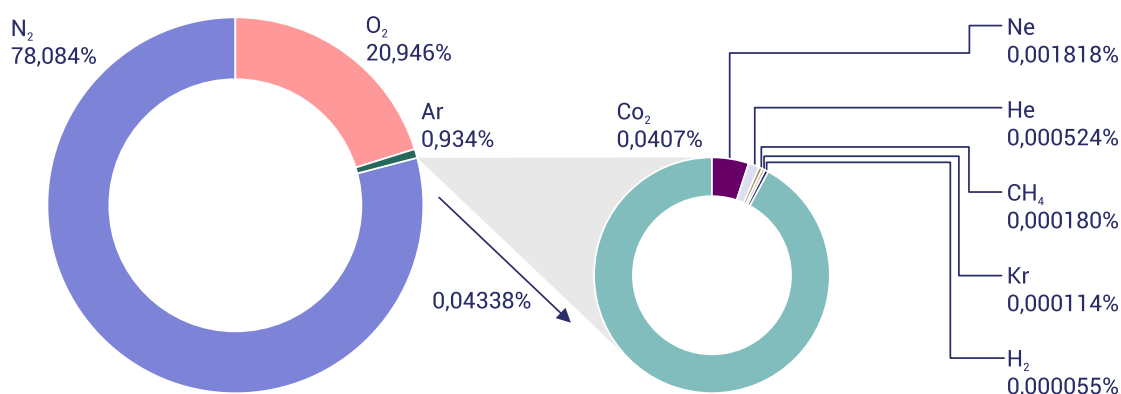


ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ И CO₂

Углекислый газ относится к парниковым газам (H₂O, CO₂, CH₄, N₂O и O₃), которые, хотя и составляют небольшую часть в составе

атмосферы, играют существенную роль в тепловом балансе Земли и формировании парникового эффекта (рис. 4).

РИСУНОК 4. Химический состав сухого воздуха [11]. Содержание воды в атмосфере (в виде водяных паров) колеблется от 0.2 до 2.5 об. %.



В последнее столетие наблюдается непрерывное увеличение концентрации CO₂, которая на март 2021 года, по данным обсерватории Маун-Лоа на Гавайях (США), составляет 418 частей на миллион [12]. Это существенно выше средней концентрации CO₂ в доиндустриальную эпоху – 277 частей на миллион. При удвоении массы атмосферного углекислого газа в реальной атмосфере, которое при современной скорости роста произойдет примерно через 120 лет, ожидается рост глобальной температуры на 2.0 ± 0.3 K [13].

Углекислый газ признается мощным регулятором климата на Земле. По своим парниковым свойствам он находится на втором месте после

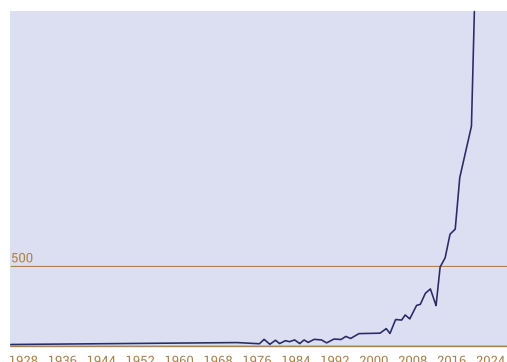
паров воды и именно с повышением концентрации CO₂ связывают усиление парникового эффекта. Это определяется особенностями поглощения энергии в инфракрасном спектре молекулой CO₂ [14–16].

Интерес к научным разработкам по сокращению выбросов углекислого газа путем переработки в полезные продукты постоянно нарастает. Издательство Elsevier в последние 20 лет наблюдает экспоненциальный рост публикаций по тематике улавливания и утилизации CO₂ в международных журналах по базе Scopus, и на 2021 год насчитывает более 12000 статей, из них более 4 тысяч публикаций из Китая и 2 тысяч из США, а из России пока менее 200 (рис. 5).

РИСУНОК 5. Публикационная активность по тематике утилизации CO₂ в международных журналах по базе Scopus.

Публикационная Активность: ПО УТИЛИЗАЦИИ CO₂

приб. 12 600 документов



Актуальными являются две основные технологии: Carbon Capture and Utilization (CCU) и Carbon Capture and Storage (CCS),

каждая из которых на первой стадии предполагает улавливание и концентрирование CO₂ (рис. 6, 7).

РИСУНОК 6. Стратегия снижения антропогенных выбросов CO₂ [17].

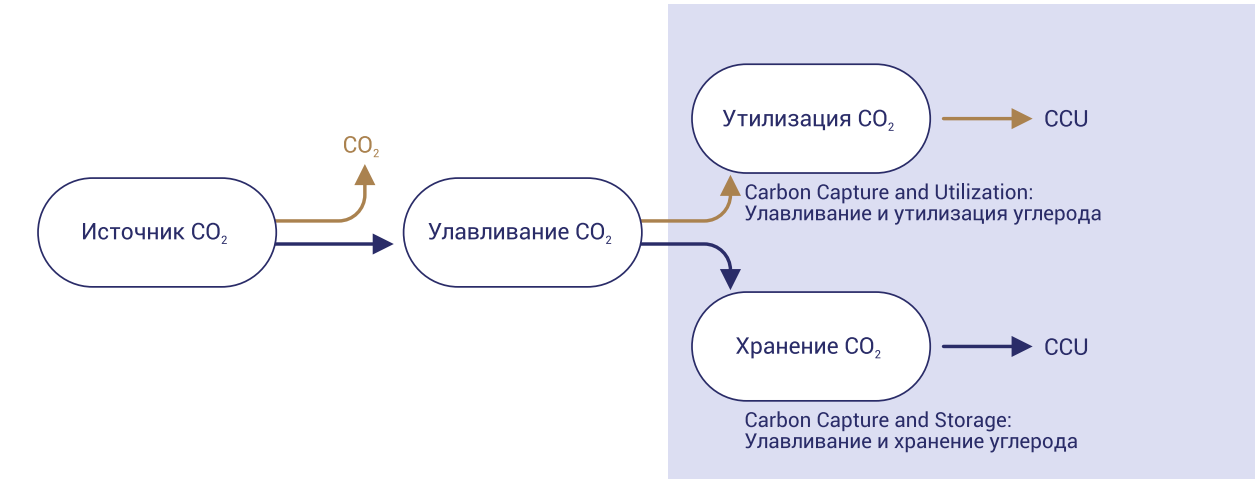


РИСУНОК 7. Технологии улавливания CO₂ [18].



Сорбционные методы улавливания и концентрирования углекислого газа весьма привлекательны из-за их низкой стоимости и простоты технического решения. Предложены различные типы CO₂-адсорбентов, отличающиеся своим химическим составом, текстурой, морфологией и, соответственно, емкостью

и селективностью. Условно сорбенты можно разделить на три большие группы в зависимости от диапазона их рабочей температуры: низко-, средне- и высокотемпературные адсорбенты с температурой сорбции/десорбции $T < 200^{\circ}\text{C}$, $200^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$ и $T > 400^{\circ}\text{C}$ соответственно [19].

