

Гідрогенізація діоксиду вуглецю як альтернативне джерело вуглеводнів

Д.С. Каменських, В.О. Євдокименко, Т.В. Ткаченко, Н.Ю. Хімач, В.І. Кашковський

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна, +380 44 292 2980, +380 44 573 2552,
E-mail: kam04@ukr.net

Нині одним із перспективних напрямків є хімічна утилізація діоксиду вуглецю в хімічні продукти й палива. Проведено дослідження гідрогенізації діоксиду вуглецю на каталітичних композиційних мембранах з одержанням нижчих вуглеводнів. Розроблені мембранно-каталітичні композити являють собою поєднання активної каталітичної та протонопровідної складових, нанесених на термо- та хемостійкий гнучкий носій – термостійку тканину кевлар. У ролі протонопровідної складової було використано продукт окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену. При виготовленні активних електродів мембранного композиту були використані стандартні широкоживані промислові каталізатори: платинований оксид алюмінію (Pt/Al_2O_3), алюмонікельмолібденовий ($Ni/Mo/Al$), платинований оксид алюмінію із добавкою заліза ($Fe/Pt/Al_2O_3$). Каталітичні дослідження здійснювали у лабораторному реакторі проточного типу, внутрішній об'єм, якого розділено на дві камери за допомогою композитної каталітичної мембрани. Гідрогенізацію діоксиду вуглецю проводили у діапазоні температури 150–300 °С, тиску 1,0 МПа та мольному відношенні вихідної суміші $n(CO_2)/n(H_2) = 1/1,18$. Застосування принципу "водневого насосу" дозволило в 3-4 рази підвищити активність мембранного композиційного каталізатора. Експериментально було показано, що генерація потоку протонів через мембранний композит, в залежності від вибраного каталітичного компоненту, дозволяє проводити гідрогенізацію діоксиду вуглецю з одержанням нижчих вуглеводнів від C_1 до C_5 . Активний каталітичний компонент, який у своєму складі містить платину або нікель, веде селективну гідрогенізацію CO_2 до метану з можливістю нарощування карбонового ланцюга із утворенням алканів. Залізовмісний каталітичний компонент дозволяє проводити гідрування діоксиду вуглецю до метану з можливістю нарощування карбонового ланцюга і утворення алкенів.

Ключові слова: гідрогенізація, діоксид вуглецю, каталітичні композиційні мембрани, вуглеводні C_1 – C_5 , направлений потік гідратованих протонів

Вступ

Нижчі вуглеводні від C_1 до C_5 відіграють важливу роль у вигляді сировинної бази для хімічної промисловості. Однак, нині одним із перспективних напрямків є хімічна утилізація діоксиду вуглецю в хімічні продукти й палива. Цей напрям є надзвичайно привабливим, оскільки дозволяє не лише зменшити глобальне потепління, спричинюване зростанням концентрації атмосферного CO_2 , але й пропонує рішення для заміни вичерпаних викопних палив [1]. Однак добре відомо, що діоксид вуглецю являє собою досить стабільну молекулу і це є найбільшою перешкодою до впровадження промислових процесів на його основі, оскільки трансформація CO_2 потребує значної кількості енергії [2-4]. Матеріалом із відносно достатнім запасом енергії є водень. І саме він є основним реагентом у процесах перетворення діоксиду вуглецю. Якщо розробити ефективний спосіб видобутку водню із відновлюваних джерел, перетворення CO_2 здатне відкрити ключовий

підхід у накопиченні і збереженні енергії у вигляді хімічних продуктів і палив.

Значна увага приділяється дослідженню утилізації діоксиду вуглецю у різні затребувані вуглеводні, а саме: алкани, алкени, ароматичних вуглеводні, синтетичні бензини тощо [2, 5-8]. Вказані вуглеводні можуть бути отримані за допомогою різних модифікацій процесу Фішера-Тропша або через процес отримання метанолу та диметилового етеру. Умови їх перебігу варіюються залежно від використаних каталізаторів [9-12].

