

Л.К. Мылтыкбаева*¹, К. Досумов¹, Г.Е. Ергазиева^{1,2}, М.М. Тельбаева¹, Ө.Ж. Жанатова², Н.А. Асанов², Н. Макаева², Ж. Шаймерден²

¹ Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

² эл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

*Байланыс үшін автор: laura.kaden@mail.ru

Метанның конверсиясына қолданылатын катализаторлар

Аңдатпа. Бұл мақалада табиғи газды каталитикалық өңдеудің метанның жартылай, толық, су буымен, көмірқышқылды тотығуы және ыдырау секілді заманауи бағыттары көрсетілген. Үлкен энергетикалық ресурстарымен бай Қазақстан үшін газ ресурстарын құнды химиялық өнімдерді алуға мүмкіндік беретін жаңа газхимиялық технологияларды құру маңызды болып табылады. Қазіргі уақытта осы реакцияларға негізделген процестер өндірісте Қазақстанда жүзеге асырылған жоқ. Реакциялардың әрқайсысы үшін жақсы өнімділікке жететін каталитикалық жүйелер көрсетілген. Барлық процестерде ауыспалы валентті металдар негізіндегі оксидті катализаторлар белсенді де тиімді болып табылады. Болашақта осы катализаторлардың белсенділігін арттыру бағытында жұмыс жасалуы қажет. Катализаторлар тасымалдағыштың ылғал сыйымдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалып, 200^oC 2 сағат бойы кептіріліп, 500^oC-та 3 сағат қақталды.

Мақала бойынша синтез-газ алу үшін метанның жартылай тотығу реакциясында никель-цирконий (3%NiO-2%ZrO₂) негіздегі катализатор белсенділік көрсетті. Аталған катализатор бойынша реакция өнімдері - H₂ - 60,5 көл.%, CO - 30,5 көл.% құрады. Метанның көмірқышқылды конверсиясы реакциясындағы никель-кобальт-церий (3%NiO-7%Co₂O₃-0,5%Ce₂O₃) катализаторында метанның конверсиясы 95,6%-ды құрады және сутегі мен көміртегі монооксидінің шығымы 47,0 және 45,9 көл %-ға тең. Церий оксидімен модифирленген 3%NiO-2%CeO₂/γ-Al₂O₃ катализаторы метанның толықтай тотығу реакциясында төменгі температураның өзінде (350 °C) метанның 29,6% конверсияға ұшырайды. Метанның сутегі газына ыдырау реакциясы үшін темір негізіндегі катализаторлар тиімді болып табылады. 5 мас.% Fe/γ-Al₂O₃ катализаторында 700^oC кезінде метанның конверсиясы 2% құрап, 850^oC-та оның мөлшері 13 % -ға және сутегі газының шығымы 5,8 көл.% -ға дейін артатынын көруге болады.

Түйін сөздер: Табиғи газ - метан, жылыжай газдары, мұнайға ілеспе газдар, синтез-газ, метан конверсиясы, катализаторлар.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-134-1-44-53>

Кіріспе

Заманауи энергетиканың басты мақсаты - мұнай-газ саласындағы экономикалық тиімді технологиялық процестерді дайындау және қолданысқа енгізу, ол өз кезегінде ұрпақтарға қайта қалпына келмейтін көмірсутекті энергетикалық шикізаттардың: газ, мұнай және конденсаттың максималды қорын сақтап қалуға мүмкіншілік береді. Әсіресе, мұнайда еріген және сепарация кезінде одан бөлініп шығатын мұнайдың ілеспе газының мәселесі күрделі болып отыр. Көмірсутектің бұл құнды шикізаты қайта өңдеудің экономикалық тиімді технологиялардың жоқтығынан көп бөлігі Қазақстанда және басқа да мұнайлы елдердің факелдарында жанады. Тек нақты дерек көздері бойынша әлемде жылына 100 млрд.кубтан астам мұнайдың ілеспе газы жанады [1,2].

Қазақстан метанның Құмкөл, Қарашығанақ ірі газды кен орындарында табиғи және мұнайдың ілеспе газдарының құрамында, сонымен қатар, Қарағанды бассейнінің көмір қатпарларында метанның концентрленген үлкен қорына ие екені мәлім. Бірақ, қазіргі кезде метан көбіне жанармайдың бір түрі ретінде (шаруашылық және автокөлік) немесе

газкомпрессорлы станциялардың факелдарында жағылады, алайда, энергия тасымалдаушылығына қарағанда табиғи газдың химиялық шиткізат ретіндегі құны әлдеқайда жоғары [3].

Бүгінгі таңда мұнай-газ секторындағы ең өткір мәселелердің бірі мұнайға ілеспе газдарды жағу мәселесі болып табылады. Бұл проблеманың бір аспектісі - мұнайға ілеспе газдарды жағу атмосфераға зиянды заттардың көп мөлшерде шығарылуымен бірге жүреді, бұл қоршаған ортаның нашарлауына, жаңартылмайтын табиғи ресурстардың жойылуына әкеледі, климатқа теріс әсер ететін теріс планетарлық процестерді дамытады [4].

Мұнайға ілеспе газдар табиғи газдан ерекшелігі: метаннан басқа, бутан, пропан, этан және басқа да ауыр көмірсутектерден тұрады. Сонымен қатар, онда гелий, аргон, күкіртсутек, азот, көмірқышқыл газы сияқты көмірсутекті емес компоненттерде кездеседі [5].

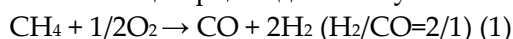
Сонымен қатар, құнды көмірсутектердің босқа жануы елеулі экономикалық шығындарға әкеледі. Мұнайға ілеспе газдар - энергетикалық және химиялық салалар үшін маңызды шикізат. Ол үлкен жылу шығару қабілетіне ие, ал оның құрамына кіретін метан мен этан газдары пластмасса мен каучук өндірісінде пайдаланылады, оның басқа элементтері-жоғары октанды отын қоспалары мен сұйытылған көмірсутек газдары үшін бағалы шикізат болып табылады [6].

Метанның синтез-газға тотығуы метаны бар шикізаттың алуан түрлерін мұнай-химияға конверсиялаудың негізгі кезеңі болып табылады. Сонымен қатар, синтез-газының құрамдас бөлігі болып табылатын сутегі экологиялық таза отын болып саналады [7]. Синтез-газ (синтез-газ, H_2/CO қоспасы)-диметил эфирі, метанол және сұйық көмірсутектер (Фишер–Тропш әдісі бойынша) сияқты синтетикалық отындарды өндіруде бастапқы материал ретінде пайдаланылатын бағалы шикізат [8].

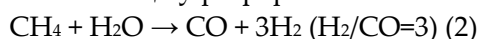
Қазіргі таңда синтез-газ ала отырып тотықтыра айналдыруды метанды ірі тоннада қайта өңдеудің негізгі бағыты болып табылады [9].

Синтез-газды алудың үш негізгі каталитикалық тәсілі бар [10-12]:

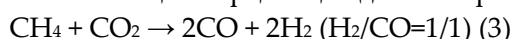
- метанның парциалды тотығуы:



- метанның бу риформингі:



- метанның көмірқышқылды конверсиясы:



