

Dwutlenek węgla – surowiec czy odpad?

Janusz Ryczkowski

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii,

Zakład Technologii Chemicznej

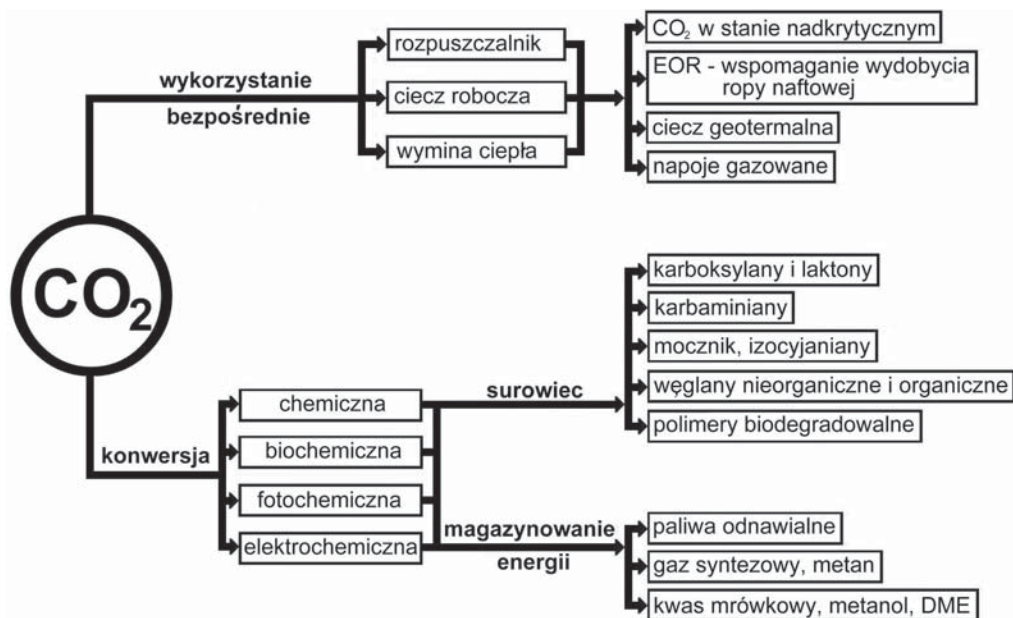
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Streszczenie

Klimatyczne skutki gospodarczej działalności człowieka spowodowane są według IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change* – Międzyrządowa Komisja do Spraw Zmian Klimatu) między innymi nadmierną emisją gazów cieplarnianych, do których zaliczamy dwutlenek węgla. Z drugiej jednak strony ten uciążliwy „odpad” antropogenicznej działalności człowieka może być wykorzystany jako rozpuszczalnik lub ciecz robocza, nośnik energii odnawialnej, a przede wszystkim surowiec do produkcji różnych chemikaliów.

1. Wprowadzenie

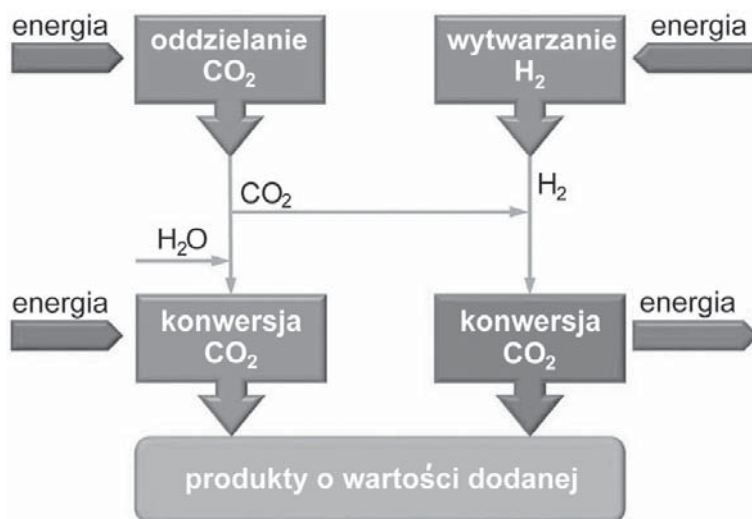
Potrzeba utylizacji dwutlenku węgla jest niezwykle ważnym zagadnieniem szczególnie w świetle ciągłego wzrostu emisji CO₂ do atmosfery spowodowanej zwiększonym zapotrzebowaniem świata na energię. Konieczność redukcji emisji dwutlenku węgla do atmosfery, zgodnie z polityką klimatyczną Unii Europejskiej (UE), spowodowała szybki rozwój badań nad tzw. technologiami czystego węgla, a w szczególności technologiami wychwytywania i składowania dwutlenku węgla (CCS – *carbon capture storage*), a ostatnio również – technologiami wychwytu i wykorzystania CO₂ (CCU – *carbon capture utilization*) – rys. 1¹⁻².



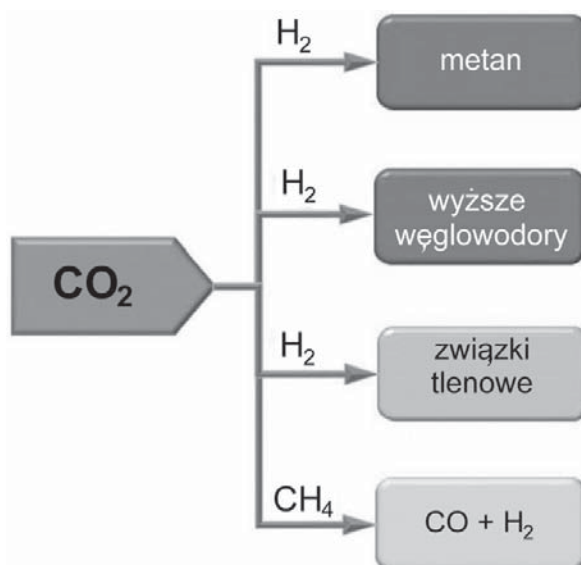
Rys. 1. Kierunki wykorzystania dwutlenku węgla (EOR – enhanced oil recovery, wspomaganie wydobycia ropy naftowej; DME – dimethyl ether, eter dimetylowy)¹⁻².

W ostatnim rozwiązaniu przyjmuje się, że wydzielony z gazów procesowych CO_2 nie koniecznie musi być traktowany jako odpad do deponowania w strukturach geologicznych², ale może stanowić wartościowy surowiec do dalszych procesów przerobu (rys. 2).

Przykładem mogą być reakcje konwersji CO_2 z udziałem wodoru lub metanu (rys. 3).



Rys. 2. Uproszczony diagram energetyczny konwersji dwutlenku węgla do produktów o wartości dodanej³.



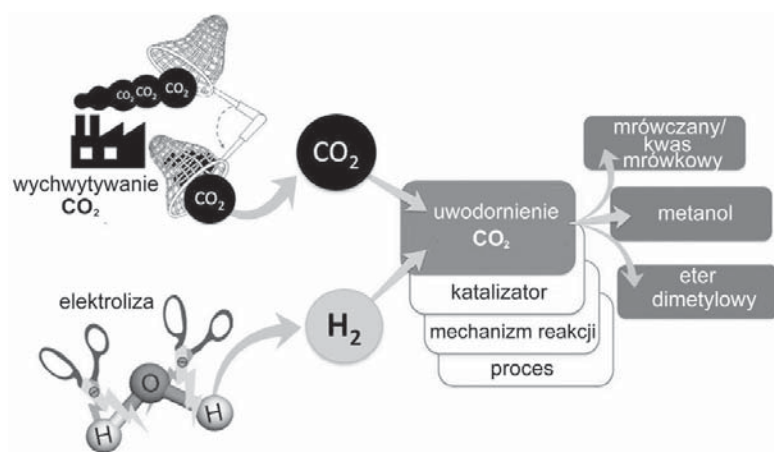
Rys. 3. Konwersja CO_2 do paliw lub użytecznych produktów chemicznych³.

