

УДК 661.721.41

*В.М. Вязовик***ЕЛЕКТРОННО-КАТАЛІТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В ФОРМАЛЬДЕГІД ТА МЕТАНОЛ****Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси, Україна**

Починаючи з середини XIX століття відзначається стійке зростання кількості CO<sub>2</sub> в атмосфері, яке призводить до глобального потепління за рахунок парникового ефекту. CO<sub>2</sub> може бути використаний для одержання великої кількості органічних сполук. Утворення цих сполук залежить від методів переробки CO<sub>2</sub>, до яких відносяться такі методи, як біологічні, термічна конверсія, фотохімічні, плазмові. Більшість з них використовують каталізатори. Одним із плазмових методів є електронно-каталітичний метод з використанням бар'єрного розряду. Дослідження з каталітичного перетворення CO<sub>2</sub> в метанол з формальдегід здійснювали на лабораторній установці, до складу якої входили два джерела низькотемпературної плазми – розрядників, в одному з яких знаходиться гетерогенний каталізатор. Як джерело водню використовувалася пара води. Було досліджено утворення метанолу і формальдегіду при різних режимах роботи установки. Визначено вплив витримки проби протягом доби. В результаті цього відбувається збільшення концентрації метанолу в пробі від 5,8% до 49,74% та формальдегіду від 4,1% до 50,01% для різних режимів роботи установки. Спостережені результати пояснені різким збільшенням виходу кисневмісних радикалів HO<sub>2</sub><sup>•</sup> та HO<sup>•</sup>, які формуються при взаємодії озону, що утворився з CO<sub>2</sub> в зоні розряду, з водними розчинами.

**Ключові слова:** діоксид вуглецю, електронно-каталітичний метод, бар'єрний розряд, формальдегід, метанол.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-11-17

**Вступ**

Вуглекислий газ в атмосфері Землі є малою компонентою сучасної земної атмосфери. Станом на початок кінця січня 2022 року концентрація його в атмосферному повітрі становила біля 417 ppm<sup>1</sup>, тоді як вже на кінець січня 2023 року вона вже складає біля 416 ppm<sup>1</sup> і продовжує збільшуватися. В Україні, яка займає 27 місце із 213 за кількістю CO<sub>2</sub>, ці викиди складають біля 225 млн тон<sup>2</sup>. Перші три місця займають Китай – 10065 млн тон, США – 5416 млн тон, Індія – 2654 млн тон. Загалом за 2018 рік в результаті діяльності людини в атмосферу було викинуто більше 36573 млн тон CO<sub>2</sub>.

Викиди такої великої кількості CO<sub>2</sub> можуть призвести до глобального потепління за рахунок парникового ефекту. Так, в спеціальній доповіді про глобальне потепління Міжнародної групи експертів зі зміни клімату (МГЕЗК) в Інчхоні, Республіка Корея, 6 жовтня 2018 р. вказувалося, що при поточних темпах викидів в період між 2030 і 2050 роками в світі настане потепління на 1,5<sup>0</sup>C, що призведе до суттєвої зміни клімату. Генеральний секретар Всесвітньої метеорологічної організації, проф. Петтері Тааласа вказує, що «Середня глобальна температура вже більш ніж на 1<sup>0</sup>C вище, ніж в доіндустріальну епоху. Обсяг арктичного морського льоду зменшується, а підви-

<sup>1</sup> CO<sub>2</sub>. Earth is live!! Daily CO<sub>2</sub>. <https://www.co2.earth/daily-co2> (дата звертання 28.01.2023).

<sup>2</sup> Global Carbon Atlas. CO<sub>2</sub> Emissions. <http://www.globalcarbonatlas.org/ru/CO2-emissions> (дата звертання 28.01.2023).

© В.М. Вязовик, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Electron-catalytic conversion of carbon dioxide into formaldehyde and methanol*

шення рівня моря прискорюється. Ми страждаємо від більш екстремальних погодних умов. Підвищення температури на кожну частку градуса має значення»<sup>3</sup>.