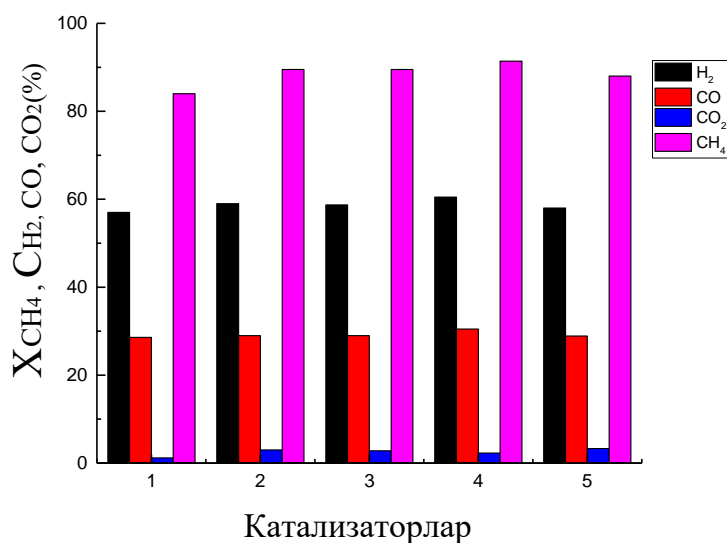
Метанның оттегімен жартылай тотығуы (МЖТ) $H_2/CO=2$ қатынасты бергенмен, жарылыс болу қаупі қатаң алдын алу шараларын талап етеді, әсіресе, қазіргі кезде зертханалық сыналу дәрежесінде. Екінші әдіс метанның бу риформингі, ғылыми-игерілген процесс алайда Фишер–Тропш синтезі үшін жарамсыз себебі $H_2/CO=3$ жоғары қатынасымен байланысты кемшілігі бар және ауқымды энергия жұмсауды қажет етеді. Метанның көмірқышқылдық конверсиясы (МКК), метанның "құрғақ" риформингі немесе метанды көміртегі диоксидімен риформингтеу деп аталатын 3-ші теңдеу бойынша жүретін процесс бір уақытта бірден екі жылыжай газын - метан мен көміртегі диоксидін пайдалануға мүмкіндігі бар болғандықтан, ерекше қызығушылық тудырады [13, 14].

Метанның жартылай тотығу реакциясы

Метанның синтез-газға парциалды тотығуының энергетикалық ең тиімді экзотермиялық процесі катализаторларды дайындау жағынан да, процесс технологиясы тұрғысынан да кеңінен зерттелуде. Бұдан басқа, тотықтырғыш ретінде оттегіні қолдану кезінде екіге жақын қатынастағы H_2/CO синтез-газ түзіледі, ол Фишер–Тропш реакциясы бойынша метанол синтезі немесе сұйық отындар синтезі үшін тиімді келеді, ал метанның жартылай тотығуы арқылы синтез-газды алудың өзіндік құны оның бу немесе көмірқышқылды конверсиясынан 1,5 есе төмен болады [15].

Негізгі метанның парциалды тотығу процесі кезінде түрлі тасымалдағыштарға отырғызылған асыл металдар (Pt, Pd) [16] мен сирек кездесетін элементтермен (Ce, La) [17] сонымен қатар ауыспалы валентті элементтермен (Co, Cu және т.б.) [18] модифицирленген никель негізді катализаторлар қолданылады. Бұл процесте қолданылатын катализаторларға қойылатын негізгі талап – катализатордың кокс түзуге тұрақты болуы болып табылады. Сондықтан модифицирленген катализаторды дайындаудың тиімді әдістерін таңдау және олардың каталитикалық белсенділігін метанның жартылай тотығу реакциясында зерттеу қазіргі таңдаға зерттеліп келе жатқан процестің бірі.

Метанның оттегімен жартылай тотығу реакциясына γ - Al_2O_3 отырғызылған никель катализаторының каталитикалық белсенділігіне ықпал ететін модификаторлардың (Mo, Sm, Zr, La, Ce және Co) табиғатының әсері зерттелді. Катализаторлар тасымалдағыштың ылғалдылығы бойынша диспергерлеуші қосылыстар қосып капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалды. Тәжірибе ағынды каталитикалық қондырғыда газдардың қатынасы - $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$, процестің температурасы - $T_p = 600-850^\circ\text{C}$ және газдардың көлемдік жылдамдығы - $W = 1000 \text{ сағ}^{-1}$ технологиялық режимде жүргізілді. Реакцияға дейінгі және кейінгі газдардың сандық және сапалық анализдері ХРОМОС-1000 хроматографында анықталды. 1-суретте МЖТ реакциясында зерттелген катализаторлардың каталитикалық белсенділіктерінің метанның тотығу дәрежесі мен реакциядан кейінгі алынған газдардың шығымына әсері көрсетілген.



1 - 3%NiO /Al₂O₃; 2- 3%NiO - 2%La₂O₃/Al₂O₃; 3- 3%NiO - 2 %MoO₃/Al₂O₃; 4 - 3%NiO - 2%ZrO₂/Al₂O₃; 5- 3%NiO - 2%Sm₂O₃/Al₂O₃.

1-сурет. Метанның оттегімен жартылай тотығуындағы никель катализаторының каталитикалық белсенділігіне ықпал ететін модификаторлардың табиғатының әсері

Суреттен көріп тұрғандай, никель катализаторына модифицирлеуші қоспаларды енгізгенде катализатордың белсенділігі артады. Олардың белсенділігі бойынша зерттелген катализаторлар келесі реттілікте орналасқан: NiO - ZrO₂ (H₂ - 60.5 көл.%, CO - 30.5 көл.%) > NiO - MoO₃ (H₂ - 58.7 көл.%, CO - 29.0 көл.%) > NiO - La₂O₃ (H₂ - 59.0 көл. %, CO - 29.0 көл.%) > NiO - Sm₂O₃ (H₂- 58.0 көл.%, CO - 28.9 көл.%) > NiO (H₂ - 57.0 көл.%, CO - 28.6 көл. %). Метанның жартылай тотығу реакциясында сутегі мен көміртегінің монооксидінің шығымына қарай зерттелген катализаторлардың ішіндегі ең белсендісі 3 % NiO - 2 % ZrO₂ болып табылды.

Метанның көмірқышқылды конверсиясы

Көмір, табиғи газ, мұнай және оның өнімдерін қайта өңдегенде атмосфераға көп мөлшерде көміртегі диоксиді бөлініп шығады, осынша көп мөлшерді өсімдіктер толығымен қайта өңдеп үлгермейді, бұл өз кезегінде "жылыжай эффектісінің" артуына әкеліп соғады. Нәтижесінде, көміртегі диоксидінің мөлшері үлкен өндірістік қалаларда және орталықтарда орташа көрсеткіштерді біршама жоғарылатады, сондықтан, CO₂ пайдалану қажеттілігі экологиялық бассейнің қалпына келуіне ықпал ететін мәселе [19].

Жылыжай газдары -ғаламдық парниктік эффект тудыратын газдар. Жылыжай эффект-бұл күннің жылу энергиясының едәуір бөлігін жер бетіне жақын ұстау [20]. Негізгі жылыжай газдары, олардың жердің жылу балансына әсер ету қаблеті келесі рет бойынша орналасады: су буы, көмірқышқыл газы, метан, озон, гало көміртегі және азот оксиді. Қазақстанда жылыжай газдардың эмиссиясына ең көп бөлетін энергетикалық сектордың қызметі, оның үлесі соңғы жылы жылыжай газдардың жиынтық шығарындыларының 85,08% - ын құрады [21,22].

Жылыжай газдары - метан мен көмірқышқыл газдарын қолданудың заманауи тәсілдерінің бірі - оларды каталикалық өңдеу. Метанның көмірқышқылды конверсиясы экологиялық тұрғыдан маңызды процесс болып табылады, өйткені ол екі парниктік газдардың - CH₄ және CO₂ шығындарын азайтуға көмектеседі [23].

МКК процесіне белсенді катализаторларды әзірлеу және тиімді технологиялық режимдерін анықтау мақсатында әр түрлі (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, ZrO₂ және TiO₂) [24, 25]. носительдерге отырғызылған никель және кобальтқұрамды катализаторлары ең көп зерттелген, олардың басты артықшылығы арзан, бірақ бұл катализаторлар кокс түзуге бейім болып келеді [26-28]. Сондықтан, кокстың түзілуіне және никель-кобальт катализаторларының белсенділігіне тұрақтылықты арттыру үшін біз сирек кездесетін элемент (Ce) енгіздік.

Катализаторлар тасымалдағыштың ылғалдылық сыйымдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалды. Тәжірибе ағынды каталикалық қондырғыда CH₄ : CO₂ = 1:1, Tr = 800°C және W = 1500 сағ⁻¹ технологиялық режимде жүргізілді.