W proponowanych reakcjach konwersji ważne jest pozyskiwanie taniego wodoru oraz posiadanie efektywnego katalizatora (rys. 4).

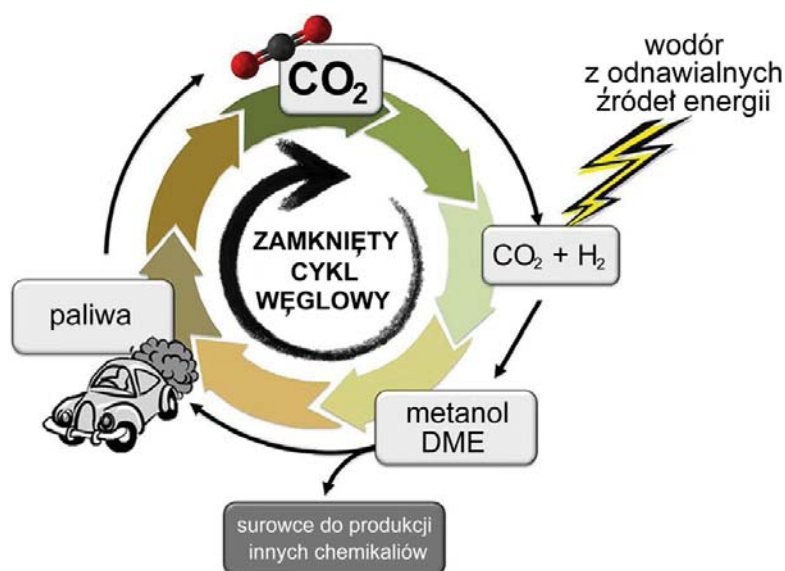
Pozyskanie taniego wodoru uwarunkowane jest wykorzystaniem tanich źródeł energii, ze wskazaniem na energię odnawialną (rys. 5).

Technologia wychwytywania i składowania CO_2 w głębokich formacjach geologicznych polega na separacji emitowanego do atmosfery, podczas pro-

cesów przemysłowych, dwutlenku węgla, jego transporcie oraz zatłaczaniu do wybranej formacji geologicznej. Składowanie dwutlenku węgla jest jednak silnie limitowane uwarunkowaniami geologicznymi, jak również zagospodarowaniem terenu². Zastosowanie ulepszonych technologicznie i chemicznie metod wykorzystujących dwutlenek węgla w innowacyjnych procesach wypierających stare technologie oraz produkty, generuje pośrednie bądź bezpośrednie korzyści na zmiany klimatu. W tej sytuacji przedmiotem zainteresowania na całym świecie pochłaniającym większość niezbędnych nakładów na prace badawczo-rozwojowe, są przede wszystkim technologie umożliwiające zagospodarowanie dwutlenku węgla odzyskanego z gazów wylotowych na masową skalę.

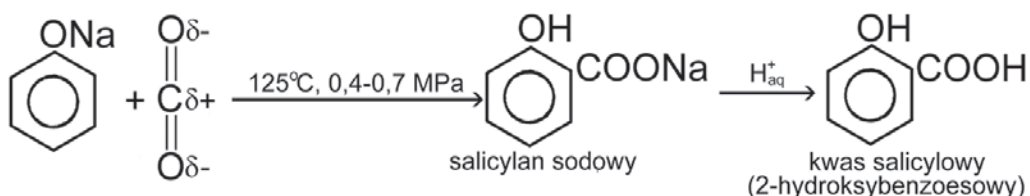


Rys. 4. Przykładowe produkty reakcji uwodornienia dwutlenku węgla⁴.



Rys. 5. Koncepcja wykorzystania odpadowego CO₂ i H₂ pochodzącego z odnawialnych źródeł energii⁴.

Technologie odzyskiwania i ponownego wykorzystywania dwutlenku węgla znane są już od drugiej połowy XIX wieku i obejmują trzy główne procesy opracowane w latach 1869-1922, a mianowicie: synteza kwasu salicylowego z soli sodowej lub potasowej fenolu i CO_2 (1869; rys. 6 i 7), proces Solvay'a do syntezy NaHCO_3 - Na_2CO_3 (1882; rys. 8 i 9) oraz konwersja NH_3 i CO_2 do mocznika (1922; rys. 10 i 11)⁵. Przy wysokotonażowej produkcji mocznika, dwie pierwsze z wymienionych technologii są w znacznie mniejszym stopniu eksploatowane, jako kierunki zagospodarowania dwutlenku węgla.

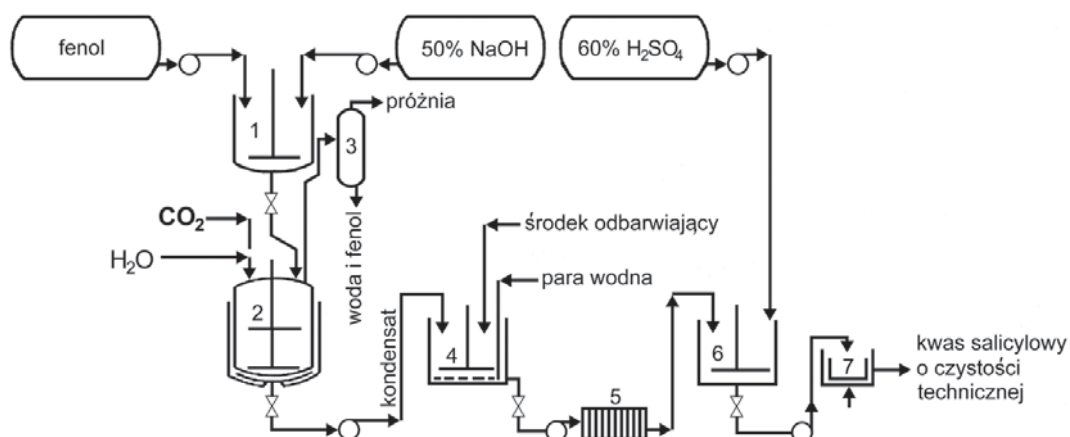


Rys. 6. Reakcja otrzymania kwasu salicylowego⁶.