Головним напрямом у боротьбі зі зміною клімату вважається спільне зниження кількості викидів парникових газів в атмосферу Землі, декарбонізація (уловлювання й зберігання вуглецю) та конверсія  $\text{CO}_2$  в продукти палива та нафтохімії. Ці проблеми можна було б вирішити, якщо б знайшовся ефективний спосіб використання діоксиду вуглецю як джерела вуглецю при виробництві палива і хімічної сировини. Перетворення  $\text{CO}_2$  в хімікати та енергоносії з доданою вартістю вважається однією з чотирьох пріоритетних напрямів розвитку економіки різних країн.

На рис. 1 схематично зображені сполуки, які можуть бути одержані з  $\text{CO}_2$ . Для одержання різноманітних сполук з  $\text{CO}_2$  можуть бути використанні різноманітні способи [1–10]. Це звичайна термічна конверсія  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ : штучний фотосинтез; сонячна термохімічна конверсія; фотохімічна конверсія; нехімічна конверсія; електрохімічна конверсія; плазмова технологія для конверсії  $\text{CO}_2$ . В даній роботі основна увага була приділена розряду діелектричного бар'єру або бар'єрному розряду.

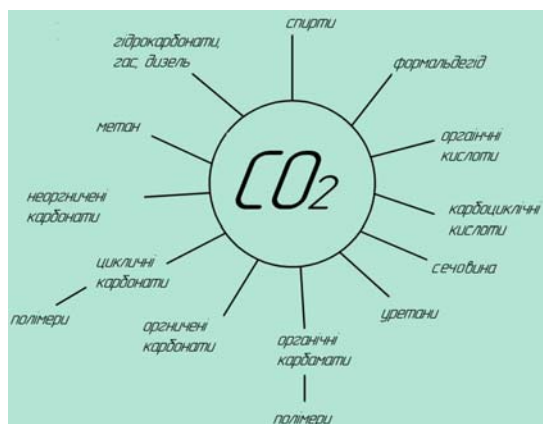


Рис. 1. Сполуки, що можна одержати із  $\text{CO}_2$  [1]

Бар'єрний розряд це розряд, який виникає в газі під дією прикладеної до електродів високої напруги, при цьому хоча б один із електродів повинен бути покритий діелектриком. Присутність діелектрика зменшує швидкість виходу електрона з поверхні електрода (за рахунок подолання опору діелектрика), ослаблює його кінетичну енергію при впливі на молекули газу, котрі піддаються впливу розряду, і не дає можливості утворен-

ня лавини електронів, які призводять до пробую, а значить перетворення бар'єрного розряду в дугу.

Плазму і каталізatori можна поєднувати в різних комбінаціях: каталізатор просторово відділений від ділянки плазми, або знаходиться всередині ділянки розряду. Конфігурації традиційного поєднання плазми і каталізатора наведені на рис. 2. У традиційному експерименті з термічного каталізу молекули дисоціативно адсорбуються на каталізаторі з енергією, яка подається у вигляді тепла. При плазмовому каталізі частинки активуються плазмою через збудження, іонізацію або дисоціацію електронами в газовій фазі або на поверхні каталізатора. Основна відмінність між одностадійною і двостадійною конфігурацією полягає в типі частинок, діям яких піддається каталізатор. У двостадійній конфігурації кінцеві продукти і довгоживучі проміжні продукти будуть взаємодіяти з каталізатором, тоді як в одностадійній конфігурації каталізатор також може взаємодіяти з усіма короткоживучими речовинами, включаючи збуджені з'єднання, радикали, фотони і електрони.

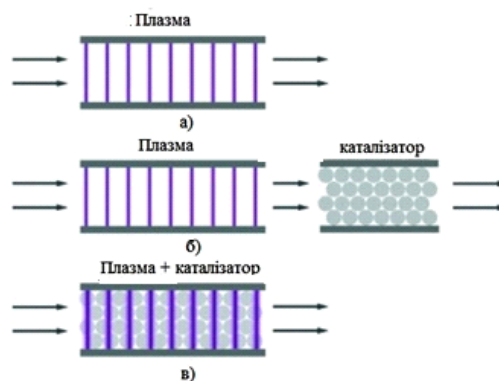


Рис. 2 Конфігурації поєднання плазми і каталізатора: (а) – одна плазма без каталізатора, (б) – каталізатор нижче по потоку від розряду (двостадійна конфігурація) і (в) – каталізатор безпосередньо всередині зони розряду (одностадійна конфігурація) [3,8]

### Методика експерименту

У роботі запропоновано використовувати схему двостадійної обробки газової суміші: спочатку для активації хімічних реакцій і утворення радикалів у первинному електричному розряді (чистій плазмі) і для безпосереднього процесу синтезу на каталізаторі при низькій температурі. плазмова зона у другому розряднику (рис. 3).