1 кесте

Метанның көмірқышқылды тотығуындағы никель катализаторының каталикалық белсенділігіне ықпал ететін модификаторлардың табиғатының әсері

γ -Al ₂ O ₃ отырғызылған катализатор	X _{CH₄} , %	X _{CO₂} , %	C _{CO} , %	C _{H₂} , %
3Ni	90,8	95,0	46,1	44,8
3Ni-7% Co	94,2	95,6	47,8	46,8
3Ni-7Co-0,5Ce	95,6	91,4	47,0	45,9
3Ni-7Co-1,5Ce	95,8	87,8	40,1	48,8
3Ni-7Co-2Ce	91,6	85,0	38,6	47,5

Кестеден көріп тұрғандай, никель-кобальт құрамды катализаторға 0,5 % церий қосқанда метанның конверсиясы 95,6 %-ға жоғарлап сутегі мен көміртек монооксиді шығымы да көбейеді, сонымен қатар, синтез-газдың құрамындағы газдардың қатынасы H₂:CO = 1:1 тең болды. 3Ni-7% Co катализаторында церийдің массалық мөлшері 2%-ға өскенде метанның конверсиясы 95,6 %-дан 91,6%-ға төмендейді. 3Ni-7%Co-2%Ce₂O₃ катализаторында синтез-газдың құрамындағы газдардың қатынасы стехиометрияға сәйкес келмейді. Сондықтан модификатор ретінде 3%NiO-7%Co₂O₃-0,5%Ce₂O₃ катализаторы белсенді болып табылады.

Қорыта келе, метанның көмірқышқылды конверсиясына белсенді катализатор $3\%NiO - 7\%Co_2O_3 - 0,5\%Ce_2O_3$ болып табылады. Аталған катализаторда метанның конверсиясы $95,6\%$ -ға және сутегі мен көміртегі монооксидінің шығымы $47,0$ және $45,9$ көл $\%$ -ға тең.

Метанның толықтай тотығуы

Қазақстан ауыл шарушылығы саласындағы ірі аграрлық әлеуетке ие жетекші елдердің бірі болып табылады. Алайда, жылыжай кешенінің көптеген бөліктері конструкция мен жабдықтардың өзіміздің елде өндірілмегендіктен сондай-ақ батыс және шығыс Қазақстан климаттарының сәйкес келмегендіктен жылыжай өнімдері шетелден импортталады. "Жылыжай" бағдарламасы бойынша қаржылай қолдау қоры арқылы 8 жыл ішінде 250-ден астам жылыжайлар салынған. Электр жарығының жиі сөнуіне байланысты жоғарыда аталған жылыжайлардағы өнімдердің жоғалуына әкеп соқтыру да басты мәселелердің бір түрі. Сондықтан жылыжайларда өсімдіктерді қоректендіру, сондай-ақ көкөністер мен жемістерді сақтау үшін мақсатты өнімдерді (H_2O және CO_2) метанның жылу бөле отырып ($\Delta H = 802$ кДж/моль) жалынсыз жану процесінен алу неғұрлым экономикалық және экологиялық тиімді болып табылады.

Фотосинтезді жүзеге асыру үшін өсімдіктерге көп мөлшерде ауа қажет, өйткені атмосфералық ауа құрамында $0,03\%$ көмірқышқыл газы бар, бұл өсімдіктердің оңтайлы өсуіне жеткіліксіз. Жылыжайларда өсімдіктерді өсіру кезінде көмірқышқыл газының төмен мөлшері өнімділікті шектейтін фактор болып табылады [29]. CO_2 тапшылығы минералды тамақтану элементтерінің жетіспеушілігіне карағанда ең маңызды да, күрделі мәселе болып табылады. Өсімдіктерді CO_2 -байыту вегетативті және генеративті тепе-теңдігін басқаруда өте маңызды рөл атқарады. Көмірқышқыл газымен фотосинтез белсенділігінің артуы өсімдіктердің дамуына қолайлы жағдай жасайды. Сонымен қатар, тамыр жүйесіне едәуір көп қоректік заттар жетеді, сондықтан жас тамырлардың өсуі артады, минералды тамақтану элементтерінің сіңуі белсендіріледі, өсімдіктің қолайсыз экологиялық факторларға төзімділігі артады.

Ауаға көмірқышқыл газын жіберіп, оның концентрациясын жоғарылату арқылы фотосинтездің қарқындылығын $1,5-3$ есе арттыруға болады. Жылыжай ауасындағы көмірқышқыл газының мөлшерін көбейту арқылы қыста өсірілетін көкөністердегі нитраттардың мөлшерін азайтуға болады [30].

Қазіргі уақытта көмірқышқыл газының техникалық көздерін пайдаланатын шыныланған және пленкалы жылыжайларда өсімдіктерді қоректендірудің өнеркәсіптік технологиясының үш тобы қолданылады: қазандықтан шығатын газдарды айдау [31], таза көмірқышқыл газын беру [32] және газ генераторларының көмегімен тікелей газдандыру. Ең арзан тәсілі - табиғи газды арнайы қыздырғыштарда жағу. Бұл әлемдегі өсімдіктерді қоректендірудің ең кең таралған тобы. Табиғи газ - қазіргі кездегі ең көп қолданылатын отын.

Бұл процесте құрамында арзан металдары бар және жоғары тиімді катализаторды әзірлеу және арзан отандық шикізат - метанды қолдану айтарлықтай экономикалық нәтиже мен жоғары бәсекеге қабілеттілікті қамтамасыз ете алады.

Осы жұмыста метанның толықтай тотығу реакциясында лантан, церий, молибден, хром, кобальт және мыспен модифицирленген никельқұрамды катализаторлардың белсенділіктерінің әсері зерттелді. Катализаторлар тасымалдағыштың ылғал сыйымдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалды. Катализаторлар $200^\circ C$ 2 сағат бойы кептіріліп, $500^\circ C$ -та 3 сағат қақталды.

Синтезделген катализаторлардың белсенділігі $200 - 600^\circ C$ температура диапазонында, көлемдік жылдамдығы 2000 сағ^{-1} кезінде, $CH_4:O_2:N_2 = 2.5:19,5:78\%$ қатынасында зерттелді, реактордағы катализатордың көлемі 2 мл құрады. 2-кестеде $200-600^\circ C$ реакция температураларында алынған нәтижелер көрсетілген.

Зерттелген тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, никельқұрамды катализаторға модифицирлеуші коспаларды енгізгенде катализатордың метанның толықтай тотығу реакциясына белсенділігі әр реакция температурасында әр қалай. Барлық катализаторда 600°C метанның 100 %-дық конверсиясын байқауға болады.

2 кесте

Метанның толықтай тотығу процесінде катализаторлардың аталитикалық белсенділігіне температураның әсері

Катализатор	Температура, °C					
	350	400	450	500	550	600
3%NiO/ γ -Al ₂ O ₃	3,3	9,1	45,8	62,0	91,0	100,0
3%NiO-2%MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	4,7	4,7	23,8	38,0	71,4	90,4
3%NiO-2%CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	29,6	30,0	33,4	49,0	74,3	99,9
3%NiO-2%La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	12,5	12,5	70,0	70,0	91,0	100,0
3%NiO-2%Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	4,5	14,5	19,0	57,1	95,2	100,0
3%NiO-2%CuO/ γ -Al ₂ O ₃	19,0	28,0	52,0	90,0	100,0	100,0
3%NiO-2%Co ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	17,3	26,0	48,0	73,9	91,0	100,0

Синтезделген катализаторлардың ішіндегі ең белсендісі - 3%NiO-2%CeO₂/ γ -Al₂O₃ болып табылады. Аталған катализаторда 350°C температурада метанның конверсиясы 29,6%-ды құрайды.

Қорыта келе, метанның толықтай тотығу процесіне модифицирленген никельқұрамды катализаторлардың белсенділігі зерттелді. Зерттеу нәтижесінде 3%NiO-2%CeO₂/ γ -Al₂O₃ катализаторы төменгі температураның өзінде (350 °C) метанның 29,6% конверсияға ұшырайды.

Метанның сутек газына каталитикалық ыдырауы

Бүгінгі таңда сутегіні энергия тасымалдаушы ретінде пайдаланған өте маңызды мәселе. Сутегі энергетикасының дамуына көңіл бөлу 20 ғасырдың орта шенінде энергетика шиеленісінің бірінші толқынында орын алды. Сутегіні экологиялық таза балама жанармай ретінде санап, жанармай энергетикалық кешенінде салыстырмалы салмағы органикалық жанармайдың салыстырмалы салмағымен шамалас болады дегенге негізделді.