Исследования по сорбционным методам улавливания и концентрирования углекислого газа ведутся по следующим направлениям:

- Разработка методов получения эффективных жидких и твердых CO_2 -сорбентов
- Модифицирование углеродных сорбентов
- Кинетика сорбции и емкость углеродных сорбентов
- Оптимизация условий сорбции CO_2 активированными углями

Для химиков более привлекательной является технология утилизации, т.е. превращения в ценные химически продукты и материалы. После улавливания и концентрирования CO_2 может служить исходным реагентом для производства многих химических продуктов. В настоящее время ежегодный объем его промышленного использования составляет порядка 120 млн т CO_2 , что представляет собой менее 0.5% от общего объема ежегодных антропогенных выбросов 34 млрд т CO_2 . В этой связи расширение области использования CO_2 в качестве

исходного реагента для химических процессов является весьма актуальной задачей, направленной на решение вопросов экологической безопасности и рационального природопользования.

Генеральной линией химической утилизации CO_2 является каталитическое превращение в продукты с высокой добавленной стоимостью. В настоящее время в промышленном масштабе освоены многотоннажные процессы получения мочевины, салициловой кислоты, этиленкарбоната и метанола.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПОЛЕЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

Переработка CO_2 в ценные продукты химической промышленности и топливо является одним из наиболее перспективных способов утилизации CO_2 . Данный путь утилизации углекислого газа относят к циклическим технологиям, когда многократно повторяются этапы улавливания CO_2 , его переработки в продукт и, затем, эмиссии CO_2 при применении полученного продукта. Этот способ не обеспечивает полного удаления CO_2 из атмосферы, но способствует сокращению использования ископаемого топлива. Объем конверсии CO_2 в химические продукты (мочевина, поликарбонаты) и топливо (метанол, метан, диметиловый эфир, продукты

синтеза Фишера-Тропша) достигнет в 2050 году 0.3–0.6 и 1–4.2 млрд т CO_2 в год соответственно, что составляет 4–14 % от современного уровня антропогенных выбросов CO_2 – 34 млрд т в год [20]. Ожидается, что усовершенствование каталитических технологий позволит повысить энергоэффективность, увеличить перечень и снизить стоимость процессов получения полезных продуктов из CO_2 .

Существует широкий ряд технологий переработки CO_2 в полезные продукты, имеющих различные уровни разработки – промышленные процессы, пилотные проекты и лабораторные разработки (рис. 8).

Катализ – это ключевая технология, обеспечивающая эффективное и более устойчивое использование ресурсов, а также имеющая решающее значение для экономики многих стран. Это обеспечивает более низкие энергетические процессы, сокращение отходов и загрязнения и улучшенную селективность при производстве продуктов с добавленной стоимостью для всех секторов. Примерно в 90% всех химических процессов используются катализаторы с расчетным экономическим влиянием

указанных процессов на 30–40% мирового ВВП. Гетерогенные катализаторы уже являются ключевым компонентом этого сектора, от нефтехимических производств до каталитических конвертеров выхлопных газов ДВС.

По мере того, как мир движется к более устойчивым технологиям и сырью, чтобы обеспечить более чистое будущее, гетерогенные катализаторы будут играть еще более важную роль. Это открывает двери для нового поколения экологически безвредных катализаторов или

даже требует взглянуть в прошлое на их более традиционные виды.

Современный индустриальный мир немыслим без катализаторов. Разработка химических продуктов в развитых индустриальных странах будет технически, экономически и экологически возможна только с помощью специ-

альных катализаторов. В настоящее время более 15 международных компаний производят около 100 основных типов твердых катализаторов.

В настоящее время из CO_2 в промышленном масштабе производятся следующие химические продукты: мочевины [1], салициловая кислота [2], этиленкарбонат [3] и метанол [4] (рис. 9).

РИСУНОК 8. Продукция, получаемая при переработке CO_2 [21].

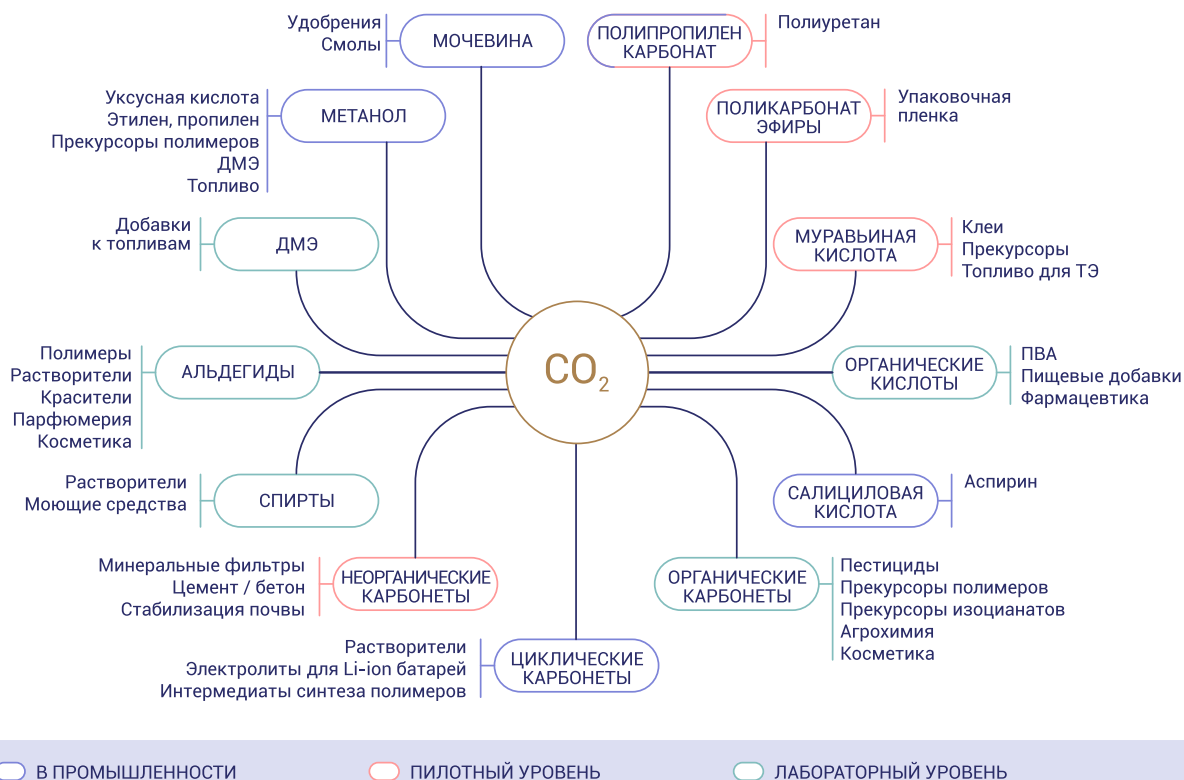
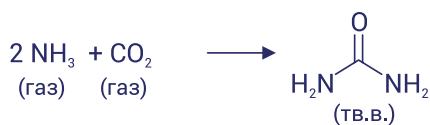


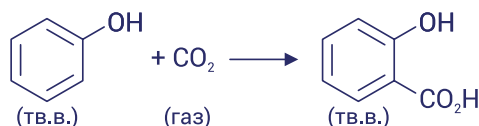
РИСУНОК 9. Промышленные процессы переработки CO_2 [22].

1



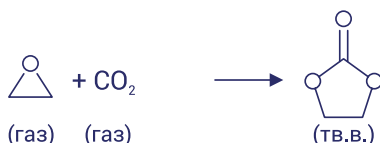
$\Delta H = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (1922г.)

2



$\Delta H = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (1890г.)

3



$\Delta H = -144 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (с 50-х г.)