Дослідження по електронно-каталітичному

<sup>3</sup> Press release: Special Report on Global Warming of 1.5°C. Incheon, Republic of Korea: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). – 7 October 2018. – Retrieved 7 October 2018. – 32 p.

перетворенню вуглекислого газу в метанол і формальдегід проводили на установці (рис. 4), що складалася з блоку попередньої підготовки газоподібної суміші, системи розрядників – джерел бар'єрного розряду і холодильника.

Газоподібний  $\text{CO}_2$  з балона з витратою  $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$  направлявся в зволожувач, де при температурі  $70^\circ\text{C}$  насичувався паром води. Зволожений вуглекислий газ направлявся на первинний розрядник, де відбувалися процеси активації вуглекислого газу та руйнування парів води з утворенням водню, кисневмісних радикалів  $\text{HO}^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$ , які мають суттєве значення в перетворенні вуглекислого газу. Як розрядник використовували озонатор Сіменса з кварцового скла при товщині стінки  $2 \text{ мм}$ . Напруга в розряднику  $10 \text{ кВ}$ . Час перебування газової суміші в зоні розряду біля  $0,3 \text{ с}$ .

Газова суміш, що містить  $\text{CO}$ , водень, атомарний кисень та кисневмісні радикали  $\text{HO}^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$ , після первинного розрядника направлялась на вторинний розрядник, який знаходився для підтримання температури  $250\text{--}450^\circ\text{C}$  в трубчастій

печі. Вторинний розрядник представляв собою кварцову трубку з товщиною стінки  $2 \text{ мм}$ , в якій розташовані високовольтний і заземлюючий електроди. Між цими електродами був розташований катализатор.

Газ, який містить крім раніше згадуваних речовин, ще й органічні сполуки, а саме формальдегід і метанол, направлявся на холодильник та пробовідбірник – склянку Дрекселя з  $50 \text{ см}^3$  дистильованої води.

Аналіз поглинених водою метанолу та формальдегіду проводили на спектрофотометрі марки «UV-5800PC» в режимі сканування з кроком  $0,5 \text{ нм}$ .

Одночасно з проведенням досліду, вимірювалися сумарні витрати електроенергії для обох розрядників.

#### Результати та обговорення

Катализатор, що досліджувався, мав наступний склад:  $\text{Cr } 18\%$ ,  $\text{Ni } 10\%$ ,  $\text{Ti } 1\%$ ,  $\text{Fe } 71\%$ . Такий склад катализатора вибраний виходячи із наступних міркувань. Більшість сучасних катализаторів по синтезу метанолу і формальдегіду

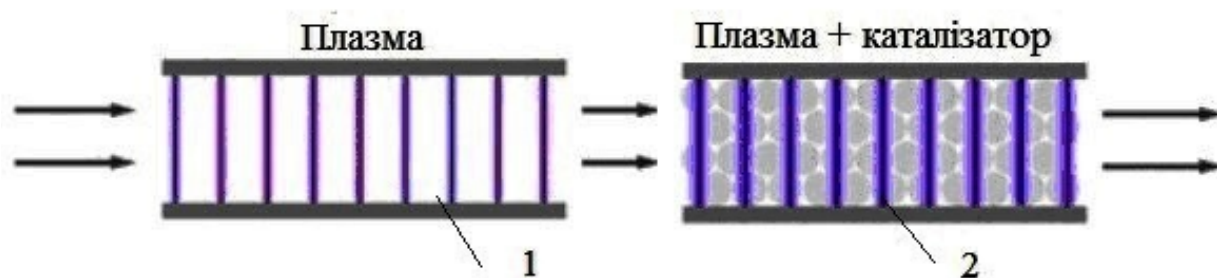


Рис. 3. Схема переробки  $\text{CO}_2$  в органічні сполуки: 1 – первинний розрядник, 2 – вторинний розрядник