Сутегі тасымалдау инфрақұрылымының дамуымен Air Liquide Air products, Danish Hydrogen Fuel, H₂ Logic, Hydrogen Link, Hydrogen Sweden және т.б. европалық компаниялар айналысады. Navigant Research компаниясының есебі бойынша 2024 жылы сутектік жанармай элементті көлік құралы бүкіл әлем бойынша 580 мыңға, 2026 жылы 800 мың, ал 2030 жылға – 1,5 млн-ға дейін жетеді [33]. Ресейде табиғи газдың жетілдірілген жүйелерін қолдана отырып сутегіге ауысуға мүмкіншілік беретін метан-сутектік технологияны меңгеру бойынша жұмыстар жүргізілуде. 2050 жылға таман Shell, General Motors, BMW, Toyota және т.б. энергетикалық және автокөлік компанияларының бірігулері әлемнің жетекші елдерінің үкіметін CO₂ шығымын төмендетіп, қазба жанармайын алмастыруға қабілетті және ең перспективті энергия көзі ретінде сутегіні қолдауға қосылуға шақырады.

Табиғи газдан сутегіні алудың ғылыми негізделген жаңа экологиялық таза технологиясы мен бағытты әсерлі композициялық материалдарды құрастыру Қазақстан Республикасының

жанармай-энергетикалық кешенін дамыту стратегиясында қарастырылған ғылым мен технологиялардың дамуына оң әсерін тигізеді.

Қазіргі кезде сутегіні өңдеудің кең тараған технологиялары: метанның бу риформингі (МБР) [34], метанның каталитикалық ыдырауы (МКЫ) [35], метанның жартылау тотығуы [36], көмір мен басқа да көмірсутектердің газификациясы [37], судың электролизі [38], судың фотокаталитикалық ыдырауы [39], биомассаның газификациясы [40]. Қазба жанармаймен, басқа көмірсутектермен және биомассамен салыстырғанда, метан сутегіні алудың ең жақсы көзі болып табылады, себебі, оны игеру оңай және ол сутегі мен көміртегі жоғары қатынасына ие [41].

МКЫ артықшылығы – сутегі өндірісі үшін МБР мен салыстырғанда CO_2 меншіктік шығарылымы төмен. Бұдан бөлек, метанның каталитикалық ыдырауы барысында құны 305 АҚШ доллары болатын жанама өнім түрінде нанокөміртектің өндірілуі бұл процесті МБР-мен салыстырғанда экономикалық бәсекелестікке тұрақты жасайды [42]. Су электролизімен салыстырғанда МКЫ-ның негізгі артықшылығы – шикізаттың қолданысының ыңғайлылығы мен оның қолжетімділігі, осы кезде электролиз электр қуатының қолжетімділігі мен бағасына тәуелді. Қайта қалпына келетін энергия қуатын пайдалану мүмкіншілігі шектеулі болады деп болжанады, осы себептен электролизді болашақта қолдану шектеулі. Суды оттегі мен сутегіге жылыжай газының шығымынсыз фотоэлектродтарды қолдана отырып фотокаталитикалық ыдырату бүкіл әлемің энергетикасы мен экономикасы үшін өте бағалы [43]. Дегенмен, арнайы каталитикалық қасиеттері бар және жарық ортада тұрақты, белсенді фотоэлектродты материалдар әлі табылмаған [44].

Метан С-Н байланысының үзілуі (440 кДж/моль) қиындығынан берік көмірсутек болып табылады және жоғары симметриялы тетраэдрлы құрылымды. Катализаторсыз метанның ыдырауы 1200°C –тан жоғарыда жүреді. Катализаторлар белсендіру энергиясы мен реакцияның уақытын азайтуы мүмкін. Сәйкесінше, қажетті катализаторды таңдау метанның каталитикалық ыдырауы процесінде өте маңызды роль атқарады.

Метанның ыдырауы үшін никель, асыл металдар, темір және т.б. түрлі катализаторлар қолданылады.

Никель негізді катализаторлар МКЫ-да жоғары белсенділік танытады, алайда олар жұмыс температурасына өте сезімтал және жоғары температурада тез дезактивацияланады [45]. Никель негізді катализаторлардың құрамына асыл металдарды қосқанда тұрақтылық пен белсенділік пайда болады, бірақ, бұл өте қымбат және өндірісте қолдануға болашағы жоқ. Көміртегі негізді катализаторлар металдымен салыстырғанда метанның төмен конверсиясын береді.

Метанның сутегіге дейінгі ыдырауын шынымен экологиялық таза және экономикалық жасау үшін арзан катализаторды қолдану көп мәнді болып келеді [46]. Темір негізді жоғарыэффективті және экологиялық катализатор қазіргі уақытта мәселені шешетін эффективті альтернатива. Бұдан басқа, темір осы мақсатқа жақсы кандидат, себебі, ол да ішінара 3d-орбитальдарын толтырады [47].

Соңғы уақытта ғалымдар метанды ыдырату процесіне арналған темір негізді катализаторларды зерттеуге күш салуда. Зерттеушілердің алаңдататын негізгі мәселесі жанама өнім - көміртегімен белсенді орталықтарды бұғақталуы және оның өзара бірігіп қалуының салдарынан катализатордың дезактивациялануы. Метанның каталитикалық тікелей ыдырау процесі әлі де лаборатория масштабында, сондықтан бұл процесті өндіріске енгізу үшін әрі қарай жоғары белсенді, ұзақ жұмыс істейтін және арзан темір негізді катализаторларды жасау бойынша зерттеулер жүргізу керек [48].

Метанның каталитикалық ыдырау реакциясына 5 мас.% Fe/HZSM-5 және 5 мас.% Fe/ γ - Al_2O_3 катализаторларының каталитикалық белсенділіктері тотығу катализи зертханасында ағынды каталитикалық қондырғыда жүргізілді.

Метанның ыдырауына реакция температурасы мен катализатор табиғатының әсері

Үлгі	Реакция температурасы, °С	Метан конверсиясы, %	H ₂ –нің концентрациясы, көл.%
5 мас.% Fe/HZSM-5	700	1,8	0,1
	750	2,0	0,3
	800	2,8	0,6
	850	4,1	2,1
5 мас.% Fe/γ-Al ₂ O ₃	700	1	0,8
	750	3	1,5
	800	6	3,0
	850	13	5,8

Реакция барысында 5 мас.% Fe/HZSM-5 катализаторында 700°С-тан бастап метанның ыдырауы басталады. Осы кезде метанның конверсиясы 1,8 %-ды құрайды. Реакцияның температурасы 850°С болғанда метанның конверсиясы 4,1 % -ға жетіп, сутегі газының шығымы 2,1 көл.% болды. Ал, 5 мас.% Fe/γ-Al₂O₃ катализаторында 700°С кезінде метанның конверсиясы 2% құрап, 850°С-та оның мөлшері 13 % -ға және сутегі газының шығымы 5,8 көл.% - ға дейін артатынын көруге болады.

Темір негізіндегі катализаторлардың белсенділігін арттыру үшін модифицирлеуші қоспалардың, синтездеу әдістерінің әсерін және т.б зерттеу керек.

Қорытынды

Қорыта келе, табиғи газ – метанды тотықтыру және ыдырау (айырылу) реакциясы арқылы Фишер-Тропш реакциясына қажетті бастапқы өнімдер синтез-газды (H₂:CO), сонымен қатар, баламалы энергия көзі – сутек газын алу қазіргі кездегі негізгі жұмыстардың бірі болып есептеледі. Мақала бойынша синтез-газ алу үшін метанның жартылай тотығу реакциясында никель-цирконий (3%NiO-2%ZrO₂) негіздегі катализатор белсенді болып табылады, МКК реакциясындағы никель-кобальт-церий (3%NiO-7%Co₂O₃-0,5%Ce₂O₃) катализаторында метанның конверсиясы 95,6%-ды құрады. Церий оксидімен модифирленген 3%NiO-2%CeO₂/γ-Al₂O₃ катализаторы метанның толықтай тотығу реакциясында, ал метанның сутегі газына ыдырау реакциясы үшін темір негізіндегі катализаторлар тиімді болып табылады. Аталған процестерде никель катализаторын сирек кездесетін және ауыспалы валентті элементтермен модифицирленгенде катализатордың каталитикалық белсенділігін арттыруға ықпалын тигізді.