У даній роботі об'єктом дослідження було обрано процес гідрогенізації діоксиду вуглецю.

Матеріали та методи

Каталітичні дослідження проводили у лабораторному мембранно-каталітичному реакторі проточного типу, внутрішній об'єм, якого розділено на дві камери за допомогою композитної каталітичної мембрани [13]. Гідрогенізацію діоксиду вуглецю проводили у діапазоні температури 150–300 °С і тиску 1,0 МПа. Мольне від-

ношення вихідної суміші $n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2) = 1/1,18$ та її витрати становили $5-7 \text{ см}^3/\text{хв}$. Організовано радіальну подачу сировини вздовж поверхні мембрани з передбаченим осьовим переносом активованого водню, у вигляді протонів, через поперечний переріз мембрани. Розроблені мембранно-каталітичні композити являють собою поєднання активної каталітичної та протонопровідної складових, нанесених на термо- та хемостійкий гнучкий носій – термостійку тканину кевлар (виробництво фірми “Дюпон”). У ролі протонопровідної складової було використано продукт окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену, який одержували за методикою [14]. Каталітичну композиційну мембрану виготовляли наступним чином: спочатку подрібнений протонний провідник відомої маси у вигляді пасти припресовували до носія з обох боків під тиском $25,0 \text{ МПа}$. На сформований протонопровідний компонент зверху в такий же спосіб наносили каталітичний компонент. До отриманого композиту приєднували струмовиводи із сітки з нержавіючої сталі. Діаметр робочої поверхні мембранно-каталітичного композиту складає 25 мм , що відповідає площі $4,9087 \text{ см}^2$. Принципова схема сформованого мембранно-каталітичного композиту, готова до завантаження в реактор, подана на рис. 1.

При виготовленні активних електродів мембранно-го композиту були використані стандартні широко-вживані промислові каталізатори: платинований оксид алюмінію ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), алюмонікельмолібденовий ($\text{Ni}/\text{Mo}/\text{Al}$), платинований оксид алюмінію із добавкою заліза ($\text{Fe}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Елементний склад активних каталітичних компонентів визначено методом рентгенофлуоресцентного аналізу (EXPERT3L W168U). Результати елементного аналізу відновлених металовмісних каталітичних компонентів наведені у табл. 1.

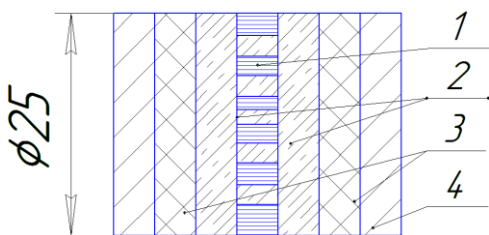


Рис. 1. Принципова схема мембранно-каталітичного композиту: 1 – носій; 2 – протонопровідний матеріал; 3 – каталітичний компонент; 4 – струмовиводи із нержавіючої сітки

Вміст вуглеводнів $\text{C}_1\text{--C}_5$ у газовій фазі визначали газохроматографічним аналізом приладом «Chrom-5» (Чехія) з полум'яно-іонізаційним детектором. Прилад обладнаний колонкою із нержавіючої сталі довжиною 3 м та внутрішнім діаметром 3 мм , заповненій сорбентом – 17% сквалану на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Газ-носієй – аргон. Температура колонки – 60°C , температура детектора – 130°C . Обробку результатів аналізу здійснювали із використанням методу абсолютного градування за висотами хроматографічних піків.

Результати та обговорення

Одним із проблемних питань проведення процесу гідрогенізації діоксиду вуглецю є утворення води. Проблема полягає в тому, що саме вода для даного процесу виступає своєрідною «каталітичною отрутою» – блокує активні центри і гальмує гідрогенізацію CO_2 в цілому.

Вирішенням цієї проблеми – це є застосування принципу «водневого насосу» [15], який дозволяє організувати перенос води, у даному випадку, з активних каталітичних центрів.