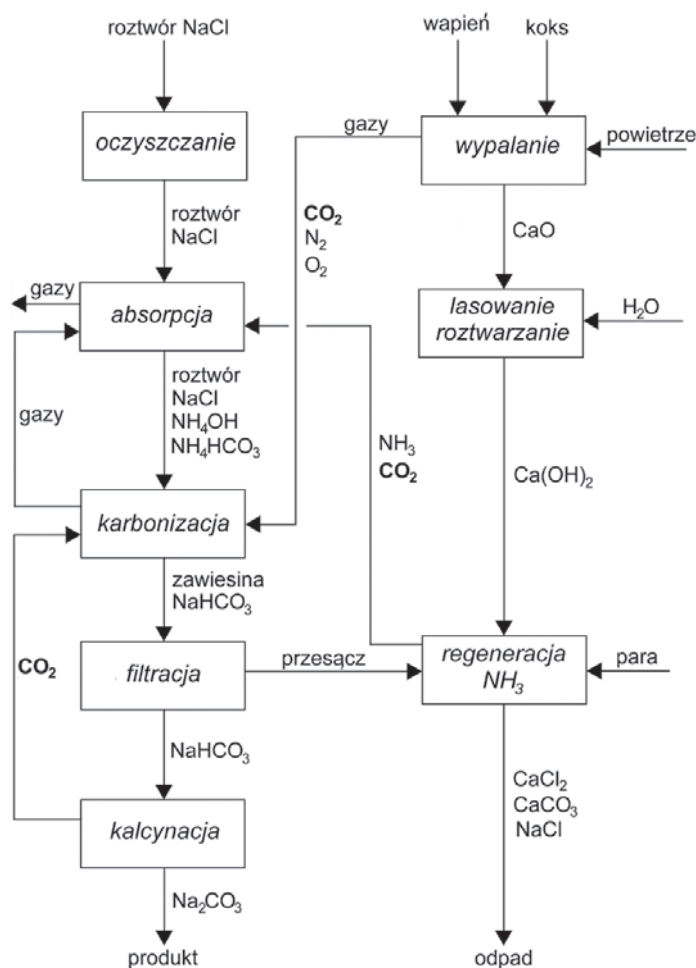
Kwas salicylowy otrzymuje się w reakcji substytucji elektrofilowej, jaką jest karboksylacja fenolu (rys. 6). Wprowadzenie grupy karboksylowej do fenoli prowadzi się metodą opracowaną przez Kolbego i Schmitta. Polega ona na wysyceniu bezwodnego fenolanu sodowego dwutlenkiem węgla i przegrupowaniu w środowisku kwaśnym wytworzonego węglanu fenylsodowego.

Przemysłowe otrzymywanie kwasu salicylowego polega na działaniu na fenolan sodowy CO_2 pod zwiększonym ciśnieniem. W procesie tym można wyróżnić cztery zasadnicze etapy (rys. 7):

- otrzymanie bezwodnego fenolanu sodowego,
- wysycenie CO_2 bezwodnego fenolanu sodowego i przegrupowanie powstałego węglanu fenylsodowego,
- wydzielenie surowego kwasu salicylowego,
- oczyszczenie kwasu salicylowego.



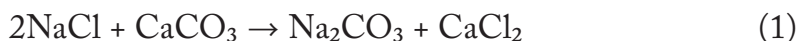
Rys. 7. Uproszczony schemat przemysłowej syntezy kwasu salicylowego: 1 – dozownik, 2 – reaktor ciśnieniowy, 3 – skraplacz, 4 – zbiornik odbarwiający, 5 – prasa filtracyjna, 6 – zbiornik wytrącający, 7 – wirówka⁷⁻⁹.



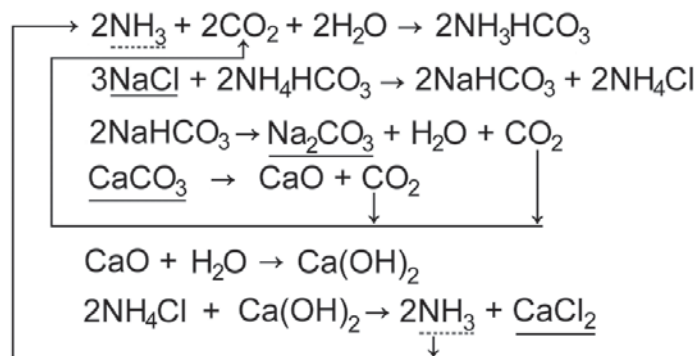
Rys. 8. Uproszczony schemat procesu wytwarzania Na_2CO_3 metodą amoniakalną Solvaya¹⁰⁻¹¹.

Produkcję węgla sodu na skalę przemysłową rozpoczęto we Francji pod koniec XVIII wieku według metody opracowanej przez N. Leblanca. W drugiej połowie XIX wieku proces ten zastąpiono bardziej ekonomiczną metodą opracowaną w Belgii przez E. Solvay'a¹⁰. Surowcem w tym procesie jest roztwór chlorku sodu. Metoda nosi nazwę amoniakalnej, gdyż amoniak jest w niej stosowany jako surowiec pomocniczy, potrzebny do zalkalizowania roztworu NaCl. Rozpuszczalność CO_2 w nasyconym, obojętnym roztworze wodnym NaCl jest niewielka. Natomiast amoniakalny roztwór NaCl łatwo absorbuje dwutlenek węgla, przy czym tworzy się węglan, a następnie wodorowęglan amonu. W procesie Solvay'a wykorzystuje się właściwość układu złożonego z czterech soli: NaCl, NH_4HCO_3 , NH_4Cl i NaHCO_3 . Spośród wymienionych soli najmniej rozpuszczalność ma NaHCO_3 . Dobierając odpowiednie warunki, stężenia poszczególnych składników i temperaturę, można doprowadzić do krystalizacji znacznej części NaHCO_3 ¹⁰. Uproszczony schemat wytwarzania węgla sodu metodą Solvay'a przedstawiono poniżej (rys. 8).

Powyższy proces¹⁰⁻¹⁵ nie może być przeprowadzony przez bezpośrednią reakcję między zasadniczymi surowcami według poniższego równania reakcji¹²:

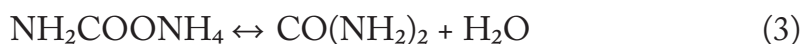


Przy wprowadzeniu amoniaku przebieg procesu można zapisać schematycznie (rys. 9) następującym układem równań reakcji przebiegających w różnych etapach ciągu technologicznego, którego uproszczony schemat przedstawiono powyżej (rys. 8).



Rys. 9. Reakcje chemiczne zachodzące przy produkcji sody metodą Solvaya¹².

Mocznik jest związkem organicznym, który produkuje się głównie w zakładach azotowych ze względu na powiązanie z syntezą amoniaku (rys. 10)¹³⁻¹⁶. Pierwszej syntezy mocznika dokonał F. Wöhler w roku 1828 (termiczny rozkład cyjanianu amonu), a z amoniaku i dwutlenku węgla A.I. Bazarow w roku 1870. Opracowany przez F. Haber'a i C. Bosch'a w 1913 r. przemysłowy proces syntezy amoniaku umożliwił wysokotonażową syntezę mocznika opartą na reakcjach tworzenia i konwersji karbaminianu amonu:

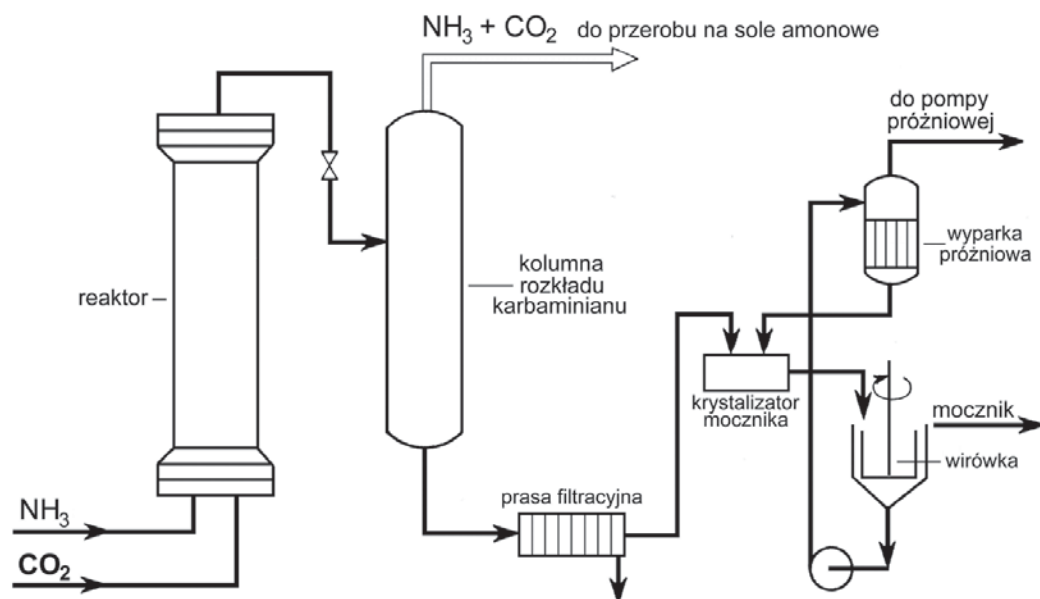


Jedną z metod syntezy mocznika przedstawiono poniżej (rys. 10).

Uproszczony schemat produkcji tego bardzo ważnego nawozu mineralnego ilustruje poniższy rysunek (rys. 11).

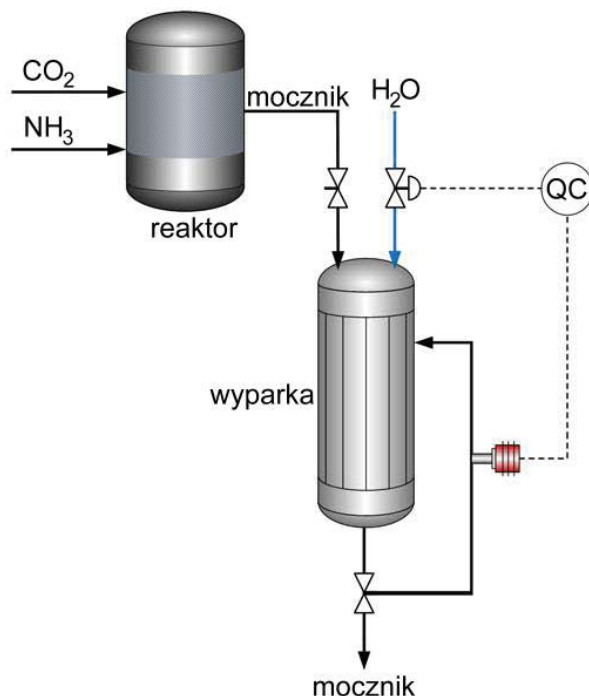
W obecnym stuleciu można oczekiwać wzrostu znaczenia metanu, jako surowca do wytwarzania produktów chemicznych. W związku z tym w ostatnim okresie rozwijane są intensywnie katalityczne metody aktywacji CH_4 i badane procesy, stwarzające potencjalne możliwości wykorzystania tego gazu jako reagenta chemicznego. Metan i CO_2 są najtańszymi i najbardziej pospolitymi związkami C1. Ponadto oba te gazy są w największym stopniu odpowiedzialne za tzw. antropogeniczny „efekt cieplarniany”, który w ostatnim czasie jest ogólnie uznawany za podstawowe zagrożenie ekologiczne, czynnik powodujący bardzo niebezpieczne globalne ocieplenie klimatu na Ziemi.

Metan jest podstawowym surowcem do produkcji gazu syntezowego, który jest powszechnie otrzymywany w procesie konwersji CH_4 z parą wodną. W tej reakcji stosunek H_2/CO wynosi 3 lub więcej. Zastosowanie reformingu metanu CO_2 jest więc szczególnie korzystne w wypadku, gdy pożądanym stosunek

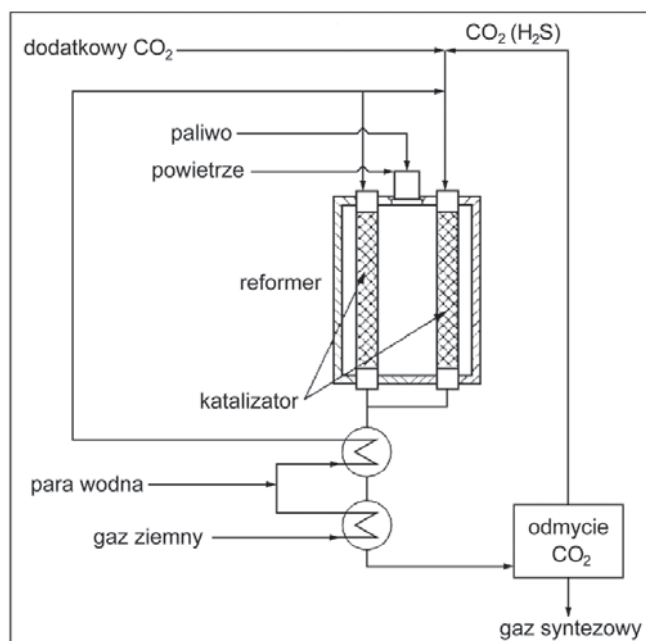


Rys. 10. Schemat syntezы mocznika bez zawracania NH_3 i CO_2 ¹⁴.

H_2/CO jest bliski jedności. Produkty konwersji można wówczas użyć bezpośrednio do odpowiednich syntezy chemicznych. Inną istotną zaletą reformingu CH_4/CO_2 jest możliwość otrzymywania CO o bardzo wysokim stopniu czystości. Podczas gdy w procesie parowego reformingu końcowy produkt (gaz syntezowy) zawiera ok. 2% nieprzereagowanego CH_4 , zawartość metanu w produkcie reakcji „suchego” reformingu, nie przekracza 0,1%.



Rys. 11. Uproszczony schemat produkcji mocznika (QC – *quality control*, kontrola jakości)¹⁷.



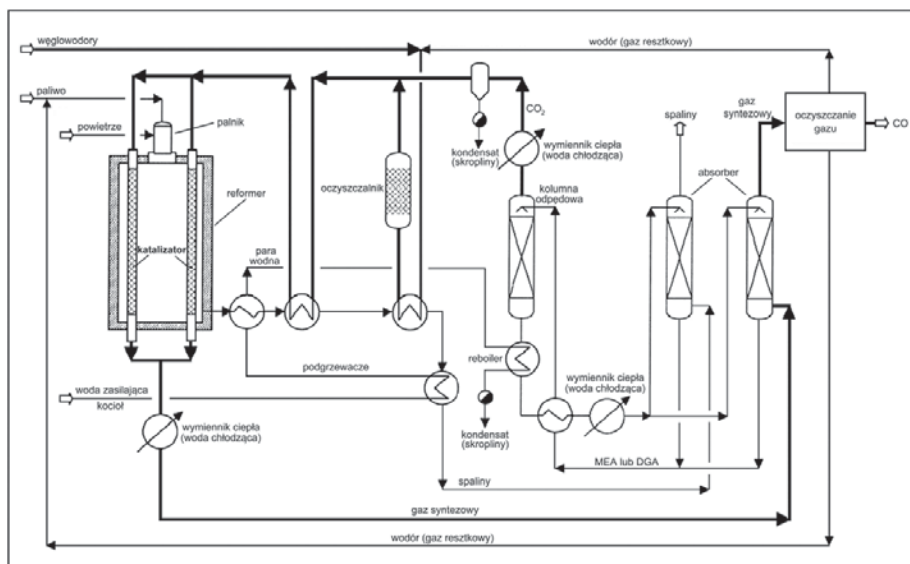
Rys. 12. Uproszczony schemat procesu SPARG¹⁸⁻¹⁹.