4



$\Delta H = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (2011г.)

ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА (МОЧЕВИНЫ)

Мощность установок карбамида в СССР к концу 1972 года превысила 5 млн тонн в год и составляла 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°C. Конверсия аммиака достигает 41%, углекислого газа – 60%. Непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода поступают в стриппер, при этом CO_2 выступает в роли стриппер-агента. После конденсации CO_2 и NH_3 идут на рецикл и возвращаются

в процесс синтеза. Теплота конденсации используется для выработки пара, поступающего в компрессор CO_2 .

В мире существует более 5 совершенных технологий (Stamicarbon и др.) производства карбамида. Одна из новых — Urea 2000plus, успешно эксплуатируется на производстве карбамида мощностью 2700 тонн/сутки в Китае (CNOOC), запущенном в 2004 году, а также на производстве мощностью 3200 тонн/сутки в Катаре (Qafco IV), стартовавшем в 2005 году. На данный момент существуют также разработки мега-установок карбамида, мощностью до 5000 тонн/сутки. Новые энергосберегающие технологии используются при производстве на Газохимическом заводе ООО «Газпром нефтехим Салават» (рис. 10).

РИСУНОК 10. Производство карбамида на Газохимическом заводе ООО «Газпром нефтехим Салават» [23].



В Великом Новгороде в 2018 году введен в эксплуатацию новый агрегат по производству карбамида мощностью 600 тонн в сутки «Карбамид-600». Новое производство построено по технологии URECON®2006 (рис. 11). В настоящее время ПАО «Акрон» проводит модернизацию производства, что позволит увеличить

мощность с 600 до 2050 т/сутки [25]. Инвестиции в проект составят 85 млн долларов. После завершения проекта в 2021 году общая годовая мощность по выпуску карбамида вырастет на 0.5 млн т и достигнет 1.9 млн т, что сделает «Акрон» крупнейшей площадкой по выпуску карбамида не только в России, но и в Европе.

РИСУНОК 11. Производство карбамида по технологии URECON® 2006 [24].



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

Часть производимого карбамида используется для производства меламина. Значительная его доля используется для нужд фармацевтической промышленности.

По своей природе карбамид – это минеральное удобрение, которое используется на всех видах почв под любые культуры. Такая форма удобрений обеспечивает значительную прибавку урожая сельскохозяйственных культур. По сравнению с другими азотными удобрениями карбамид содержит наибольшее количество азота (46.2%), что в основном и определяет экономическую целесообразность его использования для многих сельскохозяйственных культур на любых почвах.

В животноводстве мочевины добавляют в корма как заменитель белка, а в медицинской

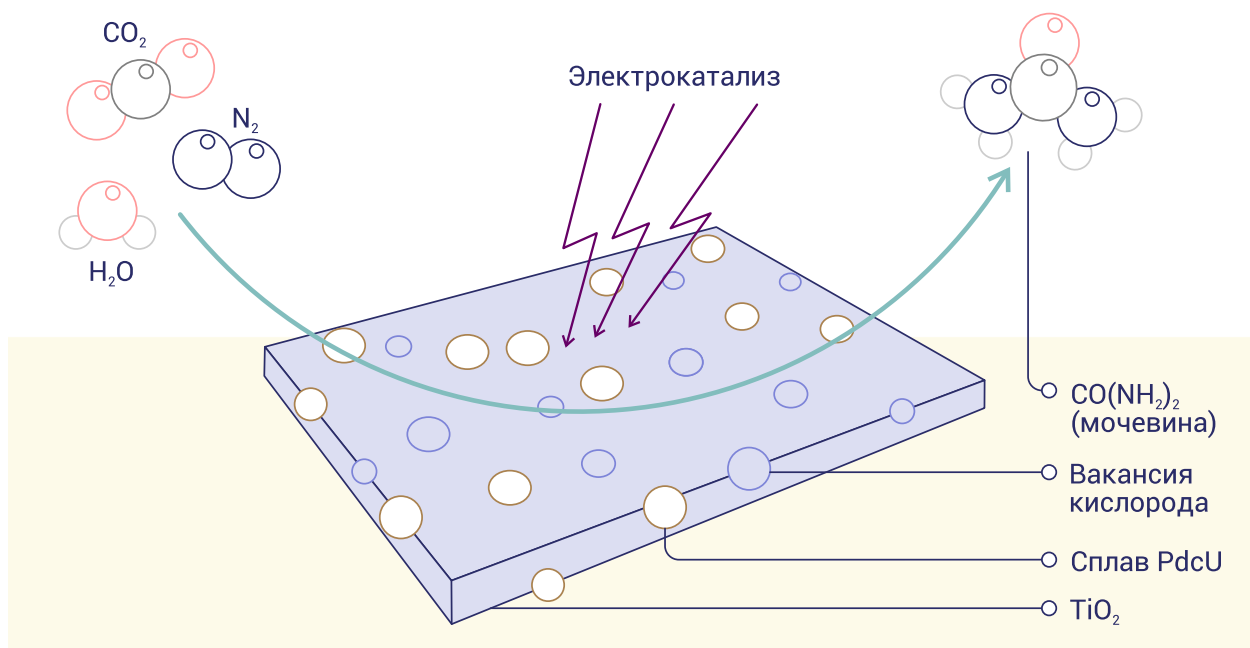
практике её используют как дегидратационное средство.

Использование карбамида для очистки выбросов ТЭЦ и мусоросжигательных установок в качестве восстановителя оксидов азота 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 производстве мочевины объемом ~200 млн т в год, удастся утилизировать до 150 млн т CO_2 в год. Процесс проводится при температуре 185°C и давлении 150 бар, конверсия CO_2 достигает 85–90%. При оценке потенциала данного метода утилизации CO_2 важно учитывать, что на 1 т мочевины расходуется 0.58 т аммиака, производимого по очень хорошо отработанному, но энерго- и углеродоемкому процессу Габера-Боша [26]. В этой связи ведутся исследования по разработке углерод-нейтральных технологий получения мочевины с использованием возобновляемых источников энергии. Так, например, осуществлен синтез мочевины из азота, углекислого газа и воды при комнатной температуре в присутствии электрокатализатора из наночастиц меди и палладия, нанесенных на диоксид титана (рис. 12) [27].

РИСУНОК 12. Схема электрокаталитического синтеза мочевины из азота, углекислого газа и воды при комнатной температуре [27].