Каталітичні дослідження активності мембранних каталізаторів проводили у двох порівняльних режимах – із накладанням різниці потенціалів на електроди та без накладання напруги постійного струму (класичний каталіз). Накладання зовнішньої різниці потенціалів давало можливість організувати крізь мембранний каталізатор направлений потік протонів, тим самим застосувавши принцип роботи «водневого насосу». За цим принципом під дією прикладеної різниці потенціалів до металевих центрів каталізатора, які відіграють роль електродів, створюється направлений потік протонів з анодної зони до катодної крізь активні центри каталізатора. Рух протонів здійснюється у протонопровідному матеріалі вздовж системи кратних зв'язків та через гідратне оточення кислотних центрів [13, 16, 17].

Слід відмітити, що створення потоку протонів величиною $0,030 \text{ А}$, яку визначали за величиною електронного струму у зовнішньому електричному ланцюзі, крізь мембрану дозволило підвищити швидкість перетворення діоксиду вуглецю майже у $3-4$ рази. Якщо в діапазоні $150-300^\circ\text{C}$ піддавалося перетворенню від $0,005$ до $0,012 \text{ г CO}_2$ на 1 г каталізатора за 1 годину, то накладання напруги дозволило підняти вказані значення до $0,020$ та $0,040$ відповідно.

Таблиця 1. Склад металовмісних каталітичних компонентів гідрогенізації CO_2

Каталізатор	Компонент, %					
	Pt	Ni	Mo	Fe	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	інші
1 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,68	–	–	–	97,10	S – 0,21; Cl – 2,01
2 $\text{Ni}/\text{Mo}/\text{Al}$	–	7,91	17,82	–	74,27	–
3 $\text{Fe}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,18	–	–	19,57	78,78	S – 0,32; Si – 0,13; Zn (10 ppm); Mo (35 ppm)

За результатами газохроматографічного аналізу за класичним варіантом у продуктах гідрогенізації було виявлено лише метан, тобто спостерігається лише процес гідрування. Проведення процесу в умовах направленого потоку протонів показало, що окрім метану ще є інші вуглеводневі сполуки, вміст яких наведено у табл.2.

Таким чином, зростання швидкості конверсії діоксиду вуглецю у присутності потоку протонів порівняно з його відсутністю свідчить про підвищення активності композитних мембранних каталізаторів процесу гідрогенізації. Встановлено, що при проведенні гідрогенізації CO₂ у присутності штучного потоку протонів відбувається зміна складу одержуваних продуктів, що вказує на зміну механізму процесу. У даному випадку спостерігається не тільки гідрування, а ще й нарощування вуглецевого ланцюга. Виходячи з цього можна припустити, що штучний потік протонів значною мірою посилює гідруючі властивості біфункціонального каталізатора і відповідно ініціює радикальний механізм перебігу процесу, що не характерно для низьких температур.

Утворення радикалів при низьких температурах можна пояснити лише перебігом електродних процесів окиснення водню на аноді і відновлення протонів направленого потоку на катоді.

На нашу думку, саме зміна інтенсивності потоку протонів впливає на зміну концентрації адсорбованого водню, тобто радикалів на поверхні каталізатора. Враховуючи те, що на платині та нікелі стадія видалення адсорбованого водню є лімітуючою згідно з результатами О.Н. Фрумкіна [18], то можна припустити, що при великих інтенсивностях потоку протонів поверхня каталізатора буде максимально вкрита атомарним воднем. Саме утворення атомарного водню на аноді і катоді при протіканні електродних процесів є відповідальним за перебіг реакції гідрогенізації CO₂ за радикальним механізмом з утворенням метану. А оскільки, метан скоріш за все утворюється через метил-радикали – ці частинки достатньо нестабільні при низьких температурах, тому вони можуть приймати участь і у процесі нарощування вуглецевого ланцюга.