Najczęściej stosowane, podobnie jak w reformingu parowym, są różnego typu katalizatory niklowe. Podstawową zaletą układów niklowych jest ich względnie niska cena i związana z nią dostępność, a przede wszystkim bardzo duża aktywność w omawianej reakcji. Natomiast największą wadą katalizatorów niklowych jest ich niewielka odporność na zawęglanie, prowadzące w efekcie do dezaktywacji katalizatora. Metaliczna faza aktywna nanoszona jest na nośniki, zarówno klasyczne, praktycznie nieredukowalne, takie jak Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 jak również częściowo redukowalne (np. TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2). Nośniki te są stosowane zarówno w układach prostych, jak i złożonych. Innym rozwijanym bardzo intensywnie kierunkiem badań są próby poszukiwania układów katalitycznych, wykazujących znaczną odporność na zawęglanie. W tym zakresie obiecujące wydaje się zastosowanie m.in. katalizatorów niklowych osadzonych na La_2O_3 lub nośnikach binarnych, zawierających m.in. ZrO_2 lub/i CeO_2 .

Proces **SPARG** (*Sulfur PAssivated ReforminG*) jest pierwszą stosowaną technologią, wykorzystującą reforming CH_4/CO_2 (rys. 12)¹⁸⁻¹⁹. Ideą jej opracowania przez Sterling Chemical Inc. w Teksasie USA było zmniejszenie stosunku H_2/CO z ok. 2,7 do 1,8.

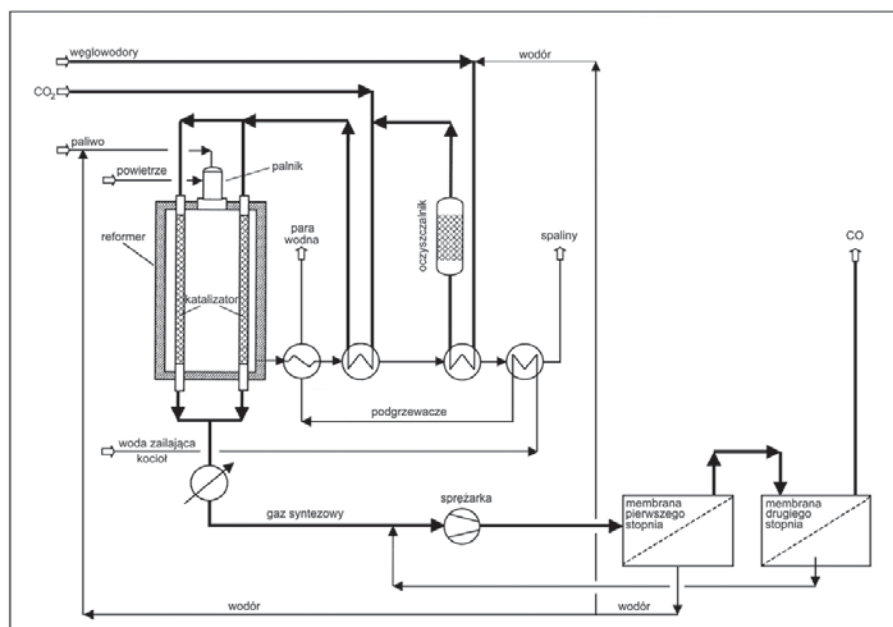
Podczas gdy proces **SPARG** łączy w sobie oba typy reformingu: parowy i suchy, i podstawowym jego celem jest otrzymanie gazu syntezowego o odpowiednim stosunku H_2/CO , technologia **CALCOR** (wprowadzona przez firmę Caloric GmbH) jest realizowana głównie w aspekcie otrzymywania CO o bardzo wysokim stopniu czystości z gazu naturalnego lub gazu płynnego (rys. 13). Suchy reforming jest podstawową reakcją, na której oparty jest wspomniany proces **CALCOR** (*CALoric CO Removal*).

Schemat standardowego procesu Calcom przedstawiono na rys. 13, a jego uproszczoną wersję ilustruje rys. 14.

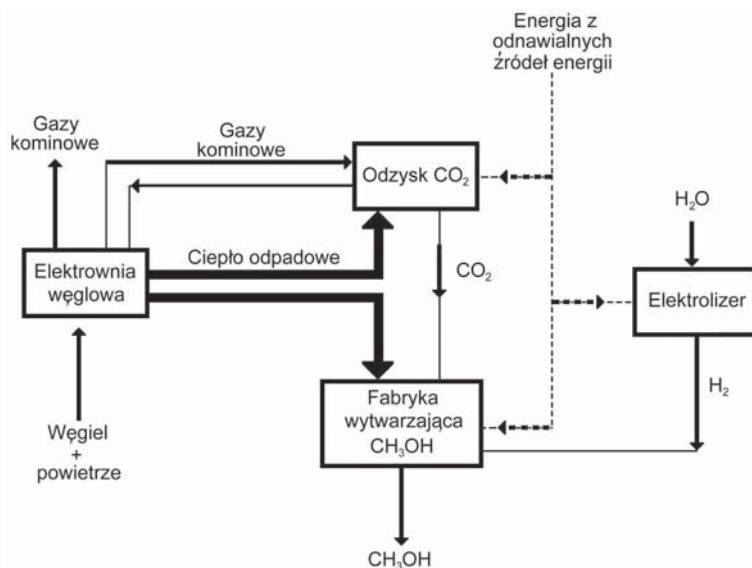


Rys. 13. Schemat standardowego procesu Calcor (MEA – *monoethylenoamine*, monoetanolamina; DGA – *diglycolamine*, diglikoloamina)²⁰⁻²².

Obecnie ponad 80% globalnej produkcji energii bazuje na procesie spalania paliw kopalnych, którego jednym z efektów ubocznych jest emisja dużej ilości zanieczyszczeń do atmosfery, zwłaszcza dwutlenku węgla. W najbliższej przyszłości ta sytuacja nie ulegnie większym zmianom, ponieważ zgodnie z przewidywaniami IEA (*International Energy Agency*, Międzynarodowa Agencja Energetyczna) w roku 2030 około 67% całej energii będzie wytwarzane przy udziale węgla i gazu ziemnego. Wobec zaistniałej sytuacji pojawiające się rozwiązania (rys. 15) mają szansę realizacji w skali technologicznej.