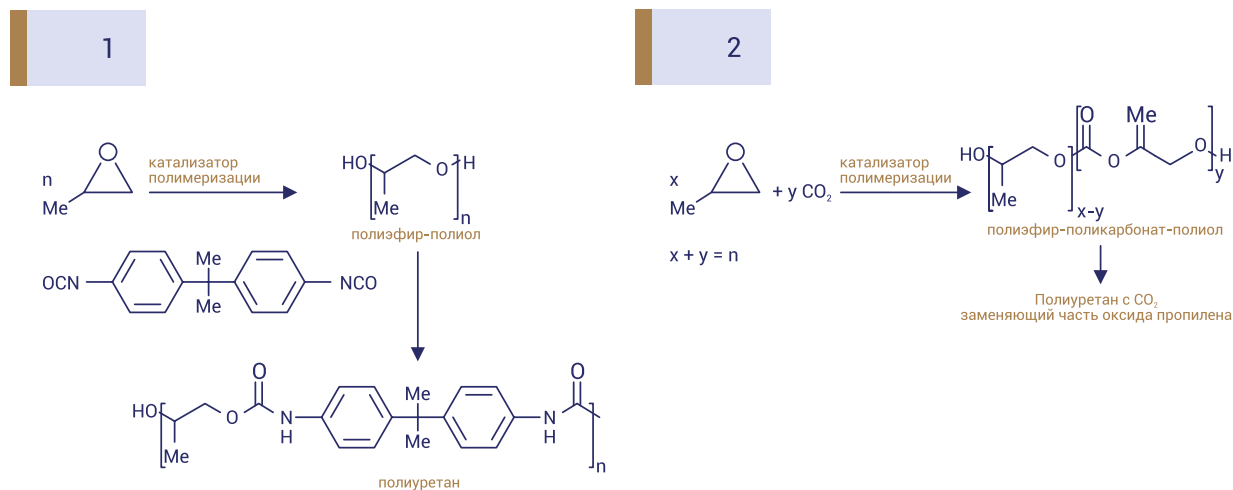


СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВ

Следующим важным процессом промышленного использования CO_2 является синтез полиуретанов, в котором в качестве исходных веществ обычно используются полиолы и бис-изоцианаты [22]. В традиционном

процессе Байера полиол представляет собой простой полиэфир, полученный из эпоксидов, таких как оксид пропилена, сырьем для производства которого служит ископаемое топливо (рис. 13).

РИСУНОК 13. Схема синтеза полиуретана по традиционной технологии (1) и альтернативной технологии с утилизацией CO_2 (2) [22].



В альтернативном процессе DREAM компании Covestro, в качестве полиола выступает поликарбонат-полиол, где часть пропиленоксида заменена углеродом углекислого газа. Мощность завода, запущенного в 2016 году компанией Covestro в Дормагене (Германия), составляет 5000 т полиэфиркарбонатного

полиола (рис. 14). Прямая сополимеризация CO_2 с разными эпоксидами (оксид этилена, оксид пропилена, циклогексен оксид или изобутиленоксид) является перспективным способом синтеза алифатических поликарбонатов и поликарбонат эфиров для важного производства биоразлагаемых материалов.

РИСУНОК 14. Переработка CO_2 в полимерную продукцию на заводе в Дормагене (Германия) [28]. Углекислый газ вместо сырой нефти: Covestro теперь включает 20 % CO_2 в полимерный компонент.



Английская компания Esonic предлагает энергосберегающую каталитическую технологию переработки CO_2 в полиолы [29]. По

данным [20], к 2050 году объем переработки углекислого газа в полимерные продукты составит 10–50 млн т в год.

САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

Важным процессом использования CO_2 в качестве химического реагента является производство салициловой кислоты по реакции Кольбе-Шмитта. На этом производ-

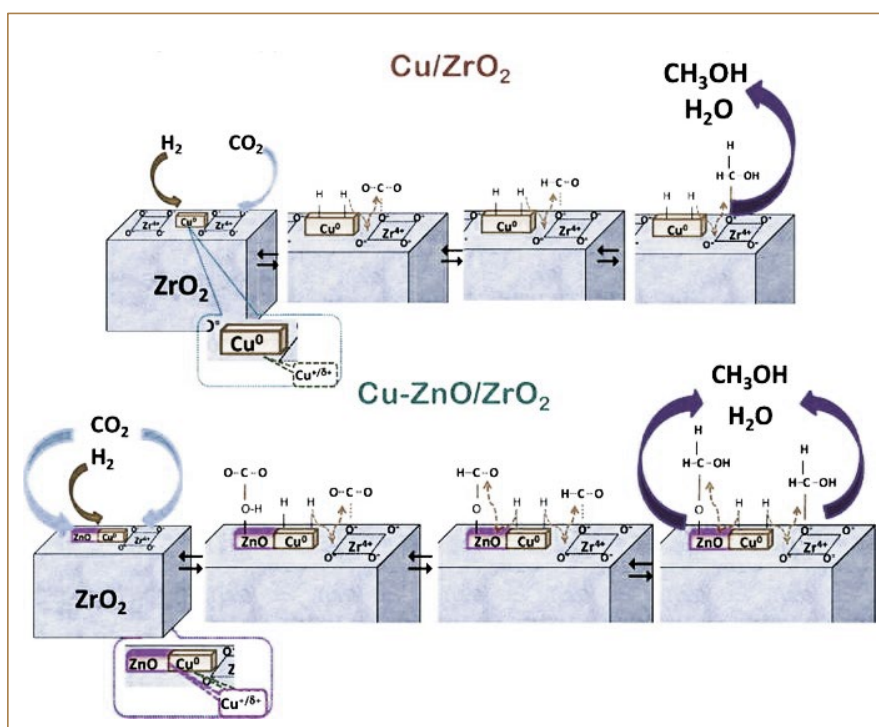
стве ежегодно перерабатывается 0.025 млн т CO_2 , хотя это заметно ниже объемов его использования в синтезе мочевины или полиуретанов.

МЕТАНОЛ

Метанол — важнейшее органическое вещество в химической промышленности с мировым годовым объемом производства ~150 млн тонн [30]. В настоящее время он преимущественно производится по каталитическим технологиям из природного газа и продуктов газификации угля. Однако, в рамках концепции устойчивого развития разрабатываются и альтернативные способы его получения с использованием CO_2 [3, 31, 32]. Для синтеза метанола из углекислого газа и водорода применяют Cu-Zn-Zr-O-катализаторы, промотированные добавками различного состава (Ga, La, Ce, Cr, Si, B, Al, In) [3]. Считается [33], что в реакции участвуют два активных центра: адсорбция и диссоциация

водорода происходят на Cu-центрах, а адсорбция CO_2 в виде бикарбоната — на ZrO_2 (рис. 15). Путем спilloвера атомарный водород переходит с поверхности Cu на поверхность ZrO_2 , где происходит гидрирование адсорбированных углерод и кислород содержащих частиц до метанола, который затем десорбируется с поверхности. Добавка в состав катализатора цинка улучшает дисперсность меди и обеспечивает дополнительные центры адсорбции для CO_2 . Путем оптимизации условий приготовления катализатора и реакции достигнуты следующие показатели процесса при 220°C и 2.8 МПа: выход метанола — 12.8%, конверсия CO_2 — 20.3%, селективность по метанолу — 63.2% [31].

РИСУНОК 15. Схема реакции получения метанола из CO_2 в присутствии катализаторов Cu/ ZrO_2 или Cu-ZnO/ ZrO_2 [33].



Первая современная промышленная переработка CO_2 в метанол осуществляется с 2012 года компанией Carbon Recycling International (CRI) в Исландии (рис. 16) [3, 34]. Мощность завода составляет 4000 т метанола/год. При этом объем вовлечение CO_2 в данный процесс оценивается в 6000 т/год. Необходимый для

технологии водород производится электролизом воды с использованием недорогой и экологически чистой энергии гидротермальных источников. Компанией CRI разработан проект интегрированного завода по производству возобновляемого метанола производительностью 100 000 т / год (рис. 17) [36].

РИСУНОК 16. Переработка CO_2 в метанол на заводе в Исландии [35].