Таблиця 2. Розподіл продуктів реакції гідрогенізації діоксиду вуглецю на композитному мембранному каталізаторі у потоці протонів

СПОЛУКА	КАТАЛІЗАТОР	ТЕМПЕРАТУРА, °C			
		150	200	250	300
Метан	Pt/Al ₂ O ₃	95,0	90,0	86,0	86,2
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	30	34	38	39
	Ni/Mo/Al	90,0	86,0	82,0	72,0
Етан	Pt/Al ₂ O ₃	3,0	5,0	7,0	4,0
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	Ni/Mo/Al	5	9	11	9,5
Пропан	Pt/Al ₂ O ₃	1,5	3,0	3,5	2,5
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	Ni/Mo/Al	2,4	2,6	3,4	5,5
Бутан	Pt/Al ₂ O ₃	0,1	0,5	0,8	2,8
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	0,8	0,2	0,3	0,5
	Ni/Mo/Al	1,1	0,7	0,9	5,1
Ізо-Бутан	Pt/Al ₂ O ₃	0,4	1,5	2,7	4,5
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	Ni/Mo/Al	1,5	1,7	2,7	7,9
Етен	Pt/Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	25	22	21	18,4
	Ni/Mo/Al	-	-	-	-
Пропілен	Pt/Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	39,0	43,1	39,8	40,0
	Ni/Mo/Al	-	-	-	-
Бутен	Pt/Al ₂ O ₃	-	-	-	-
	Fe/Pt/Al ₂ O ₃	5,2	0,7	0,9	2,1
	Ni/Mo/Al	-	-	-	-

Враховуючи як каталітичні властивості різних металів у відношенні розщеплення водню, так і електрокаталітичні властивості цих же металів, то їх всіх можна розділити на три групи в залежності від міцності зв'язку Me-H [18]. Це вказує на те, що виділення або розщеплення водню на різних металах може перебігати за трьома механізмами, які мають відповідні лімітуючі стадії. Для першого лімітуючою є стадія розряду – передача електрона протону або навпаки. Для другого – рекомбінація – гомолітична дисоціація молекулярного водню на атомарний і навпаки. Для третього – електрохімічна адсорбція або десорбція-розрядження протону безпосередньо на адсорбованому атомарному водні і навпаки. Тобто окисно-відновний центр каталізатора може вести як процес гідрування, так і процес генерації протонів через стадію утворення атомарного водню, який, у свою чергу, є радикалом. Враховуючи це, тільки платина і нікель, у даному випадку, формують активні агломерати окисно-відновних центрів, здатних для хемосорбції молекулярного водню з наступною його дисоціацією на атомарний, що відповідає класичному процесу гідрування.

У випадку із залізом координація активного центру побудована таким чином, що на ньому ускладнений перебіг процесу гомолітичного розпаду молекули водню, що пов'язано зі стеричними факторами. Тобто, якщо на платині і нікелю молекулярний водень може дисоціювати на атомарний і навпаки, утворюючи рівноцінний зв'язок як у молекулі водню, то на залізі це майже не відбувається. Це пояснюється тим, що величина зв'язку залізо-водень не дорівнює половині величини зв'язку водень-водень. У свою чергу, це пояснює те, чому на залізовмісному каталізаторі майже не відбувається процес гідрування.

Стосовно генерації потоку протонів, що відбувається на активних центрах. У роботах О.Н. Фрумкіна [18] було доведено, що адсорбована молекула водню на активному центрі із лімітуючою стадією розряду представляє собою диполь, обернений від'ємною стороною до розчину електроліту. У даному випадку електролітом виступає вода, що утворюється у процесі гідрування CO₂. Як підсумок маємо адсорбований атомарний водень (радикал), протон у розчині і електрон у зовнішньому електричному ланцюгу. Оскільки, для процесу гідрогенізації одного атому водню недостатньо, то він як доволі активна частинка виступає ініціатором радикальних процесів. Так як в системі відбувається утворення метану, то це свідчить про перебіг процесу гідрогенізації. В свою чергу молекули метану можуть вступати в реакцію із атомарним воднем («водневого насосу»), утворюючи при цьому метильні радикали, які вже ініціюють перебіг реакцій нарощування вуглецевого ланцюга.