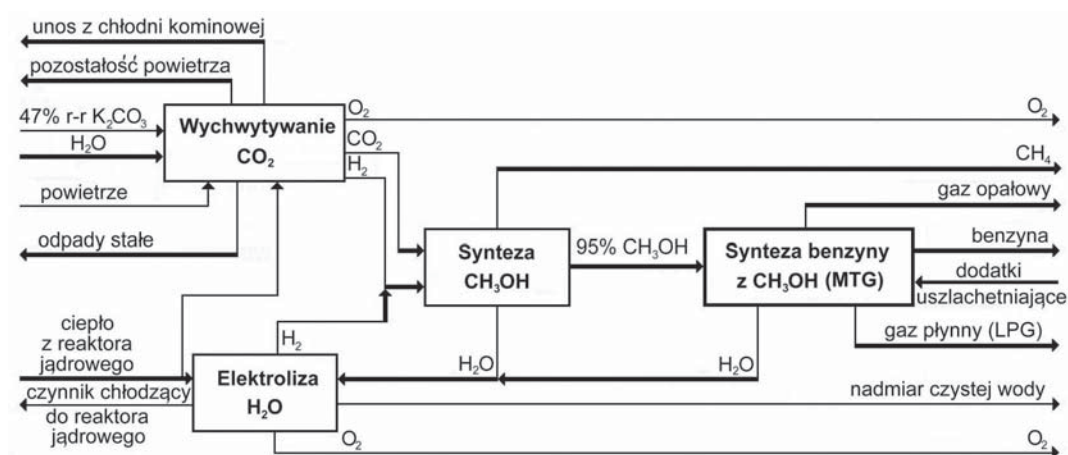


Rys. 14. Uproszczony schemat procesu Calcor^{21,23}.



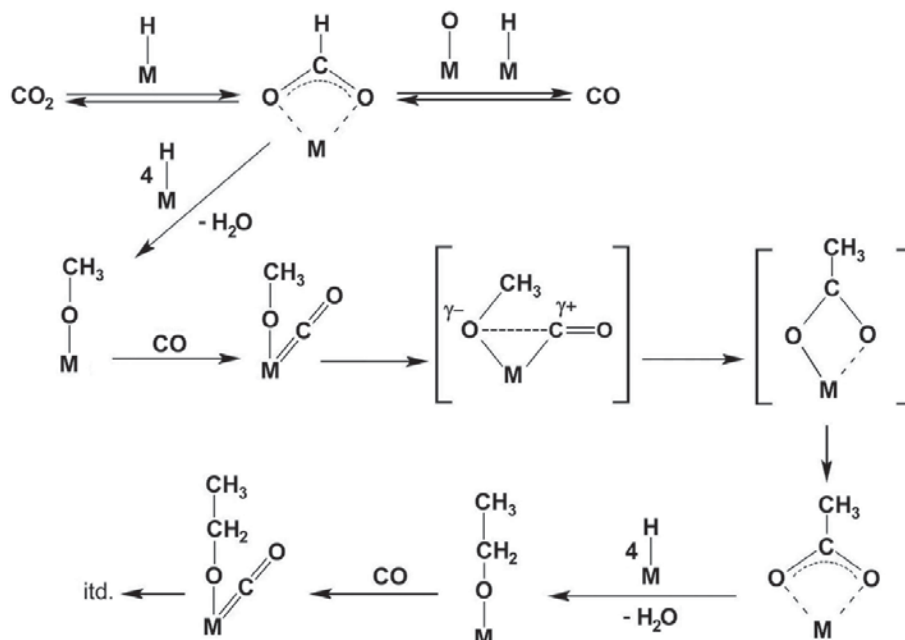
Rys. 15. Zastosowanie ciepła odpadowego i energii odnawialnej do produkcji metanolu z dwutlenku węgla uzyskiwanego z gazów wylotowych elektrowni węglowej²⁴⁻²⁵.

Ponad dekadę temu pojawiła się koncepcja (tzw. Zielona Wolność) produkcji na dużą skalę benzyny, paliwa lotniczego lub metanolu z CO₂ wychwytywanego z powietrza i wodoru pochodzącego z elektrolizy wody. Zaletą opracowanej koncepcji jest wykorzystanie znanych technologii, zaawansowanie technologiczne i duże szanse realizacji przemysłowej w niedalekiej przyszłości. Spotkała się ona z zainteresowaniem przemysłu i uzyskała pozytywne opinie niezależnych ekspertów. Podstawę opracowanej technologii stanowi nowo opracowany proces separacji i wychwytywania CO₂ z powietrza. Jego zintegrowanie z istniejącymi technologiami pozwoliłoby na produkcję wolnych od związków siarki, węglowo neutralnych ciekłych paliw i związków organicznych z konkurencyjnych cenowo surowców (rys. 16)²⁴.



Rys. 16. Schemat procesu produkcji syntetycznych paliw z dwutlenku węgla z powietrza i wody (MTG – methanol to gasoline, LPG – Liquefied Petroleum Gas)²⁴.

Podstawą wszelkich nowych rozwiązań technologicznych, w których surowcem jest dwutlenek węgla jest katalizator, którego zadaniem jest aktywacja bardzo stabilnego termodynamicznie CO_2 . Ważne też jest określenie mechanizmu takiej aktywacji (rys. 17).



Rys. 17. Jeden z możliwych mechanizmów reakcji uwodornienia CO_2 , zaproponowany dla katalizatorów żelazowych oraz kobaltowych ($\text{M} = \text{Fe}$ lub Co)²⁶⁻²⁹.

Wśród wielu pojawiających się rozwiązań praktycznego wykorzystania dwutlenku węgla jest między innymi nowy sposób otrzymywania styrenu z etylobenzenu w procesie SODECO_2 (*Styrene Production via Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide as Soft Oxidant*) na modyfikowanym katalizatorze żelazowym lub wanadowym (rys. 18)³⁰⁻³²:



Rys. 18. Reakcja otrzymywania styrenu w procesie SODECO_2 ³⁰.

Uproszczony schemat tego procesu przedstawiono na kolejnym rysunku (rys. 19).

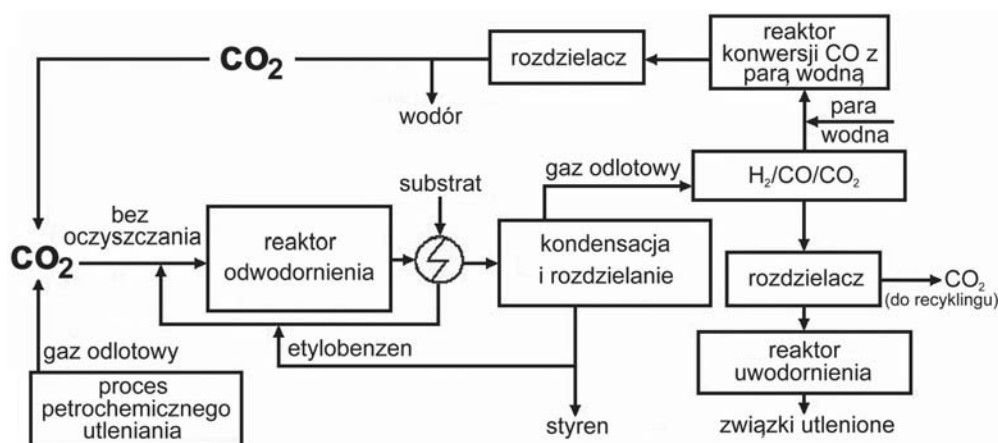
W reakcji odwodornienia etylobenzenu dwutlenek węgla można wykorzystać w nietypowej roli, a mianowicie jako słabego utleniacza (rys. 20).

Jak zaznaczono wcześniej, konwersja CO_2 może prowadzić do wytwarzania związków magazynujących energię (rys. 1). Może się to na przykład odbywać na drodze reakcji RWGS (rys. 21).