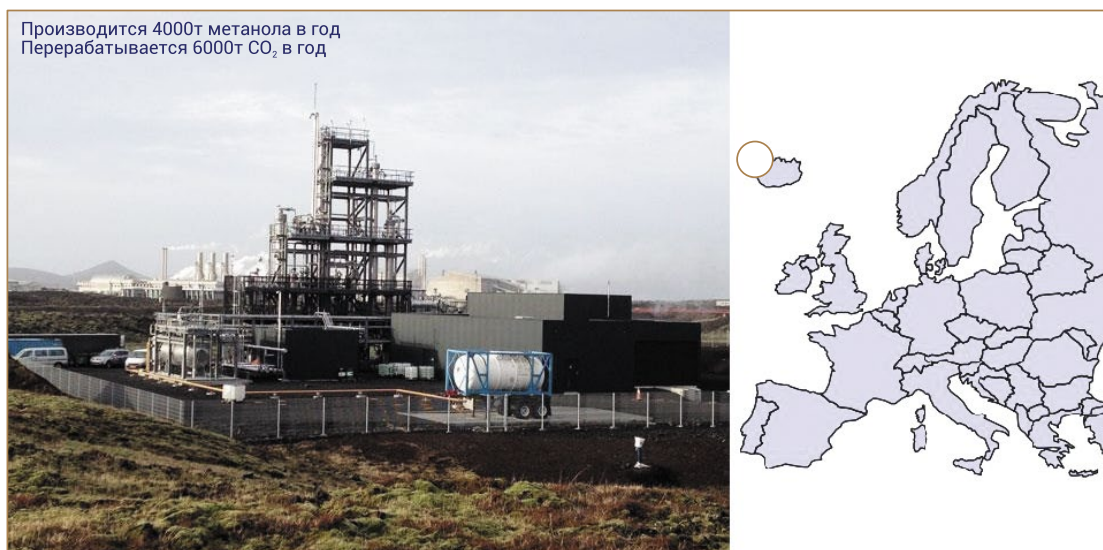


РИСУНОК 17. Трехмерная визуализация концепции интегрированного завода по переработке CO_2 в метанол производительностью 100 000 т метанола/ год [36].



Другой интересный подход и технология переработки углекислого газа с использованием возобновляемых источников энергии Air to Fuels предложен компанией Canadian Carbon

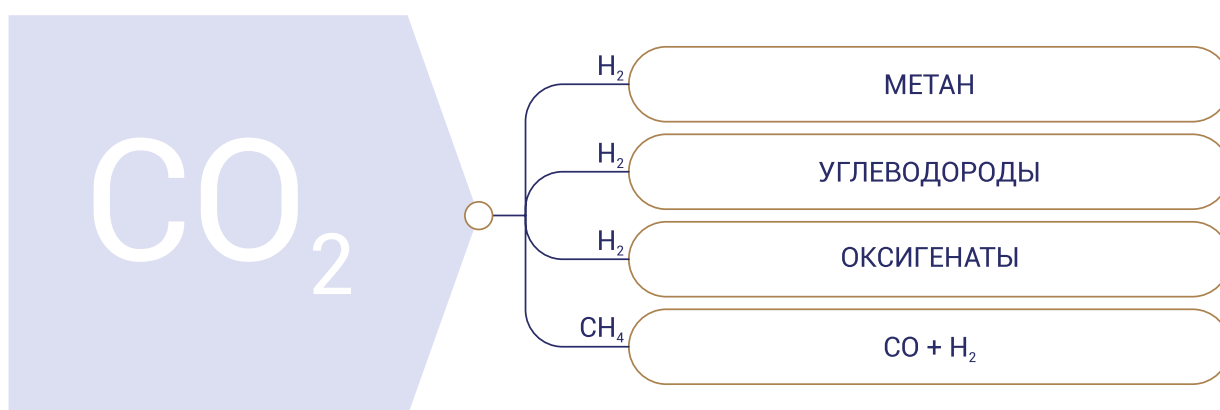
Engineering, которая предполагает производство углеродно-нейтрального жидкого топлива из атмосферного CO_2 и H_2 , полученного электролизом [37].

■ ПРОЦЕССЫ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Следующую важную группу каталитических процессов переработки углекислого газа составляют процессы гидрирования с получением метана, высших углеводородов, оксигенатов или синтез-газа (рис. 18). Сейчас в химической промышленности низшие углеводороды получают из невозобновляемых

природных ресурсов – через дегидрирование легких алканов или крекинга нефти. Переработка CO₂ путем гидрирования открывает возможность производства этих ценных соединений из возобновляемого сырья, что снижает зависимость общества от ископаемых видов топлива.

РИСУНОК 18. Основные направления переработки CO₂ путем его гидрирования для получения метана, углеводородов, оксигенатов и синтез-газа.



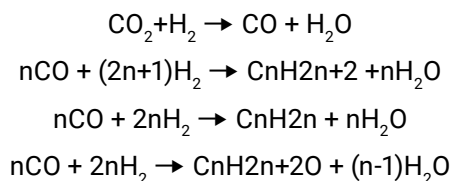
■ РЕАКЦИЯ МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂ (ПРОЦЕСС САБАТЬЕ)



В последнее время вызывает интерес как способ вовлечения и утилизации CO₂ в сочетании с синтезом веществ – энергоэффективных носителей для хранения и транспортировки возобновляемой электроэнергии. Данный процесс проводится при температуре 250–400°C и повышенном давлении с использованием катализаторов на основе Ni, Rh или Ru, обеспечивающих 100% конверсию CO₂ [26]. Фирмой Audi в 2013 году запущен завод Power-to-Gas (PtG) в Верльте (север Германии) по производству синтетического природного газа из CO₂ и H₂. Завод включает в себя

установку электролиза мощностью 6 МВт на возобновляемых источниках энергии для производства водорода и установку метанирования. Масштаб утилизации углекислого газа пока небольшой и составляет 2800 т CO₂ ежегодно [38].

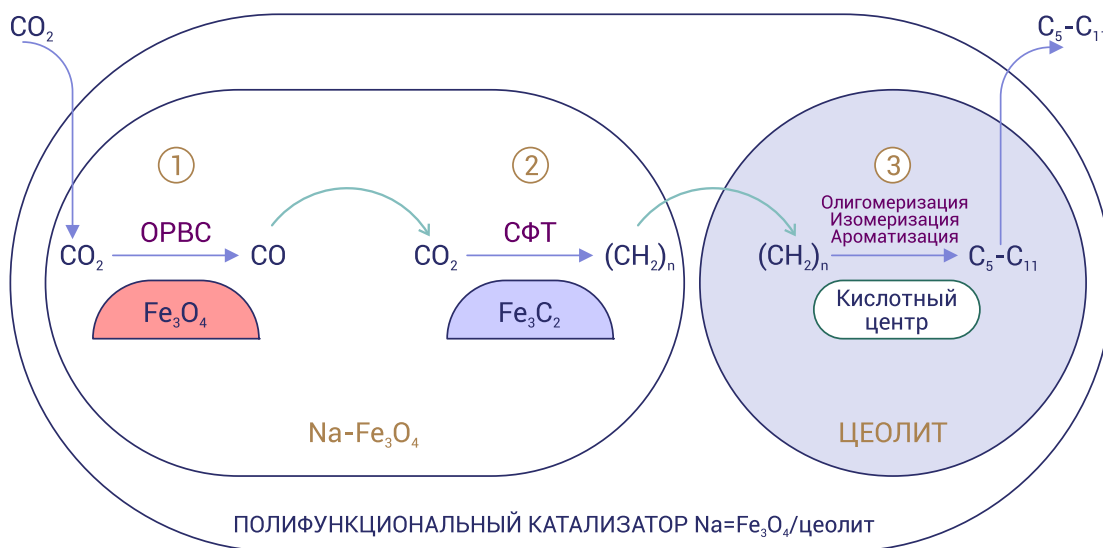
Весьма перспективным будет процесс с использованием CO₂ в синтезе C₂-C₄-углеводородов – модифицированный процесс синтеза Фишера-Тропша, который включает реакцию, обратную реакции конверсии CO водяным паром и последующее гидрирование CO с образованием углеводородов [26].