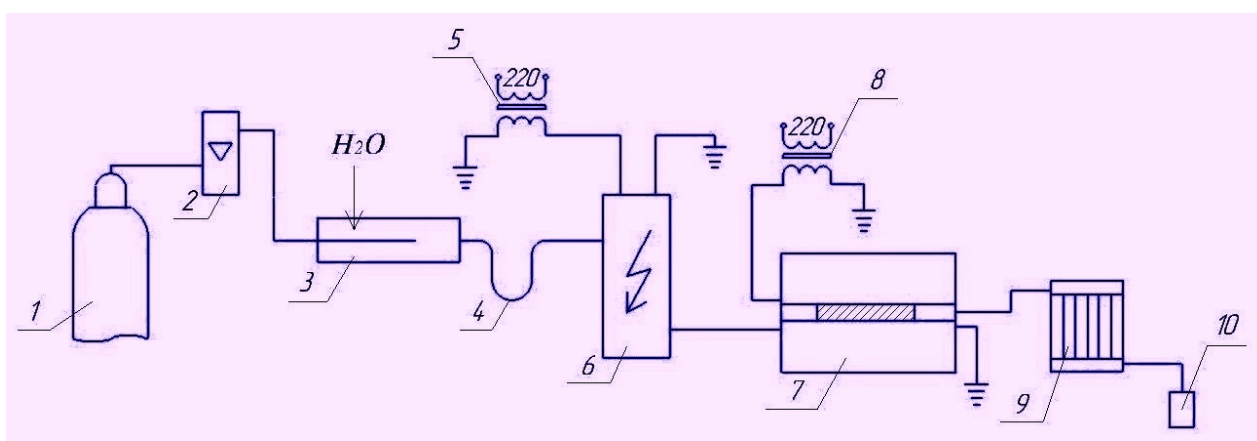


Рис. 4. Дослідна лабораторна установка по електронно-каталітичному переробленню  $\text{CO}_2$  в метанол та формальдегід: 1 – балон  $\text{CO}_2$ ; 2 – ротаметр; 3 – зволожувач; 4 – конденсатор-відвідник; 5 – джерело живлення 1; 6 – газорозрядник 1; 7 – трубчаста піч з катализатором та газорозрядник 2; 8 – джерело живлення 2; 9 – холодильник; 10 – пробовідбірник

найчастіше містять оксиди міді, цинку та хрому [9]. Ці каталізатори значно дешевші, ніж паладієві. Однак, у попередніх дослідженнях [10,11] було встановлено, що в присутності водню і кисневмісних радикалів в зоні низькотемпературної плазми ці оксиди дуже швидко відновлюються до металів, отже мідь з цинком втрачаються. Хром більш стійкий і в низці випадків його, навпаки, додають для підвищення стійкості каталізаторів. Тому з каталізатора було виключено мідь і цинк. Додавання нікелю і титану згідно з даними [7,8] підвищує степінь конверсії CO<sub>2</sub> і парів води. Згідно з [8] саме 10% нікелю і титану забезпечують найбільший ступінь конверсії. Також додавання цих металів для підвищення степені конверсії згадується в роботах [4,5]. Залізо є стійким носієм для каталізатору, і його використання дозволяє розширити спектр органічних сполук, що можуть бути одержані з CO<sub>2</sub>. [5]. Використання металів, як каталізаторів, покращує енергетичні характеристики вторинного розрядника і дозволяє збільшити утворення озону і кисневмісних радикалів.

Дослідження здійснювали при наступних умовах: на первинному розряднику температурах біля 70°C, напруга 10кВ; на вторинному розряд-

нику температура змінювалася в межах 250–400°C, напруга – від 7 до 11 кВ. Було також досліджено зміну концентрації формальдегіду і метанолу в відібраних пробах через добу. Результати досліджень надані в таблиці. Наведені концентрації формальдегіду і метанолу відповідають значенням, які утворюються з 1 дм<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Як видно з таблиці, на утворення формальдегіду і метанолу впливає температура на каталізаторі та напруга на вторинному розряднику.