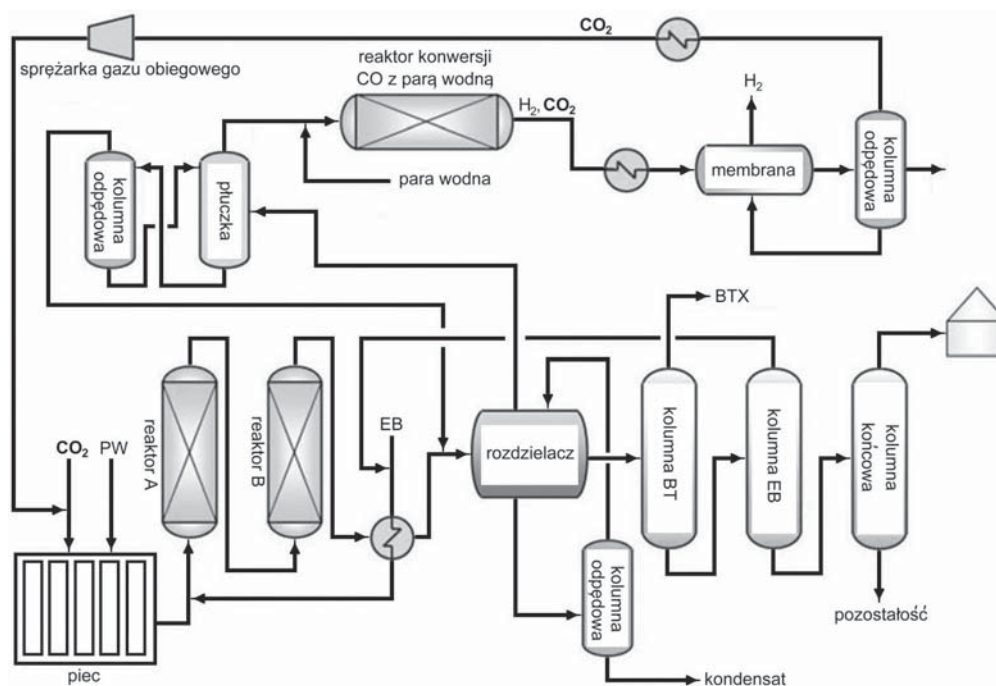
Ciekawym rozwiązaniem jest koncepcja konwersji energii odnawialnej w energię elektryczną i gazową z wykorzystaniem CO_2 (rys. 22).

Szereg innych rozwiązań związanych z wykorzystaniem dwutlenku węgla można znaleźć w wielu innych artykułach publikowanych w czasopiśmie naukowych³⁶⁻⁴³.

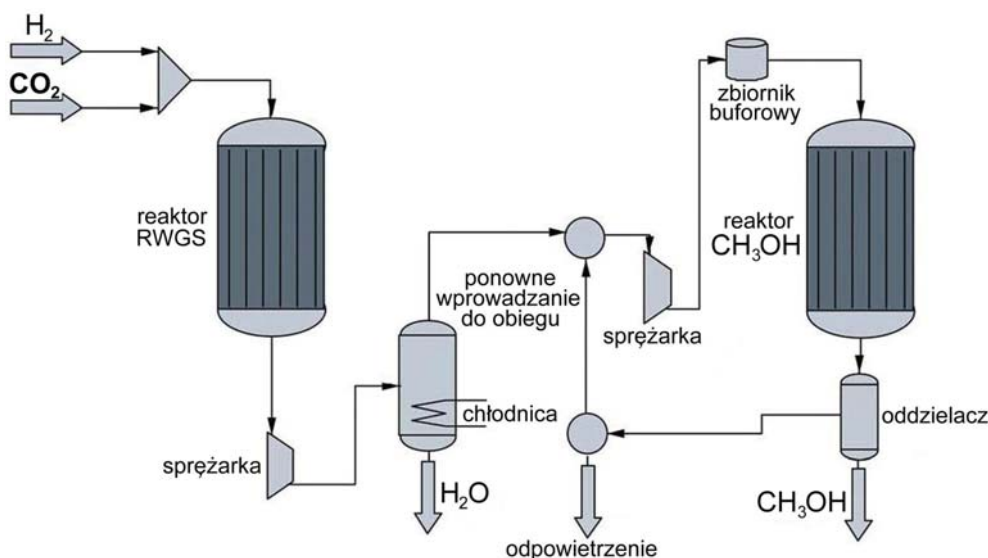
Z przedstawionego przeglądu jasno wynika, że CO₂ należy traktować jako surowiec podstawowy lub pomocniczy, który już umożliwia lub w najbliższej przyszłości będzie umożliwiać produkcję szeregu dóbr do dalszego wykorzystania.



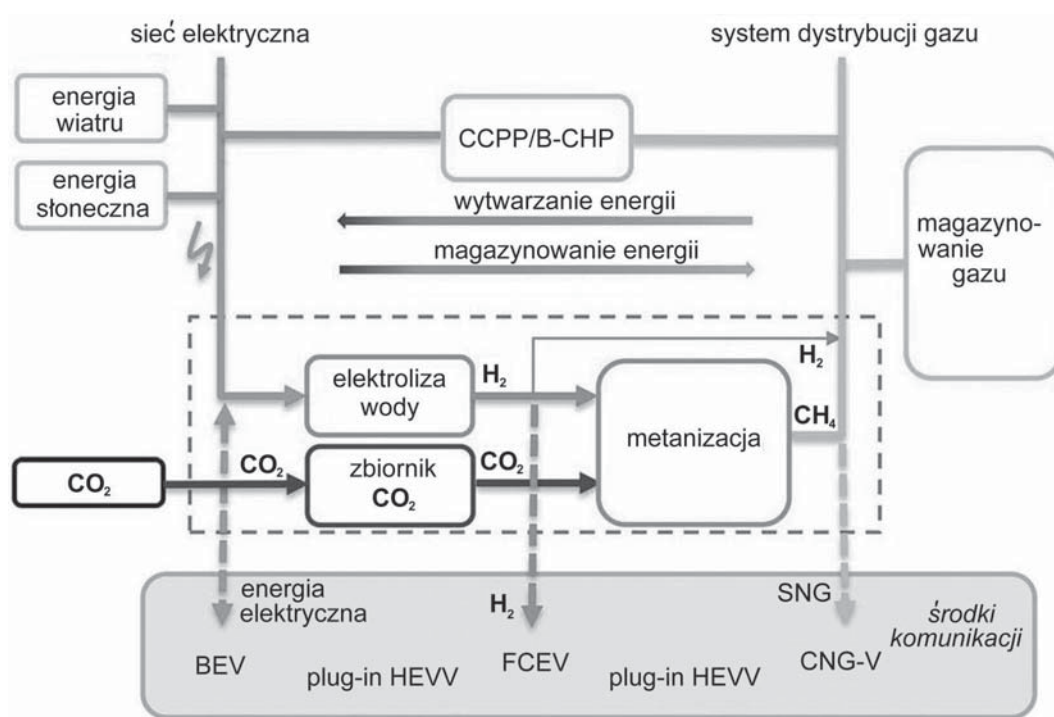
Rys. 19. Uproszczony schemat procesu SODECO₂³⁰.



Rys. 20. Uproszczony schemat odwodornienia etylobenzenu z wykorzystaniem CO₂ jako słabego utleniacza (BT – benzen, toluen; BTX – benzen, toluen, ksyleny; EB – etylobenzen; PW – katalizator na bazie heteropolikwasu)³³⁻³⁴.



Rys. 21. Uproszczony schemat reaktora RWGS i syntezy metanolu (RWGS – *reverse water gas shift*, odwrócona konwersja tlenku węgla)³⁵.