Комбинирование данного 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} [39]. Уникальность этого процесса состоит в том, что реакция гидрирования в присутствии многофункционального катализатора $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$ происходит в три этапа (рис. 19):

(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 и (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% [39].

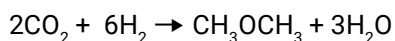
РИСУНОК 19. Основные направления переработки CO_2 путем его гидрирования для получения метана, углеводородов, оксигенатов и синтез-газа.



Важным направлением переработки CO_2 является синтез муравьиной кислоты $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ и диметилового эфира (ДМЭ), представляющими собой многотоннажную продукцию химической промышленности и рассматриваемые как соединения для хранения химической энергии. Они служат молекулами-носителями водорода

в циклах запасаения и транспортировки возобновляемой энергии [40]. Для прямого каталитического восстановления CO_2 с получением муравьиной кислоты используются как гомогенные системы – металлоорганические соединения, содержащие Rh, Ru и Ir, так и гетерогенные катализаторы на основе Pt, Pd, Au.

СИНТЕЗ ДМЭ



Синтез ДМЭ из CO_2 и H_2 включает последовательные реакции гидрирования и дегидратации, что требует применения бифункциональных катализаторов, содержащих и металлические

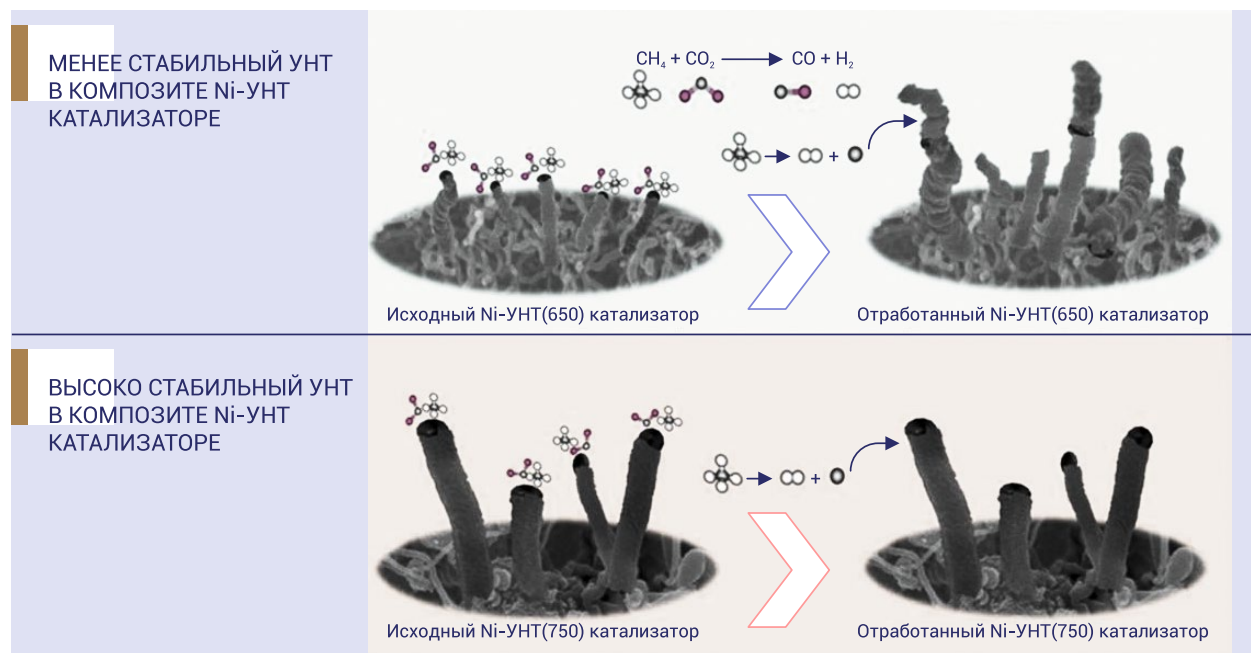
(например Cu) и кислотные центры. Показано, что снижение размеров Cu -содержащих активных частиц – успешный подход для увеличения эффективности данного процесса [40].



Особое место в катализе занимает **углекислотная конверсия метана (УКМ)** позволяющая одновременно утилизировать два парниковых газа (CO_2 и CH_4) и получать в качестве продукта синтез-газ, пригодный по своей стехиометрии (1:1) для дальнейшего превращения в синтетическое топливо по реакции Фишера-Тропша. В этой реакции высокую активность проявляют никелевые катализаторы [41]. Процесс проводят при температуре 800–900°C и атмосферном давлении, демонстрируя высокие

значения конверсии CO_2 – 80–90%. Показана эффективность композитных катализаторов, где частицы Ni активного компонента закреплены на вершинах углеродных нанотрубок (рис. 20) [42]. Добавление к реакционной смеси паров воды расширяет область устойчивости системы к образованию углеродистых отложений, позволяет оптимизировать параметры процесса, обеспечив заданную полноту конверсии реагентов и необходимый состав получаемого синтез-газа [43].

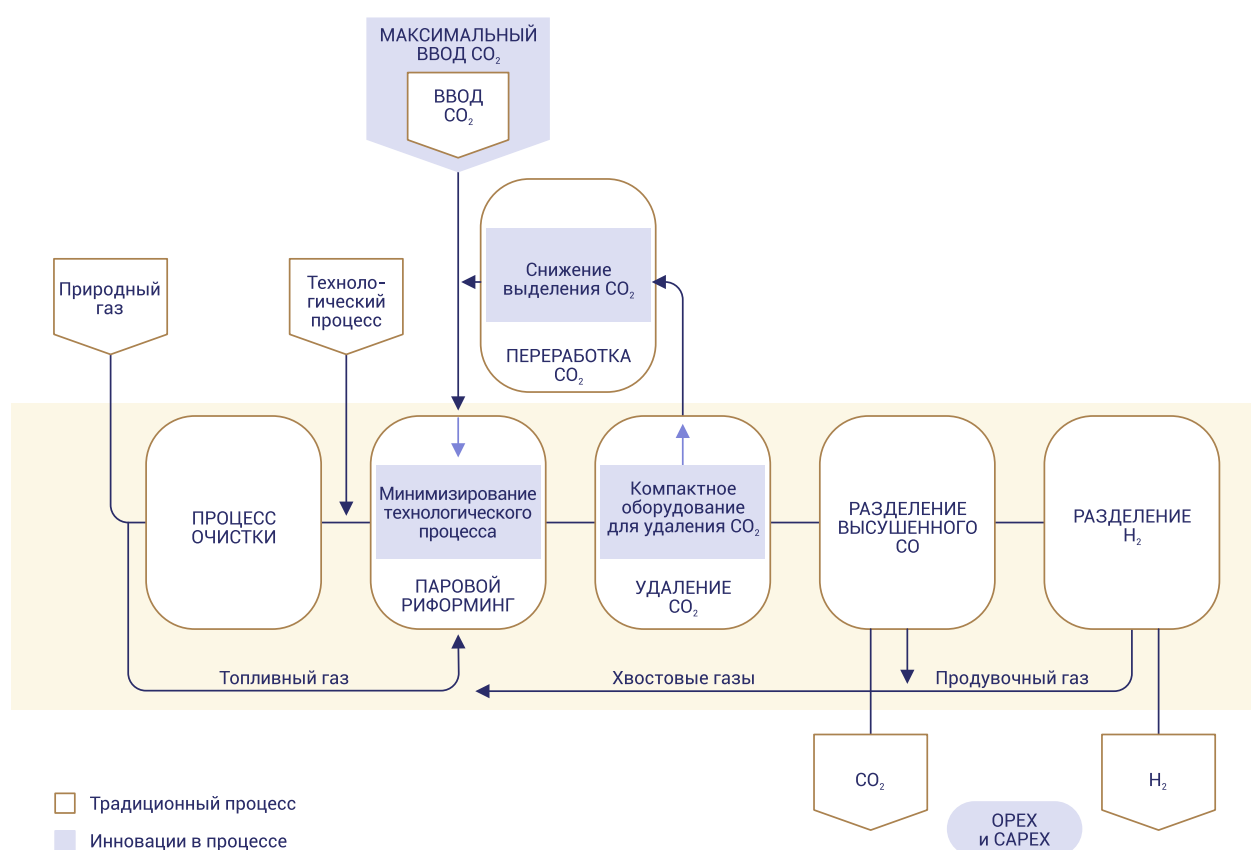
РИСУНОК 20. Композитные Ni катализаторы для углекислотного риформинга метана [42].