З аналізу виходів формальдегіду і метанолу, видно, що утворення метанолу збільшується зі збільшенням температури. Так, спостерігалось збільшення утворення метанолу в пробі відразу після досліду з 0,3419 г (для температури 250°C і напруги 11 кВ) до 0,9317 г (для температури 350°C і напруги 10 кВ), для формальдегіду – з 0,1549 г (для температури 250°C і напруги 10 кВ) до 0,5589 г (для 350°C і напруги 10 кВ).

При визначенні вмісту формальдегіду та метанолу в пробі через добу спостерігалася зміна їх вмісту. Так, в пробі при температурі 250°C і напрузі 11 кВ відбувалося збільшення метанолу до 0,34 г, тоді як при температурі на каталізаторі 350°C спостерігається більшу зростання вмісту метанолу. В пробі при напрузі 10 кВ вміст мета-

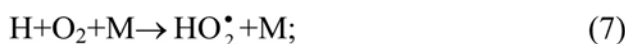
#### Результати дослідження по перетворення вуглекислого газу в метанол та формальдегід

Напруга в розрядниках, кВ		Концентрація в пробі відразу після досліду, що утворилися з 1 дм <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> г		Концентрація в пробі через добу що утворилися з 1 дм <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> г		Відсоток зміни концентрації через добу, %		Витрати електроенергії на 1 дм <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> , Вт·год
		формальдегід	метанол	формальдегід	метанол	формальдегід	метанол	
температура на каталізаторі 250°C								
10	0	0,1232	0,3735	0,0951	0,3422	-22,8	-22,8	-
	7	0,0748	0,2219	0,0839	0,2692	12,1	21,3	1,11
	8	0,094	0,2894	0,1248	0,3383	32,7	16,9	1,16
	9	0,136	0,3297	0,1529	0,3905	12,4	18,4	1,24
	10	0,1549	0,3976	0,1613	0,4206	4,1	5,8	1,42
	11	0,1394	0,3419	0,1624	0,4244	16,5	24,1	1,52
температура на каталізаторі 300°C								
10	0	0,0716	0,2578	0,0554	0,2083	-22,6	-19,2	-
	7	0,0574	0,1901	0,058	0,2129	1,04	11,99	1,11
	8	0,0813	0,2432	0,1076	0,2848	32,3	17,1	1,17
	9	0,1198	0,3299	0,1417	0,3513	18,2	6,44	1,28
	10	0,1329	0,3934	0,1537	0,4665	15,6	18,6	1,39
	11	0,1238	0,3231	0,1342	0,4595	8,4	42,2	1,48
температура на каталізаторі 350°C								
10	0	0,2853	0,3869	0,3563	0,2823	24,9	-27,04	-
	7	0,2411	0,1478	0,373	0,1741	54,7	17,78	1,27
	8	0,448	0,5326	0,534	0,748	19,2	40,48	1,33
	9	0,4959	0,7052	0,7439	0,8778	50,01	24,48	1,36
	10	0,5589	0,9317	0,7754	1,3911	38,7	49,38	1,39
	11	0,535	0,8459	0,7686	1,2666	43,7	49,7	1,58



нолу збільшується до 1,3911 г, тобто на 49,3% від початкового значення. При напрузі 11 кВ це збільшення досягає максимального значення і складає біля 49,7%. Схожа картина спостерігається і для утворення формальдегіду: при температурі 350°C і напрузі 9 кВ спостерігається збільшення утворення формальдегіду до 50,01%, а при напрузі 11 кВ – 43,66% від початкового значення. Негативні значення відсотку зміни концентрації сполук, що досліджується, при режимі коли напруга не подається, можна пояснити руйнування цих сполук в водних розчинах при взаємодії з іншими сполуками. Такий ефект характерний для температур на каталізаторі 300–350°C та напругах в другому розряднику 9–11 кВ.

Для пояснення цього ефекту слід розглянути хімізм процесів, що досліджується. Хімізм процесу в первинному розряднику може бути наданий наступними реакціями [7,8]:

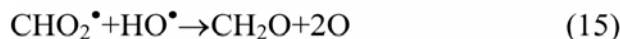
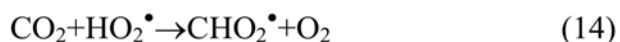


В результаті до початкової суміші вуглекислого газу та пари води додаються ще атомарний кисень, водень, оксид вуглецю та кисневмісні радикали  $\text{HO}^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$ .