Үлкен энергетикалық ресурстарымен бай Қазақстан үшін газ ресурстарын құнды химиялық өнімдерді алуға мүмкіндік беретін жаңа газхимиялық технологияларды құру маңызды болып табылады. Қазақстанда табиғи газ негізінен тек энергетикалық мақсаттарда қолданылады. Метан металлургия өндірісінде аз мөлшерде тотықсыздандырғыш ретінде қолданылады. Ілеспе мұнай газының едәуір бөлігі әлі күнге дейін алауда жағылады, бұл құнды шикізаттың орны толмас шығынына алып келеді және өндіріс аймақтарында күрделі экологиялық проблемаларды тудырады. Осыған байланысты отандық газ химиясының дамуын белсендіру керек. Табиғи және

ілеспе газдарды одан әрі бағалы химиялық өнімдерге дейін айналдыру технологияларын өндіріске енгізуіміз қажет.

Бұл зерттеу жұмыстары ҚР Ғылым және Білім Министрлігінің қолдауымен болған отандық грант АР08956575 негізінде жасалды.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Кристиана Фигерес. Заключение всеобщего соглашения по климату необходимо и возможно // Экология и жизнь. - 2013.- Т.1, № 134. - С.40.
2. Ковалев Л.А., Корчин Л.В. Экономические механизмы стимулирования организованного рынка газа и перспективы его развития //Газовая промышленность. - 2014.-Т. 701. - С. 4 - 6.
3. Разведка Добыча «КазМунайГаз» - разведка, добыча и реализация нефти в Казахстане: разработка нефтяных месторождений в Казахстане [Электрон ресурс]. 11 мая 2017 г. [http://www.kmgerp.kz/eng/aboutkazakhstan/oil and gas sector/](http://www.kmgerp.kz/eng/aboutkazakhstan/oil%20and%20gas%20sector/)
4. Есеркепова И.Б. Первый Двухгодичный Доклад Республики Казахстан, Министерство энергетики республики казахстан АО «Жасыл Даму» 2014 №1129
5. Андреев О.С., Организация инновационных процессов на предприятиях нефтяного сектора // Экономические науки. – 2011. – Т. 9, №82. – С. 479.
6. Решение проблемы сжигания попутного нефтяного газа. [Электрон ресурс] - URL: <https://neftegaz.ru/science/ecology/331519-reshenie-problemy-szhiganiya-poputnogo-neftyanogo-gaza/> (дата обращения 18.07.2017г.).
7. Dossumov, K., Kurokawa, H., Yergaziyeva, Y. G., Myltykbayeva, L. K., Tayrabekova, S. Zh. Nickel oxide catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2016. -Vol. 25. - P.25-30. DOI: 10.18321/ectj389
8. Asencios, Assaf. Synthesis of NiO/Y2O3/ZrO2 Catalysts Prepared by One-Step Polymerization Method and Their Use in the Syngas Production from Methane // International Journal of Chemical. - 2018 DOI:10.1155/2018/9487486.
9. Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Nurmakov Y. Effect of water on carbon dioxide reforming of methane over the bimetallic Co-, Ni-, and Fe-based promoted by Pt Ptand Alumina supported catalysts // The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 2014 - P.18.
10. Lois Milner-Elkharouf, Martin Khzouz, Robert Steinberger-Wilckens. Catalyst development for indirect internal reforming (IIR) of methane by partial oxidation //Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – Vol.45. – P. 5285-5296.
11. Досумов К., Ергазиева Г.Е., Ермагамбет Б.Т., Нурғалиев Н.У., Мироненко А.В., Мылтыкбаева Л.К., Тельбаева М.М., Касенова Ж.М., Мамбетова М.М. Получение синтез-газ газификацией угля и углекислотной конверсией метана. Процесс Фишера -тропша / Горения и плазмохимия. – 2019. - Т.18. -С.15-22.
12. Dossumov K., Yergaziyeva G., Myltykbayeva L., Assanov N., Telbayeva M., Tulebayev E. Oxide catalysts for reforming of methane // II Симпозиум "Современные проблемы нанокатализа" Nanocat-2017. Украина, Киев. - 2017. - С. 68.
13. Dossumov K., Yergaziyeva G.Y., Myltykbayeva L. K., Ermeshev E. Zh. Polyoxide Catalysts for Oxidation of Methane. International Journal of Chemical Engineering and Applications (IJCEA), USA. - 2016. - Vol.7(1). – P. 1-6.
14. Dossumov, Y.G. Yergaziyeva, L.K. Myltykbayeva, M.M. Telbayeva Dry Reforming of Methane on Carriers and Oxide Catalysts to Synthesis-Gas // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2018. –Vol. 20. –P.131-136.

15. Ергазиева Г.Е., Мылтыкбаева Л.К., Асанов Н.А. Метанды синтез-газға дейін жартылай тотықтыруға арналған никельқұрамды катализаторға модификаторлардың әсері // Промышленность Казахстана. - 2016. - №5 (98). – С.32-35.
16. Tan Ji Siang, Aishah Abdul Jalil, Hambali Umar Hambali, Ijaz Hussain, and Mohammad Saifulddin bin Mohd Azami. Catalytic partial oxidation of methane to syngas over perovskite catalysts // E3S Web of Conferences 90, 0100 2019) DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199001006>
17. Dossumov K., Yergaziyeva G. Ye., Myltykbayeva L. K., Asanov N.A. Effect of Co, Ce, and La Oxides as Modifying Additives on the Activity of an NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Oxidation of Methane to Give Synthesis Gas // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2016. - Vol. 52. – P. 119-122
18. Yufeng Li, Junwen Wang, Chuanmin Ding, Lichao Ma, Yanan Xue, Jing Guo, Shunqiang Wang, Yuanyuan Meng, a Kan Zhang and Ping Liu. Effect of cobalt addition on the structure and properties of Ni–MCM-41 for the partial oxidation of methane to syngas // RSC Adv. – 2019. – Vol. 9. – P. 25508–25517.
19. Досумов К., Чурина Д.Х., Ергазиева Г.Е., Ермагамбет Б.Т. Каталитические системы утилизации парниковых газов // Нефть и газ – 2019. – Т. 5 (113). – С. 124-148.
20. Экоактивизм 2020. [Электронный ресурс] - URL: <https://and.kz/ecoaktivizm-2020> (дата обращения 08.08.2020г).
21. Годовые отчеты по обзору национальных докладов о кадастре антропогенных выбросов парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом в Республике Казахстан. [Электронный ресурс] - URL: http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/inventory_review_reports/items/6616.php (дата обращения 15.07.2012 г.).
22. Agibayeva A.K. Alimhan G.A. About the problem of greenhouse effect, Taraz univerty. - 2016. - Т. 49. - С. 551-583.
23. 365info.kz. [Электрон ресурс]. – 24.05.2020г. - URL: <https://365info.kz/2020/02/lesa-vysadyat-v-kazahstane-dlya-borby-s-parnikovym-effektom> (дата обращения 24.02.2020 г.).
24. Satyapaul A. Singh, Giridhar Madras. Sonochemical synthesis of Pt, Ru doped TiO₂ for methane reforming // Appl. Catal. A: Gen. – 2016. -Vol. 518. – P. 102-114.
25. Miklós Németh, Zoltán Schay, Dávid Srankó, Johanna Károlyi, Anita Horváth. Impregnated Ni/ZrO₂ and Pt/ZrO₂ catalysts in dry reforming of methane: Activity tests in excess methane and mechanistic studies with labeled CO₂ // Appl. Catal. A: Gen. – 2015. – Vol. 504. – P. 608-620.
26. Dossumov K., Ergazieva G. E., Myltykbaeva L. K., Telbaeva M. M., Batyrbaev A. T. Effect of MoO₃ on the Catalytic Properties of NiO/Al₂O₃ in the Carbon Dioxide Conversion of Methane // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2019. - Vol. 55 (2). - P. 124-128.
27. Dossumov K., Ergazieva G.E., Ermagambet B.T., Telbayeva M.M., Mambetova M.M., Myltykbayeva L.K., Kassenova Z.M. Role of ceria in several energy related catalytic transformations. Review // Chemical Papers. – 2020. – Vol. 74. – P. 373-388.
28. Dosumov K., Ergazieva G. R., Ermagambet B. T., Myltykbaeva L. K., Telbaeva M. M., Mironenko A.V., Mambetova M. M., and Kasenova G. Morphology and catalytic properties of cobalt-containing catalysts synthesized by different means // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. - Vol. 94 (4). - P. 880–882.
29. Подкормка растений углекислым газом. [Электрон ресурс]. – 2018. - URL: https://gidro.techgroup.pro/podkormka_rasteniy_uglekislym_gazom (дата обращения 10.06.2018 г.).
30. Нагорная А., Анализ эффективности сжигания природного газа для подкормки растений на примере агрокомплекса «Горный» ЮУрГУ АСИ-229. - 2019. - Т.28. - P. 125.060.
31. Жихар, Г. И. Использование теплоты уходящих газов котельных агрегатов в контактном теплообменнике / Г. И. Жихар, В. А. Закревский // Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ - Энергетика: международный научно-технический журнал. - 2010. - №5. - С. 41-49.