Компанией Linde в сотрудничестве с концерном BASF разработана технология DRYREF™ SMR с целью повышения энергетической и экономической эффективности парового риформинга и утилизации углекислого газа [44]. Согласно предложенной схеме (рис. 21) 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.

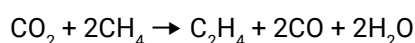
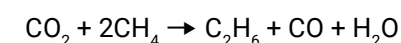
РИСУНОК 21. Блок-схема процесса DRYREF™ SMR [44].



ПРОЦЕССЫ С CO₂ В РОЛИ МЯГКОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

На лабораторном уровне проводятся исследования процессов, в которых CO₂

выступает в качестве мягкого окислителя [45–48].

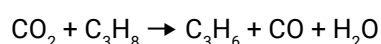
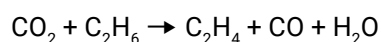


В окислительной конденсации метана (CO₂-ОКМ) с образованием этана и этилена в присутствии катализатора (MnO-SrCO₃,

ZnO-CeO₂ или CaO-CeO₂) конверсия CO₂ составляет 5–7%, выход C₂-углеводородов до 5–7% [48].

Реакцию окислительного дегидрирования легких алканов с участием CO₂ осуществляют при 650–700°C в присутствии катализаторов различного типа (Pd/CeZrAlO_x, CoMo/CeO₂, GaN/SiO₂) [47]. Выход целевых продуктов

(этилен, пропилен) достигает 70%. Использование фотокаталитических систем позволяет использовать возобновляемый источник энергии и проводить процесс в мягких условиях (рис. 22).



Перспективным будет процесс с использованием CO_2 для окислительного дегидри-

рования алкилароматических углеводородов с получением стирола и его гомологов [39].

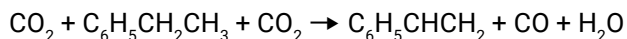
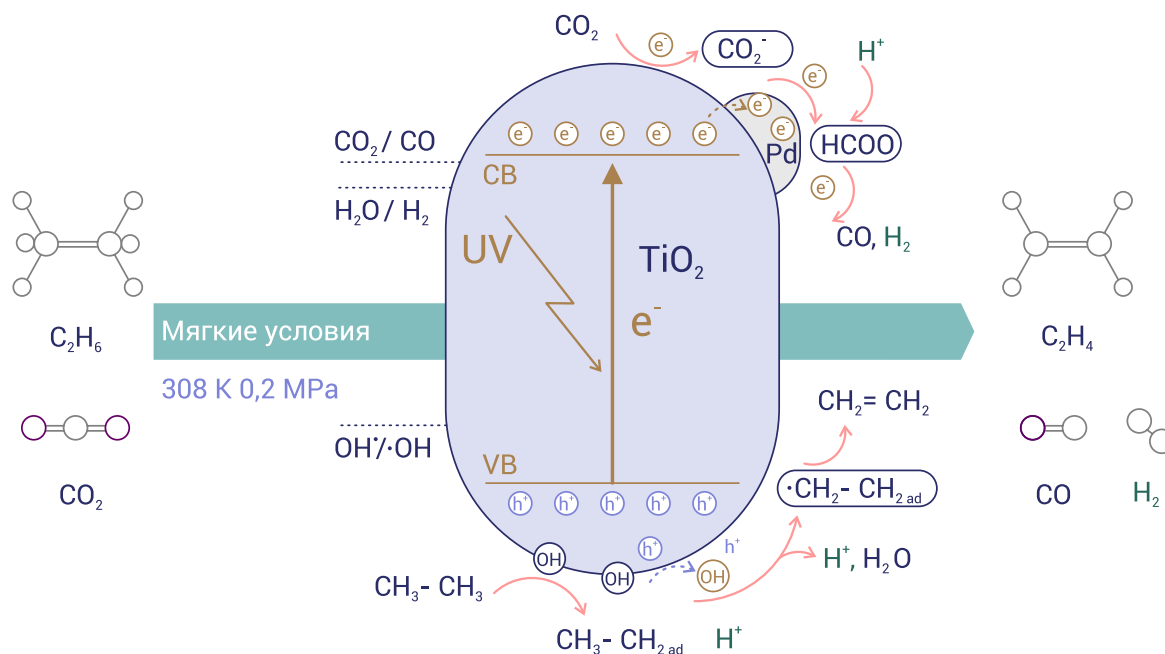


РИСУНОК 22. Механизм фотокаталитического окислительного дегидрирования этана с использованием CO_2 в качестве окислителя в присутствии катализатора Pd/TiO₂ [48].



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе мы обсудили химические реакции и гетерогенные катализаторы, используемые для конверсии CO_2 в ценные химические вещества, такие как карбамид, метанол, полиуретаны, CO, CH_4 , C_2H_4 . Молекула CO_2 по термодинамическим свойствам очень стабильная, её активация требует много энергии, а производство этой энергии иногда идет с выделением CO_2 . Поэтому для достижения суммарного эффекта сокращения выбросов необходима разработка новых эффективных катализаторов конверсии CO_2 . Каталитическая конверсия может происходить в газовой фазе, жидкофазных или электрохимических ячейках. Поскольку растворимость CO_2 довольно низка в водном растворе, конверсия CO_2 в жидкой фазе обычно страдает низкой производительностью. В данном кратком обзоре мы рассмо-

три, в основном, процессы в газовой фазе в которых участвовали катализаторы: оксиды металлов, нанесенные металлы, карбиды углеродные материалы.

Гомогенные катализаторы в производстве муравьиной кислоты пока отстают в применении из-за низкой растворимости CO_2 , но разработка активного гетерогенного катализатора для этого процесса имеет очень хорошую перспективу.