Аналіз продуктів реакції показав, що основну каталітичну активність мембранний композит проявляє по

анодній камері. Це пов'язано з тим, що при роботі «водневого насосу» відбувається перенос води у вигляді гідратної оболонки протона. Оскільки рух протона направлений від анодної зони до катодної, то відповідно спостерігається відведення води, як продукту процесу гідрогенізації, із каталітичної поверхні. З іншого боку, відновлення гідратованих протонів на катоді, призводить до накопичення надлишкової води на його поверхні, що спричиняє блокування каталітичних центрів. Оскільки, в анодній зоні перебігають процеси окиснення, то наявність ненасичених сполук вказує, що при генерації потоку протонів відбуваються ще й реакції дегідрування.

Таким чином експериментально було показано, що генерація потоку протонів через мембранний композит, в залежності від вибраного каталітичного компонента, дозволяє наступне: платинований γ -оксид алюмінію веде процес гідрогенізації, де основним продуктом є метан. Активний каталітичний компонент алюмонікельмолібдат селективно гідрує діоксид вуглецю до метану з можливістю нарощування карбонового ланцюга із утворенням алканів. Залізовмісний каталітичний компонент селективно гідрує діоксид вуглецю до метану з можливістю нарощування карбонового ланцюга і утворення алкенів. За сумарним аналізом відносних показників процесу гідрогенізації CO₂ слід відмітити, що максимальну каталітичну активність проявляє анодна сторона. Це пояснюється тим, що при відновленні CO₂ утворюється вода, яка, у свою чергу, при генерації потоку протонів приймає участь в утворенні гідратної оболонки протона. Направлений потік протонів сприяє переносу води із анодної у катодну камеру. Відновлення гідратованих протонів на катоді приводить до вивільнення води, яка вкриває всю його поверхню, блокуючи при цьому активні центри каталізатора.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках науково-дослідної роботи «Мембранно-каталітичний спосіб отримання нижчих олефінів гідрогенізацією діоксиду вуглецю» (за проектом 2.1.10.31-17 на 2017-2019 рр.)

Література

1. Centi G., Iaquaniello G., Perathoner S. Can we afford to waste carbon dioxide? Carbon dioxide as a valuable source of carbon for the production of light olefins. *ChemSusChem*. 2011. V.4, 9. P. 1265–1273. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100313>
2. Aresta M., Karimi I., Kawi S. *An Economy Based on Carbon Dioxide and Water: Potential of Large Scale Carbon Dioxide Utilization*. Switzerland, 2019. 450 с. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15868-2>
3. Dr. Helmenstine A. M. *Heat of formation or standard enthalpy of formation table*. 2020. URL: <https://www.thoughtco.com/common-compound-heat-of-formation-table-609253>. (27.01.2020).

4. Aresta M. Dibenedetto A. Beyond fractionation in microalgae utilization. *Bioenergy with carbon capture and storage*. Elsevier. 2019. P. 173-193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816229-3.00009-0>

5. Aresta M. *Carbon dioxide as chemical feedstock*. Weinheim, 2010. 393 с. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000097>

6. Meshkini Far R., Dyachenko A., Gaidai S., Bieda O., Filonenko M., Ishchenko O. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation at atmospheric pressure. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 133. N.4. P.1088-1090. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1088>.

7. Zhlyudenko M., Dyachenko A., Bieda O., Gaidai S., Filonenko M., Ischenko O. Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 133. N.4. P.1084-1087. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1084>.

8. Meshkini Far R., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S., Ischenko O., Lisnyak V. CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*. 2018. 11(3), 1850057. 1-6. <https://doi.org/10.1142/S1793604718500571>.