32. Значение диоксида углерода и способы его применения. [Электрон ресурс]. [Электронный ресурс] – 2001. - URL: <http://www.oxiprom.kz/news/17-znachenie-uglekislogo-gaza-i-sposobyu-primeneniya.html>. (дата обращения 16.10.2001 г.).
33. Андрей Велесюк. Водородная энергетика - тренд XXI века [Электронный ресурс] - 2019. - URL: http://atomicexpert.com/hydrogen_energy. (дата обращения 25.03.2019 г.).
34. Ashik UPM, Daud WMAW, Abbas HF. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* – 2015. – Vol. 44. – P. 221-256.
35. Karaismailoglu M, Figen HE, Baykara SZ. Hydrogen production by catalytic methane decomposition over yttria doped nickel based catalysts. *Int J Hydrogen Energy.* - 2019. – Vol. 44. – P. 9922-9929.
36. Roseno KTdC, Schmal M, Brackmann R, Alves RMB, Giudici R. Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanum chromate based perovskites for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* – 2019. – Vol. 44. – P. 8166-8177.
37. Stiegel GJ, Ramezan M. Hydrogen from coal gasification: an economical pathway to a sustainable energy future. *Int J Coal Geol.* – 2006. – Vol.65. –P. 173-190.
38. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci.* – 2010. – Vol. 36. – P. 307-326.
39. Shahzad K, Tahir MB, Sagir M. Engineering the performance of heterogeneous WO₃/fullerene@ Ni₃B/Ni(OH)₂ photocatalysts for hydrogen generation. *Int J Hydrogen Energy.* 2019. – Vol. 44. – P. 21738-21745.
40. Shabani S, Delavar MA, Azmi M. Investigation of biomass gasification hydrogen and electricity co-production with carbon dioxide capture and storage. *Int J Hydrogen Energy.* – 2013. – Vol. 38. – P. 3630-3639.
41. Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catal Today.* – 2009. – Vol. 142. – P. 2-8.
42. Keipi T, Tolvanen H, Konttinen J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: comparison to competing technologies. *Energy Convers Manag.* – 2018. – Vol.159. – P. 264-273.
43. Tahir MB, Nabi G, Khalid NR, Rafique M. Role of europium on WO₃ performance under visible-light for photocatalytic activity. *Ceram Int.* – 2018. – Vol. 44. – P. 5705-5709.
44. Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. *J Phys Chem Let.* – 2010. – Vol.1. –P. 2655-2661.
45. Bayat N, Meshkani F, Rezaei M. Thermocatalytic decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon over NiFeCu/Al₂O₃ catalysts. *Int J Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41. – P. 13039-13049.
46. Zhou L, Enakonda LR, Harb M, Saih Y, Aguilar-Tapia A, Ould-Chikh S, Hazemann J-I, Li J, Wei N, Gary D, Del-Gallo P, Basset J-M. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. *Appl Catal B Environ.* – 2017. – Vol. 208. – P. 44-59.
47. Yi H, Yan M, Huang D, Zeng G, Lai C, Li M, Huo X, Qin L, Liu S, Liu X. Synergistic effect of artificial enzyme and 2D nano-structured Bi₂WO₆ for eco-friendly and efficient biomimetic photocatalysis. *Appl Catal B Environ.* – 2019. – Vol. 250. – P. 52-62.
48. Jing Xia Qian, Tian Wen Chen, Linga Reddy Enakonda, Da Bin Liu, Gerard Mignani, Jean-Marie Basset, Lu Zhou. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. *Int J Hydrogen Energy.* – 2020. – Vol. 4. – P. 7981-8001.

Л.К. Мылтыкбаева¹, К. Досумов¹, Г.Е. Ергазиева^{1,2}, М.М. Тельбаева¹, А.Ж. Жанатова²,
Н.А. Асанов², Н. Макаева², Ж. Шаймерден²

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Катализаторы для процесса конверсии метана

Аннотация. В данной статье описаны современные направления каталитической переработки природного газа, таких как парциальное и полное окисление метана, а также окисление с водяным паром, углекислотная конверсия и разложение метана. Для Казахстана, богатого энергетическими ресурсами, разработка новых газохимических технологий, позволяющих получить ценные химические продукты из природного газа, является важным направлением. В настоящее время процессы, основанные на этих реакциях, не внедрены в казахстанское производство. Для каждой реакции показаны каталитические системы, обеспечивающие хорошую производительность. Оксидные катализаторы на основе металлов переменной валентности являются эффективными во всех процессах. В дальнейшем следует провести работу по повышению активности этих катализаторов. Катализаторы готовили методом капиллярной пропитки носителя (γ -Al₂O₃) по влажностности и последующей сушкой при 200°C (2 часа) и прокаливанием при 500°C в течение трех часов.

В данной статье катализатор на основе никель-циркония (3% NiO-2% ZrO₂) активен в реакции парциального окисления метана для получения синтез-газа. На этом катализаторе выход продуктов реакции составляет: H₂ - 60,5 об.%, CO - 30,5 об.%. На 3%NiO-7%Co₂O₃-0,5%Ce₂O₃ катализаторе в реакции углекислотной конверсии метана конверсия метана составила 95,6%, при этом выход водорода и монооксида углерода равен 47,0 и 45,9 об% соответственно. 29,6% метана превращается даже при низких температурах (350 °C) на 3%NiO-2%CeO₂/ γ -Al₂O₃ катализаторе, модифицированного оксидом церия в реакции полного окисления метана. Катализаторы на основе железа для реакции разложения метана в газ - водород являются эффективными. На 5 масс.% Fe/ γ -Al₂O₃ катализаторе при температуре реакции 700°C конверсия метана составляет 2%, с увеличением температуры реакции до 850°C конверсия метана достигает до 13%, а также выход водорода увеличивается до 5,8 об.%

Ключевые слова: природный газ - метан, парниковые газы, попутные газы, синтез-газ, конверсия метана, катализаторы.

L.K. Myltykbayeva¹, K. Dossuov¹, G.E. Yergazyeva^{1,2}, M.M. Telbayeva¹, A.Zh.
Zhanatova², N.A. Assanov², N. Makayeva², Zh. Shaimerden²

¹The Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Catalysts for methane conversion process

Abstract. The article describes current trends in the catalytic processing of natural gas such as partial and deep, also steam oxidation of methane and methane decomposition. Kazakhstan is rich in large energy resources. Therefore, it is important to create new gas chemical technologies that will allow gas resources to produce valuable chemical products. Currently, processes based on these reactions have not been introduced into production. There are highlighted catalyst systems for each reaction that provides good performance. The oxide catalysts based on metals of variable valency are effective in all processes. In the future, it is important to increase the activity of these catalysts. The catalysts were prepared by impregnating the carrier capillary (γ -Al₂O₃) by incipient wetness and subsequently dried at 200°C (2 h) and calcination at 500°C for three hours.