Электрохимическая конверсия CO_2 с использованием катализаторов пока находится на начальной стадии и требует дальнейшей оптимизации. Но, процессы, использующие тепло и свет в качестве источников энергии, несомненно будут востребованы, чтобы свести к минимуму общее потребление энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Climate Change. Available online [March 2021] <https://www.un.org/en/global-issues/climate-change>
2. Design and Performance Optimization of Renewable Energy Systems. 2021, Academic Press.
3. Goeppert, A., Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. Chem. Soc. Rev. 2014. 43 (23): p. 7995–8048.
4. Прогноз развития энергетики мира и России 2019 / под ред. Макарова, А. А., Митровой, Т. А., Кулагина, В. А.; ИНЭИ РАН–Московская школа управления СКОЛКОВО. Москва, 2019. 210 с.
5. Калачев, А. И. Особенности климатической повестки для России. Угольная генерация в период низкоуглеродного развития энергетики в мире. Available online [March 2021] https://www.ng.ru/ng_energiya/2019-10-07/15_7695_climate.
6. Хохлов, А., Мельников, Ю. Угольная генерация: новые вызовы и возможности. 2019. Центр энергетики МШУ СКОЛКОВО. Available online [March 2021] https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Coal_generation_2019.01.01_Rus.pdf
7. Engineering ToolBox. Combustion of Fuels – Carbon Dioxide Emission, (2009). Available online [March 2021] https://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d_1085.html
8. Erneuerbare-Energien-und-Klimaschutz.de, Specific Carbon Dioxide Emissions of Various Fuels, Specif. Carbon Dioxide Emiss. Var. Fuels. (2015). Available online [March 2021] https://www.volker-quaschning.de/datserv/CO2-spez/index_e.php
9. Crippa, M., et al., Fossil CO2 emissions of all world countries – 2020 Report, EUR 30358 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020.
10. Which nations are most responsible for climate change? Available online [March 2021] Электронный ресурс. <https://www.theguardian.com/environment/2011/apr/21/countries-responsible-climate-change?intcmp=122>
11. Атмосфера земли. Available online [March 2021] https://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere_of_Earth.
12. CO2 Concentration at Mauna Loa Observatory, Hawaii. Available online [March 2021] <https://keelingcurve.ucsd.edu/>
13. Greenhouse gas. Available online [March 2021] https://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas
14. Смирнов, Б. М., Инфракрасное излучение в энергетике атмосферы. Теплофизика высоких температур. 2019. 57 (4): с. 609–633.
15. Тонков, М. В., Спектроскопия парникового эффекта. Соревский образовательный журнал. 2001. 7 (10): с. 52–58.
16. Archer D. Global Warming. Understanding the Forecast. 2012, Wiley.
17. Alper, E., Orhan, O.Y. CO2 utilization: Developments in conversion processes. Petroleum 2017. 3 (1): p. 109–126.

18. Al-Mamoori A., et al., Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technol.* 2017. 5: p. 834–849.
19. Wang Q., et al., CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 2011. 4: p. 42–55.
20. Hepburn, C., et al., The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature.* 2019. 575: p. 87–97.
21. Technologies for Sustainability and Climate Protection – Chemical Processes and Use of CO₂, Alexis Bazzanella, Dennis Krämer (Editors). DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. Frankfurt/Main, Germany. 2019, 333.
22. North, M., Styring, P. Perspectives and visions on CO₂ capture and utilization. *Faraday Discuss.* 2015. 183: p. 489–502.
23. Газохимический завод. Производство карбамида. Available online [April 2021] <https://salavat-neftekhim.gazprom.ru/about/working/applying/>
24. «Акрон» запустил новый агрегат по производству карбамида. Available online [April 2021] <https://53news.ru/novosti/44364-akron-zapustil-novyj-agregat-po-proizvodstvu-karbamida.html>
25. «Акрон» активизирует работы по проекту «Карбамид 6+». Available online [April 2021] <http://rccnews.ru/ru/news/fertilizers/104661/>
26. Jarvis, S. M., Samsatli, S. Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018. 85: p. 46–68.
27. Chen, C., et al., Coupling N₂ and CO₂ in H₂O to synthesize urea under ambient conditions. *Nat. Chem.* 2020. 12: p. 717–724.
28. Covestro to expand use of carbon dioxide as a building block for plastics. Available online [April 2021] <https://www.autocarpro.in/news-international/covestro-expand-carbon-dioxide-building-block-plastics-22170>
29. Turning CO₂ into endless potential. Available online [March 2021] <https://econic-technologies.com/product-potential>
30. The methanol industry. Available online [March 2021] <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
31. Ren, S., et al., Highly active and selective Cu-ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. *Fuel.* 2019. 239: p. 1125–1133.
32. Shulenberger, A. M., et al., Process for Producing Liquid Fuel from Carbon Dioxide and Water, US Pat. Appl., 2007/0244208 A1, 2007.
33. Arena, F., et al., *Appl. Catal. A.* 2008. 350: p. 16–23.
34. George Olah Renewable Methanol Plant. Available online [March 2021] <https://www.carbonrecycling.is/projects#project-goplant>
35. Power to Methanol Solutions for Flexible and Sustainable Operations in Power and Process Industries. Available online [April 2021] http://www.mefco2.eu/pdf/3.%20Presentation%20on_Power%20to%20Methanol%20Solutions%20for%20Flexible%20and%20Sustainable%20Operations%20in%20Power%20and%20Process%20Industries.pdf

36. The Emissions-to-Liquids Technology. Available online [April 2021] <https://www.carbonrecycling.is/technology-and-services#services-banner-1>
37. AIR TO FUELSTM PLANTS. Available online [March 2021] <https://carbonengineering.com/our-technology>
38. Audi opens power-to-gas facility in Werlte/Emsland; e-gas from water, green electricity and CO₂. Available online [March 2021] <https://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html>
39. Wei, J., et al., Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. *Nat. Commun.* 2017. 8: p. 15174.
40. Yan, N., Philippot, K., Transformation of CO₂ by using nanoscale metal catalysts: cases studies on the formation of formic acid and dimethylether. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2018. 20: p. 86–92.
41. Недоливко, В. В., и др. Углекислотная конверсия метана (обзор). *Журнал прикладной химии*. 2020. 93 (6) : p. 763–787.
42. Donphai, W., et al., Carbon-structure affecting catalytic carbon dioxide reforming of methane reaction over Ni-carbon composites. *Journal of CO₂ Utilization*. 2016. 16: p. 245–256.
43. Matus, E. V., et al., Bi-reforming of methane: thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. 1749: p. 012023.
44. Smaller carbon footprint. Higher process efficiency. Available online [March 2021] <https://www.engineering.linde.com/dryref>
45. Rahman, S. T., et al., The Role of CO₂ as a Mild Oxidant in Oxidation and Dehydrogenation over Catalysts: A Review. *Catalysts*. 2020. 10: p. 1075.
46. Cai, X., Hu Y. H. Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products. *Energy Sci Eng.* 2019. 7: p. 4–29.
47. Li, G., et al. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide. *Green Chem.* 2021. 23: p. 689
48. Zhang, R., et al., Photocatalytic Oxidative Dehydrogenation of Ethane Using CO₂ as a Soft Oxidant over Pd/TiO₂ Catalysts to C₂H₄ and Syngas. *ACS Catal.* 2018. 8(10): p. 9280–9286.