Rys. 22. Koncepcja konwersji energii odnawialnej w energię elektryczną i gazową (BEV – *battery electric vehicle*, akumulatorowy pojazd elektryczny; CCPP/B-CHP – *combined cycle power plant/block-type combined heat and power station*, kogeneracja energii; CNG-V – *compressed natural gas vehicle*, pojazd napędzany sprężonym gazem ziemnym; FCEV – *fuel cell electric vehicle*, pojazd elektryczny wyposażony w ogniwo paliwowe; plug-in HEV – *plug-in hybrid electric vehicle*, elektryczny pojazd hybrydowy; SNG – *substituted or synthetic natural gas*, zastępczy lub syntetyczny gaz ziemny)³⁵.

Wykaz skrótów stosowanych w tekście

- BEV (*battery electric vehicle*) – akumulatorowy pojazd elektryczny
 BT – benzen, toluen
 BTX – benzen, toluen, ksyleny
 CALCOR (*CALoric CO Removal*) – technologia suchego reformingu CH₄
 CCPP/B-CHP (*combined cycle power plant/block-type combined heat and power station*)
 –kogeneracja energii
 CCS (*carbon capture storage*) – technologia wychwytywania i składowania CO₂
 CCU (*carbon capture utilization*) – technologiami wychwytu i wykorzystania CO₂
 CNG-V (*compressed natural gas vehicle*) – pojazd napędzany sprężonym gazem ziemnym
 DGA (*diglycolamine*) – diglikoloamina
 DME (*dimethyl ether*) – eter dimetylowy
 EB – etylobenzen
 EOR (*enhanced oil recovery*) – wspomaganie wydobywania ropy naftowej
 FCEV (*fuel cell electric vehicle*) – pojazd elektryczny wyposażony w ogniwo paliwowe
 IEA (*International Energy Agency*) – Międzynarodowa Agencja Energetyczna
 IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) – Międzyrządowa Komisja do Spraw Zmian Klimatu)
 LPG (*Liquefied Petroleum Gas*) – mieszanina propanu i butanu; gaz płynny
 MEA (*monoethylenoamine*) – monoetanoloamina
 MTG (*metanol to gasoline*) – konwersja metanolu do benzyny
 plug-in HEVV (*plug-in hybrid electric vehicle*) – elektryczny pojazd hybrydowy
 PW – katalizator na bazie heteropolikwasu
 QC (*quality control*) – kontrola jakości
 RWGS (*reverse water gas shift*) – odwrócona konwersja tlenku węgla)
 SODECO₂ (*Styrene Production via Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide as Soft Oxidant*) proces otrzymywania styrenu z etylobenzenu
 SPARG (*Sulfur PAssivated ReforminG*) – technologia wykorzystująca reforming CH₄/CO₂
 SNG (*substituted or synthetic natural gas*) – zastępczy lub syntetyczny gaz ziemny
 UE – Unia Europejska

Literatura

- (1) A.A. Olajire, *J. CO₂ Util.*, 2013, **3-4**, 74.
- (2) J. Ryczkowski, *Energia i środowisko – nowoczesne technologie w przemyśle*, w: *Praktyka ochrony środowiska* (pod red. A. Lesiuk), Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2015, s. 95-138.
- (3) E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3112.
- (4) A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A.V. Bavykina, T.A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* 2017, **117**, 9804.
- (5) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *J. CO₂ Util.*, 2013, **3-4**, 65.
- (6) R.T. Morrisom, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, tom 1, PWN, Warszawa 1985, s. 901.
- (7) W.L. Hardy, F.D. Snell, *Ind. Engn. Chem.*, 1957, **49**, 55A.
- (8) *Carbon dioxide as chemical feedstock* (M. Aresta, Ed.), Wiley-VCH, Weinheim 2010, s. 92.

- (9) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Ed., Vol. 32, Wiley-VCH, Weinheim 2011, s. 127-134.
- (10) K. Schmidt-Szałowski, M. Szafran, E. Bobryk, J. Setek, *Technologia chemiczna. Przemysł nieorganiczny*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013, s. 410.
- (11) A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical technology. An integrated textbook*, Wiley-VCH, Weinheim 2013, p. 459.
- (12) praca zbiorowa, *Podstawy ogólne technologii chemicznej*, WNT, Warszawa 1973, s. 452-454.
- (13) praca zbiorowa, *Technologia chemiczna nieorganiczna*, WNT, Warszawa 1965, s. 328-337, 493-548.
- (14) J. Kępiński, *Technologia chemiczna nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1984, s. 354-359, 430.
- (15) J. Molenda, *Technologia chemiczna*, WSiP, Warszawa 1971, s. 243-263.
- (16) S. Maciaszek, *Mocznik*, WNT, Warszawa 1967.
- (17) <http://www.kpatents.com>
- (18) X. Song, Z. Guo, *Energy Conversion and Management*, 2006, **47**, 560.
- (19) T.L. Roussiere, Ph.D. Thesis, Karlsruhe Institute of Technology, Faculty of Chemistry and Biosciences, 2013.
- (20) J. Zhang, Ph.D. Thesis, University of Saskatchewan, Department of Chemical Engineering, 2008.
- (21) St.C. Tuner, P. Neumann, F. von Linde, *Oil Gas European Magazine*, 2001, **27**, 44.
- (22) W. Warowny, K. Kwiecień, *Nafta-Gaz*, 2006, **62**, 680.
- (23) W. Warowny, J. Siemek, *Wiertnictwo Nafta Gaz*, 2007, **24**, 915.
- (24) A. Smoliński, J. Świądrowski, N. Howaniec, *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko*, 2009, **4**, 85.
- (25) D. Mignard, M. Sahibzada, J.M. Duthie, H.W. Whittington, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, **28**, 455.
- (26) H. Kolbel, K.D. Tillmetz, *J. Catal.*, 1974, **34**, 307.
- (27) G. Blyholder, D. Shihabi, W.V. Wyatt, R. Bartlett, *J. Catal.*, 1976, **43**, 122
- (28) B.H. Davis, *Fuel Process. Technol.*, 2001, **71**, 157.
- (29) E. Skrzyńska, J. Ogonowski, *Nafta – Gaz*, 2010, **9**, 34.
- (30) S.-E. Park, J.-S. Chang, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2004, **49**, 114.
- (31) S.-E. Park, J.-S. Chang, M.S. Park, J.S. Yoo, *Korea Patent Appl.* 02-11418, 2002.
- (32) S.-E. Park, J.-S. Chang, M.S. Park, J.S. Yoo, *EP* 1 342 710 B1, 2016.
- (33) M. Bismillah Ansami, S.-E. Park, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9419.
- (34) S.-E. Park, J.-S. Chang, M.-S. Park, *US Pat.*, 6958427, 2003.
- (35) G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 1711.
- (36) F. Song, Q. Zhong, Q. Chen, X. Rong, B. Wang, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 23.
- (37) S. Zhong, L. Liang, M. Liu, B. Liu, J. Sun, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 58.

- (38) A. Ozkan, T. Dufour, G. Arnoult, P. De Keyzer, A. Bogaerts, F. Reniers, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 74.
- (39) S.D. Kenarsari, Y. Zheng, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 1.
- (40) A.C.D. Freitas, R. Guirardello, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 66.
- (41) R.M. Cuellar-Franca, A. Azapagic, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 82.
- (42) M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A.W. Mesbah, S. Sahebdehfar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 2445.
- (43) J.H. Edwards, A.M. Maitra, *Fuel Process. Technol.*, 1995, **42**, 269.