In this article, a catalyst based on nickel-zirconium (3%NiO-2%ZrO₂) is active in the partial oxidation of methane to obtain synthesis gas. On this catalyst, the reaction products are H₂ - 60.5 vol.%, CO - 30.5 vol.%. On a 3%NiO-7%Co₂O₃-0,5%Ce₂O₃ catalyst in the reaction of DRY conversion methane 95.6% and the yield of hydrogen and carbon monoxide is 47.0 and 45.9 vol%, respectively. 29.6% methane is converted even at low temperatures (350°C) on catalyst 3%NiO-2%CeO₂/γ-Al₂O₃ modified with cerium oxide in the reaction of deep oxidation of methane. Iron-based catalysts for the reaction of decomposition of methane to hydrogen gas are effective. On 5 wt.% Fe/γ-Al₂O₃ catalyst at 700°C of reaction of methane conversion was 2%, with an increase in the reaction temperature to 850°C, the methane conversion reached 13%, and the hydrogen yield is increased to 5.8 vol.%.

Keywords: Natural gas - methane, greenhouse gases, associated gases, synthesis gas, methane conversion, catalysts.

References

1. Kristiana Figeres. Zaklychenia vseobshego soglashenia po klimaty neobhpdimu i vozmozna [A global climate agreement is necessary and possible] *Ekologia i zhyzn [Ecology and life]*, 1 (134), 40 (2013) [in Russian].
2. Kovalev L.A., Korchin L.V. Ekonomicheskie mehanizmy stimyirovaniya organizovannogo rynka gasa i perspektivy ego razvitya [Economic mechanisms for stimulating the organized gas market and prospects for its development] *Gasovaya promyshlennost [Gas industry]*, 701, 4 – 6 (2014) [in Russian].
3. Exploration Production" KazMunayGas "- exploration, production and sale of oil in Kazakhstan: development of its oil fields in Kazakhstan [Electronic resource] Available at: [http://www.kmgp.kz/eng/aboutkazakhstan/oil and gas sector/](http://www.kmgp.kz/eng/aboutkazakhstan/oil%20and%20gas%20sector/) (Accessed: 11.05.2017).
4. Eserkepova I.B. Perbyi dbuhgodyshnyi doclad doclad Respubliki Kazakhstan, Ministerstvo energetiki Respubliki Kazakhstan AO «Zhasyl damu» 2014 №1129 [in Russian].
5. Andreev O.S. Organizasiya innovacionnyh prosesov na predpretiah neftyanogo sektora [Organization of innovation processes at oil sector enterprises], *Economysheskiye nauki [Economic Sciences]*, 9 (82), 479 (2011) [in Russian].
6. Reshenya problemy syganya poputnogo neftyanogo gasa [Solving the problem of flaring associated petroleum gas] Available at: <https://neftegaz.ru/science/ecology/331519-reshenie-problemy-szhiganiya-poputnogo-neftyanogo-gaza/>; (Accessed: 18.07.2017).
7. Dossuomov, K., Kurokawa, H., Yergazyieva, Y. G., Myltykbayeva, L. K., Tayrabekova, S. Zh. Nickel oxide catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 25, 25-30(2016).
8. Asencios, Assaf. Synthesis of NiO/Y₂O₃/ZrO₂ Catalysts Prepared by One-Step Polymerization Method and Their Use in the Syngas Production from Methane, *International Journal of Chemical*. 2018. DOI:10.1155/2018/9487486.
9. Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Nurmakov Y. Effect of water on carbon dioxide reforming of methane over the bimetallic Co-, Ni-, and Fe-based promoted by Pt Ptand Alumina supported catalysts // The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 2014. P.18.
10. Lois Milner-Elkharouf, Martin Khzouz, Robert Steinberger-Wilckens. Catalyst development for indirect internal reforming (IIR) of methane by partial oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 5285-5296 (2020).
11. Dossuomov K., Yergazyieva G., Ermaganbetov B., Hurgalysv H., Mironenko A., Myltykbayeva L., Telbayeva M., Kasenova Zh., Mambetova M. Polysheniya syntes-gas gasofikasiei uglya i uglekislotoi konversyei metana. Prosess Fisher-Tropscha [Synthesis gas production by coal gasification and methane carbon dioxide conversion. Fischer-Tropsch process] *Gorenya i plazmochemia [Burning and plasma chemistry]*, 18, 15-22 (2019) [in Russian].

12. Dossumov K., Yergaziyeva G., Myltykbayeva L., Assanov N., Telbayeva M., Tulebayev E. Oxide catalysts for reforming of methane, Symposium "modern problems of nanocatalysis" Nanocat - 2017. Ukraine, Kiev, 2017. P. 68.
13. Dossumov K., Yergaziyeva G.Y., Myltykbayeva L. K., Ermeshev E. Zh. Polyoxide Catalysts for Oxidation of Methane, International Journal of Chemical Engineering and Applications (IJCEA), USA, 7 (1), 1-6 (2016).
14. Dossumov, Y.G. Yergaziyeva, L.K. Myltykbayeva, M.M. Telbayeva. Dry Reforming of Methane on Carriers and Oxide Catalysts to Synthesis-Gas, Eurasian Chemico-Technological Journal, 20, 131-136 (2018).
15. Yergaziyeva G., Assanov N., Myltykbayeva L. Metandy syntes-gasga deyin zhartylai totyktytuga arnalgan nickelkuramdy catalyzatorga modifyatorlardyn asery [Influence of modifiers on nickel-containing catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas], promyshlennost Kazakhstana [Industry of Kazakhstan], 5 (98), 32-35 (2016). [in Russian]
16. Tan Ji Siang, Aishah Abdul Jalil, Hambali Umar Hambali, Ijaz Hussain, and Mohammad Saifulddin bin Mohd Azami, Catalytic partial oxidation of methane to syngas over perovskite catalysts, E3S Web of Conferences 90, 0100 (2019).
17. Dossumov K., Yergaziyeva G. Ye., Myltykbayeva L. K., Asanov N.A. Effect of Co, Ce, and La Oxides as Modifying Additives on the Activity of an NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Oxidation of Methane to Give Synthesis Gas, Theoretical and Experimental Chemistry, 52, 119-122 (2016).
18. Yufeng Li, Junwen Wang, Chuanmin Ding, Lichao Ma, Yanan Xue, Jing Guo, Shunqiang Wang, Yuanyuan Meng, a Kan Zhang and Ping Liu. Effect of cobalt addition on the structure and properties of Ni-MCM-41 for the partial oxidation of methane to syngas, RSC Adv, 9, 25508–25517 (2019).
19. Dossumov K., Churina D., Yergaziyeva G., Ermaganbetov B. Catalyticheskie systemy utilyzatsiya parnikovyykh gasov [Greenhouse gas recovery catalytic systems], Neft i gas [Oil and gas], 5 (113), 124-148 (2019) [in Russian].
20. Krik Farakhov, Lolita Azarova, Taisiya Lipich. Ekoaktivizm 2020 [Ecoactivism 2020] [Electronic resource]. Available at: <https://and.kz/ekoaktivizm-2020> (Accessed: 08.08.2020).
21. Godovie otchety po obzoru natsionalnykh dokladov o kadastre antropogennykh vybrasov parnikovyykh gasov, ne reguliruemyykh Monrealskym protolom v Respublike Kazakhstan [Annual reports on the review of national reports on the inventory of anthropogenic greenhouse gas emissions not controlled by the Montreal Protocol in the Republic of Kazakhstan] [Electronic resource]. Available at: http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/inventory_review_reports/items/6616.php (Accessed: 15.07.2012).
22. Agibayeva A.K. Alimhan G.A. About the problem of greenhouse effect, Taraz univerty, 2016, № 49. P. 551-583.
23. 365info.kz: Available at: <https://365info.kz/2020/02/lesa-vysadyat-v-kazahstane-dlya-borby-s-parnikovym-effektom>; (Accessed: 24.05.2020).
24. Satyapaul A. Singh, Giridhar Madras. Sonochemical synthesis of Pt, Ru doped TiO₂ for methane reforming, Appl. Catal. A: Gen, 518, 102-114 (2016).
25. Miklós Németh, Zoltán Schay, Dávid Srankó, Johanna Károlyi, Anita Horváth. Impregnated Ni/ZrO₂ and Pt/ZrO₂ catalysts in dry reforming of methane: Activity tests in excess methane and mechanistic studies with labeled CO₂, Appl. Catal. A: Gen, 504, 608-620(2015).
26. Dossumov, G. E. Ergazieva, L. K. Myltykbaeva, M. M. Telbaeva, A. T. Batyrbaev. Effect of MoO₃ on the Catalytic Properties of NiO/Al₂O₃ in the Carbon Dioxide Conversion of Methane, Theoretical and Experimental Chemistry, 55 (2), 124-128(2019).
27. K. Dossumov, G.E. Ergazieva, B.T. Ermagambet, M.M. Telbayeva, M.M. Mambetova, L.K. Myltykbayeva, Z.M. Kassenova. Role of ceria in several energy related catalytic transformations. Review, Chemical Papers, 74, 373-388(2020).