В роботах [4,8] вказується, що при пропусканні через бар'єрний розряд  $\text{CO}_2$  утворюється озон завдяки реакції:



Хімізм процесів в другому розряднику на каталізаторі можна представити схемою (1) та хімічними реакціями (11)–(15) [7, 8, 11].



Як видно з реакцій (11)–(15), на процес утворення формальдегіду і метанолу суттєво впливають кисневмісні радикали  $\text{HO}^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$ . Утворення цих радикалів можливо завдяки реакціям руйнування озону в водних розчинах [3,5,12]:

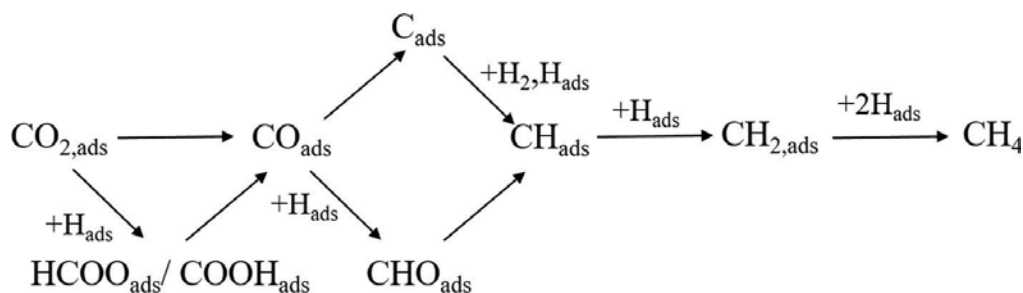
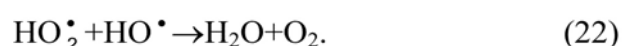
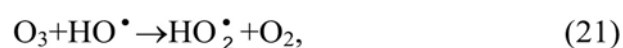
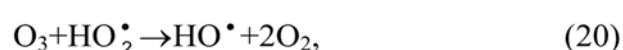
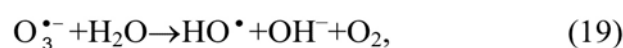
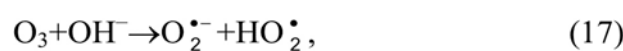
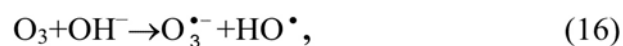


Схема 1

В дослідженні [8] вказується на утворення озону з  $\text{CO}_2$  в зоні бар'єрного розряду. В тій же праці згадувалося, що зі збільшенням напруги збільшується вихід озону.

При електронно-каталітичному переробленні  $\text{CO}_2$  до водного розчину, окрім метанолу і формальдегіду, потрапляють різноманітні органічні сполуки: спирти, органічні кислоти, метан тощо. На спектрограмах проб була виявлена, окрім метанолу та формальдегіду, велика кількість різноманітних органічних сполук, для ідентифікації яких необхідні окремі дослідження. Виходячи із особливості взаємодії озону з органічними сполуками, більшість органічних сполук при взаємодії з озоном утворюють формальдегід. Метанол є проміжним продуктом цієї взаємодії. Це спостерігалось, коли відповідно до спектрограм проб через добу кількість інших органічних речовин значно зменшувалася. Отже, збільшення концентрації озону і часу перебування його в водних розчинах, приводить до збільшення виходу цільових продуктів.

#### **Висновки**

Сучасний стан навколишнього середовища вже не дозволяє бездумно відноситися до нього. В навколишнє середовище викидається велика кількість різноманітних речовин і вуглекислий газ є одним із них. Його викиди в атмосферне повітря досягли таких критичних значень, що велика кількість вчених починають серйозно відноситися до нього, та розробляти різноманітні технології не тільки зі зменшення викидів в атмосферне повітря, але й для переробки тієї кількості, що вже знаходиться в атмосферному повітрі. Це і біологічні методи, і методи з використанням каталізаторів. Каталітичні методи включають в себе і класичні термічні методи, які використовуються досить тривалий час, так і нові сучасні методи з використанням плазми і різноманітного випромінювання.

Одним із таких методів є електронно-каталітична переробка  $\text{CO}_2$  в такі органічні сполуки, як формальдегід і метанол. В даній роботі охарактеризовано один із варіантів такого методу, з використанням двох розрядників – джерела бар'єрного розряду. Як джерело водню використовувалася пара води.