9. Huang Y., Meng X., Dang Z., Shanzhi W., Chuanan Z. Light Olefin Synthesis from Carbon Dioxide by Hydrogenation over Supported on ZSM-5 Zeolite Catalyst. *J. Chem.Soc. Chem Commun*. 1995. V. 9. P. 1025-1026. <https://doi.org/10.1039/C39950001025>

10. Wambach J., Baiker A., Wokaun A. CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts. *Phys Chem Chem Phys*. 1999. V. 1. P. 5071-5080. <https://doi.org/10.1039/A904923A>

11. Dai B., Zhou G., Ge S., Hongmei X., Zhaojie J., Guizhi Z., Kun X. CO₂ reverse water-gas shift reaction on mesoporous M-CeO₂ catalysts. *J. Chem Eng*. 2017. V. 95. P. 634-642. <https://doi.org/10.1002/cjce.22730>

12. Kunkes E.L., Studt F., Abild-Pedersen F., Schlöglac R., Behrens M. Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: is there a common intermediate or not? *J Catal*. 2015. V. 328. P. 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.016>

13. V.A. Bortyshevskyy, D.S. Kamenskyh, V.A. Yevdokymenko, R.V. Korzh, T.V. Tkachenko, S.L. Melnykova, V.G. Motorniy Synthesis of carbonic-nickel nanostructures and their application for proton pumps. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen System. Part of the series NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. 2008. 137-150.

14. В.В. Коршак, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев Синтез полимерных ацетиленидов. *Высокомолекулярные соединения*. 1960. 2. 1824-1827.

15. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. *Электрохимические генераторы*. М., 1982. 448 с.

16. Євдокименко В.О. *Одержання ізопропілового спирту на протонопровідних каталітичних мембранах*: автореф. дис. ...канд. хім. наук: 02.00.13 / ІБОНХ НАНУ. К., 2005. 18 с.

17. Ткаченко Т.В. *Одержання низькомолекулярних симетричних етерів на протонопровідних каталітич-*

них мембранах: автореф. дис. ...канд. хім. наук: 02.00.13 / ІБОНХ НАНУ. К., 2008. 22 с.

18. Фрумкин А.Н. *Избранные труды: Электродные процессы*. М., 1987. 336с.

References

1. Centi G., Iaquaniello G., Perathoner S. Can we afford to waste carbon dioxide? Carbon dioxide as a valuable source of carbon for the production of light olefins. *ChemSusChem*. 2011. V.4, 9. P. 1265-1273. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100313>

2. Aresta M., Karimi I., Kawi S. *An Economy Based on Carbon Dioxide and Water: Potential of Large Scale Carbon Dioxide Utilization*. Switzerland, 2019. 450 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15868-2>

3. Dr. Helmenstine A. M. *Heat of formation or standard enthalpy of formation table*. 2020. URL: <https://www.thoughtco.com/common-compound-heat-of-formation-table-609253>. (27.01.2020).

4. Aresta M. Dibenedetto A. Beyond fractionation in microalgae utilization. *Bioenergy with carbon capture and storage*. Elsevier. 2019. P. 173-193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816229-3.00009-0>

5. Aresta M. *Carbon dioxide as chemical feedstock*. Weinheim, 2010. 393 p. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000097>

6. Meshkini Far R., Dyachenko A., Gaidai S., Bieda O., Filonenko M., Ishchenko O. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation at atmospheric pressure. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 133. N.4. P.1088-1090. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1088>.

7. Zhlyudenko M., Dyachenko A., Bieda O., Gaidai S., Filonenko M., Ischenko O. Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 133. N.4. P.1084-1087. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1084>.

8. Meshkini Far R., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S., Ischenko O., Lisnyak V. CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*. 2018. 11(3), 1850057. 1-6. <https://doi.org/10.1142/S1793604718500571>.

9. Huang Y., Meng X., Dang Z., Shanzhi W., Chuanan Z. Light Olefin Synthesis from Carbon Dioxide by Hydrogenation over Supported on ZSM-5 Zeolite Catalyst. *J. Chem.Soc. Chem Commun*. 1995. V. 9. P. 1025-1026. <https://doi.org/10.1039/C39950001025>

10. Wambach J., Baiker A., Wokaun A. CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts. *Phys Chem Chem Phys*. 1999. V. 1. P. 5071-5080. <https://doi.org/10.1039/A904923A>