28. K. Dosumov, G. R. Ergazieva, B. T. Ermagambet, L. K. Myltykbaeva, M. M. Telbaeva, A.V. Mironenko, M. M. Mambetova, and G. Kasenova. Morphology and catalytic properties of cobalt-containing catalysts synthesized by different means, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 94 (4), 880-882 (2020).

29. Podkormka rasteny uglekyslym gasom [Fertilizing plants with carbon dioxide]: Available at: https://gidro.techgroup.pro/podkormka_rastenyi_uglekislym_gazom (Accessed: 10.12.2018).

30. Nagornaya A. Analys effektivnosti slyganya prirodnogo gasa dlya podkormky rasteny na primere agrokompleksa "Gorny" [Analysis of the efficiency of natural gas combustion for plant feeding on the example of the agricultural complex "Gorny"], 28, 125.060 (2019). [in Russian]

31. Xhihar G. Ispolzovanya teploty uhodyaschyh gasov kotelnyh agregatov v kontaktnom teploobmennike [Heat utilization of flue gases from boiler units in a contact heat exchanger], *Izvestiya vysshyh ushebnyh zavedeny i energetysheskyh obedyneny SNG – Energetika: mezhdynarodny naushno-technysheski jurnal* [Proceedings of higher educational institutions and energy associations of the CIS - Energy: international scientific and technical journal], 5, 41-49 (2010). [in Russian]

32. The value of carbon dioxide and methods of application [Electronic resource]. Available at: <http://www.oxiprom.kz/news/17-znachenie-uglekislogo-gaza-i-sposoby-primeneniya.html> (Accessed: 16.10.2001).

33. Andrey Velesyuk. Hydrogen energy - the trend of the XXI century [Electronic resource]. Available at: http://atomicexpert.com/hydrogen_energy (Accessed: 25.03.2019).

34. Ashik UPM, Daud WMAW, Abbas H.F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane, A review, *Renew Sustain Energy Rev*, 44, 221-256 (2015).

35. Karaismailoglu M, Figen H.E., Baykara S.Z. Hydrogen production by catalytic methane decomposition over yttria doped nickel based catalysts, *Int J Hydrogen Energy*, 44, 9922-9929 (2019).

36. Roseno KTdC, Schmal M, Brackmann R, Alves RMB, Giudici R. Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanum chromate based perovskites for hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy*, 44, 8166-8177 (2019).

37. Stiegel GJ, Ramezan M. Hydrogen from coal gasification: an economical pathway to a sustainable energy future, *Int J Coal Geol*, 65, 173-190 (2006).

38. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog Energy Combust Sci*, 36, 307-326 (2010).

39. Shahzad K, Tahir MB, Sagir M. Engineering the performance of heterogeneous WO₃/fullerene@ Ni₃B/Ni(OH)₂ photocatalysts for hydrogen generation, *Int J Hydrogen Energy*, 44, 21738-21745 (2019).

40. Shabani S, Delavar MA, Azmi M. Investigation of biomass gasification hydrogen and electricity co-production with carbon dioxide capture and storage, *Int J Hydrogen Energy*, 38, 3630-3639 (2013).

41. Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals, *Catal Today*, 142, 2-8(2009).

42. Keipi T, Tolvanen H, Konttinen J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: comparison to competing technologies, *Energy Convers Manag*, 159, 264-273 (2018).

43. Tahir MB, Nabi G, Khalid NR, Rafique M. Role of europium on WO₃ performance under visible-light for photocatalytic activity, *Ceram Int*, 44, 5705-5709 (2018).

44. Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges, *J Phys Chem Lett*, 1, 2655-2661 (2010).

45. Bayat N, Meshkani F, Rezaei M. Thermocatalytic decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon over NiFeCu/Al₂O₃ catalysts, *Int J Hydrogen Energy*, 41, 13039-13049(2016).

46. Zhou L, Enakonda LR, Harb M, Saih Y, Aguilar-Tapia A, Ould-Chikh S, Hazemann J-I, Li J, Wei N, Gary D, Del-Gallo P, Basset J-M. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials, *Appl Catal B Environ*, 208, 44-59 (2017).

47. Yi H, Yan M, Huang D, Zeng G, Lai C, Li M, Huo X, Qin L, Liu S, Liu X. Synergistic effect of artificial enzyme and 2D nano-structured Bi₂WO₆ for eco-friendly and efficient biomimetic photocatalysis, *Appl Catal B Environ*, 250, 52-62 (2019).

48. Jing Xia Qian, Tian Wen Chen, Linga Reddy Enakonda, Da Bin Liu, Gerard Mignani, Jean-Marie Basset, Lu Zhou. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review, *Int J Hydrogen Energy*, 4, 7981-8001 (2020).

Сведения об авторах:

Мылтыкбаева Л.К. – Жану проблемалар институты, тотығу катализі зертханасының аға ғылыми қызметкері. Бөгенбай батыр көшесі 172, 050012, Алматы, Қазақстан.

Досумов К. – Жану проблемалар институты, тотығу катализі зертханасының бас ғылыми қызметкері. Бөгенбай батыр көшесі 172, 050012, Алматы, Қазақстан.

Ергазиева Г.Е. – Жану проблемалар институты, тотығу катализі зертханасының бас ғылыми қызметкері және зертхана меңгерушісі. Бөгенбай батыр көшесі 172, 050012, Алматы, Қазақстан.

Тельбаева М.М. – Жану проблемалар институты, тотығу катализі зертханасының аға ғылыми қызметкері. Бөгенбай батыр көшесі 172, 050012, Алматы, Қазақстан.

Жанатова Әйгерім Жанатқызы – әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғылы 71, 050040, Алматы, Қазақстан.

Асанов Наухан Алтаевич - әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғылы 71, 050040, Алматы, Қазақстан.

Макаева Нурсая– әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғылы 71, 050040, Алматы, Қазақстан.

Шаймерден Жанна – әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғылы 71, 050040, Алматы, Қазақстан.

Mylytkbayeva Laura – Senior Researcher Laboratory of Oxidation Catalysis, Institute of Combustion Problems, Bogenbai batyr str. 172, 050012, Almaty, Kazakhstan.

Dossumov Kusman - Chief Researcher Laboratory of Oxidation Catalysis, Institute of Combustion Problems, Bogenbai batyr str. 172, 050012, Almaty, Kazakhstan.

Yergaziyeva Gaukhar - Chief Researcher and Head of Laboratory Oxidation Catalysis, Institute of Combustion Problems, Bogenbai batyr str. 172, 050012, Almaty, Kazakhstan.

Telbayeva Moldyr - Senior Researcher Laboratory of Oxidation Catalysis, Institute of Combustion Problems, Bogenbai batyr str. 172, 050012, Almaty, Kazakhstan.

Zhanatova Aigerym – al-Farabi KazNU, al-Farabi avenue 71, 050040, Almaty, Kazakhstan.

Assanov Naukhan – al-Farabi KazNU, al-Farabi avenue 71, 050040, Almaty, Kazakhstan.

Makayeva Nursaya - al-Farabi KazNU, al-Farabi avenue 71, 050040, Almaty, Kazakhstan.

Shaimerden Zhanar - al-Farabi KazNU, al-Farabi avenue 71, 050040, Almaty, Kazakhstan.