На утворення метанолу впливає температура і напруга розряду. Так спостерігалось збільшення утворення метанолу в пробі відразу після досліду на з 0,3419 г (для температури  $250^\circ\text{C}$  і напрузі 11 кВ) і до 0,9317 г (для  $350^\circ\text{C}$  і напрузі 10 кВ), для формальдегіду з 0,1549 г (для температури  $250^\circ\text{C}$  і напрузі 10 кВ) до 0,5589 г (для  $350^\circ\text{C}$  і

напрузі 10 кВ).

Також, на вміст формальдегіду та метанолу в пробі суттєво впливає витримування проби протягом доби. В результаті цього відбувається збільшення концентрації метанолу в пробі від 5,8% (при температурі  $250^\circ\text{C}$  і напрузі 10 кВ) до 49,7% (при температурі  $350^\circ\text{C}$  і напрузі 11 кВ) та формальдегіду від 4,1% (при  $250^\circ\text{C}$  і напрузі 10 кВ) до 50,01% (при  $350^\circ\text{C}$  і напрузі 9 кВ).

Спостережені ефекти пояснюються різким збільшенням утворення кисневмісних радикалів  $\text{HO}^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$ , які формуються при взаємодії озону, що утворився з  $\text{CO}_2$  в зоні розряду, з водними розчинами.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Joshi P.B.* Carbon dioxide utilization: a comprehensive review // *Int. J. Chem. Sci.* – 2014. – Vol.12. – No. 4. – P.1208-1220.
2. *Plasma-based conversion of  $\text{CO}_2$ : current status and future challenges* / Bogaerts A., Kozak T., van Laer K., Snoeckx R. // *Faraday Discuss.* – 2015. – Vol.183. – P.217-232.
3.  *$\text{CO}_2$  conversion by plasma technology: insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design* / Bogaerts A., Berthelot A., Heijkens S. Kolev St., Snoeckx R., Sun S., Trenchev G., Van Laer K., Wang W. // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2017. – Vol.26. – Art. No. 063001.
4. *Shaojun X.U.* Plasma-assisted conversion of  $\text{CO}_2$ . – Manchester: School of Chemical Engineering and Analytical Sciences, 2017. – 216 p.
5. *Mei D., Tu X.* Conversion of  $\text{CO}_2$  in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design // *J.  $\text{CO}_2$  Util.* – 2017. – Vol.19. – P.68-78.
6. *Snoeckx R., Bogaerts A.* Plasma technology – a novel solution for  $\text{CO}_2$  conversion? // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol.46. – P.5805-5863.
7. *A study on  $\text{CO}_2$  decomposition to CO and  $\text{O}_2$  by the combination of catalysis and dielectric barrier discharges at low temperatures and ambient pressure* / Zhang K., Zhang G., Liu X., Phan A.N., Luo K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – Vol.56. – No. 12. – P.3204-3216.
8. *Plasma assisted catalytic conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  in DBD reactor* / Ma X., Li S., Ronda Lloret M., Chaudhary R., Lin L., van Rooij G., et al. // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2019. – Vol.39. – No. 1. – P.109-124.
9. *Каравеев М.М.* Технология синтетического метанола. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

10. *Електрокаталітична інтенсифікація горіння газоподібного палива* / Столяренко Г.С., Вязовик В.М., Водяник О.В., Фролов К.І. // Вісн. нац. техн. унів-ту Харківський політехн. інститут. – 2010. – № 13. – С.112-120.

11. *Вязовик В.М.* Пряме окиснення метану в формальдегід // Актуальні науц. дослід. в сучасному світі. – Сб. научн. трудов. – 2017. – № 11(31). – Ч. 10. – С.5-11.

12. *Столяренко Г.С.* Механізм реакції хемодеструкції озона в гетерофазних окислювальних процесах // Вісн. Черкаського інж.-технол. інституту. – 1999. – № 2. – С.93-96.