11. Dai B., Zhou G., Ge S., Hongmei X., Zhaojie J., Guizhi Z., Kun X. CO₂ reverse water-gas shift reaction on mesoporous M-CeO₂ catalysts. *J. Chem Eng*. 2017. V. 95. P. 634-642. <https://doi.org/10.1002/cjce.22730>

12. Kunkes E.L., Studt F., Abild-Pedersen F., Schlöglac R., Behrens M. Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: is there a common intermediate or not? *J Catal*. 2015. V. 328. P. 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.016>

13. V.A. Bortyshevskyy, D.S. Kamenskyh, V.A. Yevdokymenko, R.V. Korzh, T.V. Tkachenko, S.L. Melnykova, V.G. Motorniy. Synthesis of carbonic-nickel nanostructures and their application for proton pumps. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen System. Part of the series NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. 2008. 137-150.

14. Korshak V.V., Sladkov A.M., Kudryavtsev Yu.P.: The synthesis of polymeric acetylenides, *Vysokomolek. Soed.* 1960. 2. P. 1824-1827. (in Russian).

15. Lidorenko N.S., Muchnik G.F. *Elektrokhimicheskkiye generatory*. M., 1982. 448 c. (in Russian)

16. Yevdokymenko V.O. *Isopropanol Obtaining over Proton Conductive Catalytic Membranes*: thesis for a candidate's degree in chemical sciences: 02.00.13. IBOPC NASU. K., 2005. 18 c. (in Ukrainian)

17. Tkachenko T.V. *Low-Molecular Symmetric Ether Obtaining over Proton Conductive Catalytic Membranes*: thesis for a candidate's degree in chemical sciences: 02.00.13. IBOPC NASU. K., 2008. 22 p. (in Ukrainian)

18. Frumkin A.N. *Izbrannyye trudy: Elektroodnyye protsessy*. M., 1987. 336s. (in Russian)

Надійшла до редакції 27.01.2020 р.

Hydrogenation of carbon dioxide as an alternative source of hydrocarbons

D.S. Kamensky, V.O. Yevdokymenko, T.V. Tkachenko, N.Y. Khimach, V.I. Kashkovsky

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanskaya str, Kyiv-94, 02094, Ukraine, +380 44 292 2980, +380 44 573 2552, E-mail: kam04@ukr.net

Nowadays, one of the most promising areas is the chemical utilization of carbon dioxide into chemical products and fuels. Carbon dioxide hydrogenation on catalytic composite membranes for obtaining lower hydrocarbons was studied. The developed membrane-catalytic composites are a combination of active catalytic and proton-conducting components deposited on a thermal- and chemical-resistant flexible carrier – heat-resistant Kevlar fabric. As the proton-conducting component was the product of the oxidizing dehydropolycondensation of acetylene. In the assembling of active electrodes of the membrane composite standard widely applied industrial catalysts were used: platinum aluminium oxide (Pt/Al₂O₃), aluminium-nickel molybdenum (Ni/Mo/Al), platinum aluminium oxide with the addition of iron (Fe/Pt/Al₂O₃). Catalytic studies were carried out in a flow-type laboratory reactor, an internal volume divided into two chambers by a composite catalytic membrane. The hydrogenation of carbon dioxide was carried out in the temperature range of 150–300 °C and a pressure of 1.0 MPa and the molar ratio of the initial mixture $n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2) = 1/1.18$. The application of the "hydrogen pump's" principle has allowed in 3-4 times to increase the activity of the membrane composite catalyst. It has been experimentally shown that the generation of proton flux through a membrane composite, depending on the selected catalytic component, allows the hydrogenation of carbon dioxide to produce lower hydrocarbons from C₁ to C₅. The active catalytic component, which contains platinum or nickel, leads to the selective hydrogenation of CO₂ to methane with the possibility of increasing the carbon chain with the formation of alkanes. The iron-containing catalytic component allows the hydrogenation of carbon dioxide to methane with the possibility of increasing the carbon chain and the formation of alkenes.

Keywords: hydrogenation, carbon dioxide, catalytic composite membranes, hydrocarbons C₁-C₅, directional flow of hydrated protons