Надійшла до редакції 22.02.2023

## ELECTRON-CATALYTIC CONVERSION OF CARBON DIOXIDE INTO FORMALDEHYDE AND METHANOL

*V.M. Viazovik*

**Cherkasy State Technological University, Cherkasy, Ukraine**

**e-mail: v.viazovik@chdtu.edu.ua**

Since the mid-19th century, there has been a steady increase in the amount of CO<sub>2</sub> in the atmosphere, leading to global warming due to the greenhouse effect. CO<sub>2</sub> can be utilized to obtain a large number of organic compounds. The formation of these compounds depends on the methods of CO<sub>2</sub> processing, which include biological, thermal conversion, photochemical, and plasma methods. Most of these methods involve the use of catalysts. One of the plasma methods is the electron-catalytic method using a barrier discharge. Studies on the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol and formaldehyde were carried out on a laboratory setup consisting of two sources of low-temperature plasma – dischargers, one of which contains a heterogeneous catalyst. Water vapor was used as the source of hydrogen. The formation of methanol and formaldehyde was investigated under different operating modes of the setup. The effect of sample aging for a day was determined. As a result, there is an increase in the concentration of methanol in the sample from 5.8% to 49.74% and formaldehyde from 4.1% to 50.01% for different operating modes of the setup. The observed results are explained by a sharp increase in the yield of oxygen-containing radicals HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and HO<sup>•</sup>, which are formed by the interaction of ozone, formed from CO<sub>2</sub> in the discharge zone, with aqueous solutions.

**Keywords:** carbon dioxide; electron-catalytic method; barrier discharge; formaldehyde; methanol.

## REFERENCES

1. Joshi PB. Carbon dioxide utilization: a comprehensive review. *Int J Chem Sci*. 2014; 12(4): 1208-1220.

2. Bogaerts A, Kozak T, van Laer K, Snoeckx R. Plasma-based conversion of CO<sub>2</sub>: current status and future challenges. *Faraday Discuss*. 2015; 183: 217-232. doi: 10.1039/C5FD00053J.

3. Bogaerts A, Berthelot A, Heijkers S, Kolev S, Snoeckx R, Sun S, et al. CO<sub>2</sub> conversion by plasma technology: insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design. *Plasma Sources Sci Technol*. 2017; 26: 063001. doi: 10.1088/1361-6595/aa6ada.

4. Shaojun XU. *Plasma-assisted conversion of CO<sub>2</sub>*. Manchester: School of Chemical Engineering and Analytical Sciences; 2017. 216 p.

5. Mei D, Tu X. Conversion of CO<sub>2</sub> in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: effects of plasma processing parameters and reactor design. *J CO<sub>2</sub> Util*. 2017; 19: 68-78. doi: 10.1016/j.jcou.2017.02.015.

6. Snoeckx R, Bogaerts A. Plasma technology – a novel solution for CO<sub>2</sub> conversion? *Chem Soc Rev*. 2017; 46: 5805-5863. doi: 10.1039/c6cs00066e.

7. Zhang K, Zhang G, Liu X, Phan AN, Luo K. A study on CO<sub>2</sub> decomposition to CO and O<sub>2</sub> by the combination of catalysis and dielectric barrier discharges at low temperatures and ambient pressure. *Ind Eng Chem Res*. 2017; 56: 3204-3216. doi: 10.1021/acs.iecr.6b04570.

8. Ma X, Li S, Ronda Lloret M, Chaudhary R, Lin L, van Rooij G, et al. Plasma assisted catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in DBD reactor. *Plasma Chem Plasma Process*. 2019; 39: 109-124. doi: 10.1007/s11090-018-9931-1.

9. Karavaev MM. *Synthetic methanol technology*. Moscow: Khimiya; 1984. 240 p. (in Russian).

10. Stolyarenko GS, Viazovik VM, Vodyanik OV, Frolov KI. Electrocatalytic intensification of gaseous fuel combustion. *Bull Natl Techn Univ Kharkiv Polytechn Inst*. 2010; (13): 112-120. (in Russian).

11. Viazovik VM. Direct oxidation of methane to formaldehyde. *Curr Res Mod World Dig Sci Works*. 2017; 11(31): 5-11. (in Ukrainian).

12. Stolyarenko GS. Mechanism of ozone chemodestruction reaction in heterophase oxidative processes. *Bull Cherkasy Inst Eng Technol*. 1999; (2): 93-96. (in Russian).