

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ШАХТНОГО МЕТАНА

ИСМАГИЛОВ ЗИНФЕР РИШАТОВИЧ

Директор Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН

ИСМАГИЛОВ ИЛЬЯС ЗИНФЕРОВИЧ

Научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

МАТУС ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

Старший научный сотрудник Института катализа СО РАН

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время объем производства водорода в мире оценивается в 75 млн т/год и в ближайшие 5 лет ожидается его увеличение на 30 % [1]. Углубление переработки нефти, развитие производства аммиака, метанола, синтетического жидкого топлива обуславливают неуклонный рост потребления водорода.

Наряду с его востребованностью в традиционных областях применения, прогнозируется его активное использование в энергетике, где водород благодаря высокой энергонасыщенности и экологической чистоте рассматривается как наиболее перспективный энергоноситель (рис. 1).

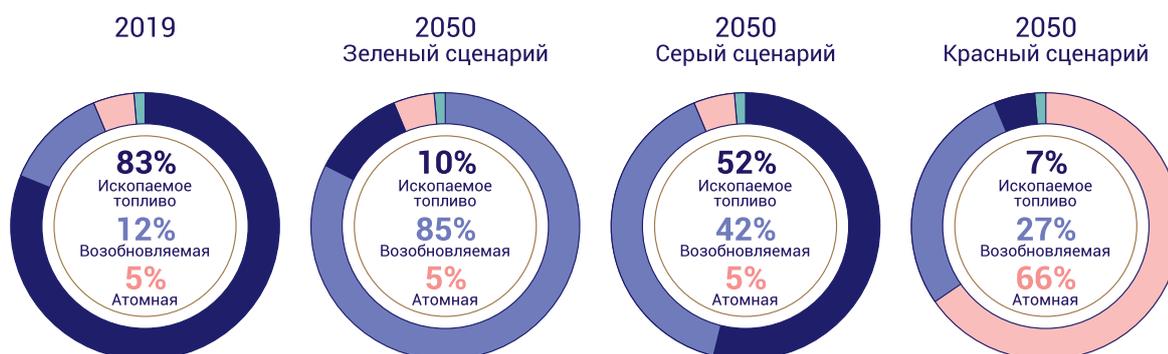
РИСУНОК 1. Структура стратегии ВСЗ. Основные области применения водорода в рамках водородно-ориентированной экономики.



Компания Bloomberg New Energy Finance предлагает три сценария достижения нулевых выбросов к 2050 году, отличающихся вкладом основных энергоресурсов (ископаемое топливо, ВИЭ, атомная энергетика) в структуру энергоснабжения (рис. 2). В "зеленом" и "красном" сценариях развития приоритет в получении чистой электроэнергии отдается ВИЭ и атомной энергетике соответственно при сокращении потребления ископаемого

топлива с сегодняшнего уровня 85% до 7–10%. В "зеленом" сценарии спрос на водород в 2050 году составит ~ 1318 млн т/год, увеличив свой вклад в структуре электропотребления от 0.002 до 22%. В "сером" сценарии развития, где уголь и газ продолжают использоваться для выработки электроэнергии и будут реализованы технологии улавливания и хранения CO₂, спрос на водород в 2050 году составит ~ 190 млн т/год.

РИСУНОК 2. Вклад основных энергоресурсов в структуру энергоснабжения в настоящее время и в будущем в зависимости от сценария развития энергетики.



С одной стороны, уголь рассматривается как наиболее грязное топливо с высоким уровнем углеродного следа и вдобавок к этому эмиссии метана угольных пластов вносят значительный вклад в состав парниковых газов и в глобальное потепление. С другой стороны, с увеличением роли водорода как энергоносителя угольная промышленность имеет очень высокий потенциал его производства как из угля, так и из метана.

В настоящее время стоимость возобновляемого водорода существенно выше, чем полученного по традиционным технологиям (рис. 3). Стоимость водорода, производимого именно из угля, имеет минимальные значения даже при совместном применении технологии улавливания и захоронения углекислого газа (carbon capture and storage, CCS). В Австралии разрабатывается проект Latrobe Valley (также

называемый Hydrogen Energy Supply Chain project), который состоит из пилотной установки по газификации бурого угля для производства водорода [4]. План состоит в том, чтобы интегрировать производство H₂ с технологиями утилизации CO₂ и его доставки потребителям в сжиженном виде (рис. 4). В Китае уголь в производстве водорода играет уже ключевую роль (62% против общемирового вклада 18%), и это направление продолжает развиваться [5]. Крупнейшая установка по производству водорода из угля находится на территории Внутренней Монголии (Китай) и включает два реактора для газификации угля, перерабатывающих по 2250 т угля в день [6].

В данном обзоре рассмотрены научные основы и перспективные технологии получения водорода из метана угольных пластов и угольного производства.

РИСУНОК 3. Стоимость водорода в зависимости от применяемой технологии его получения.

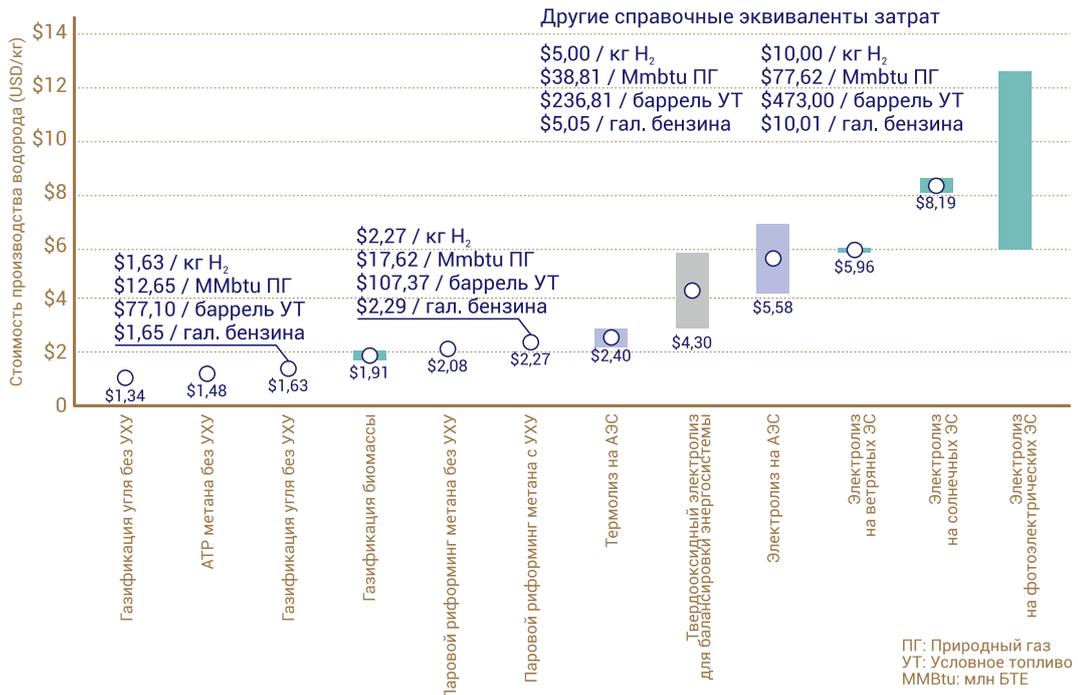
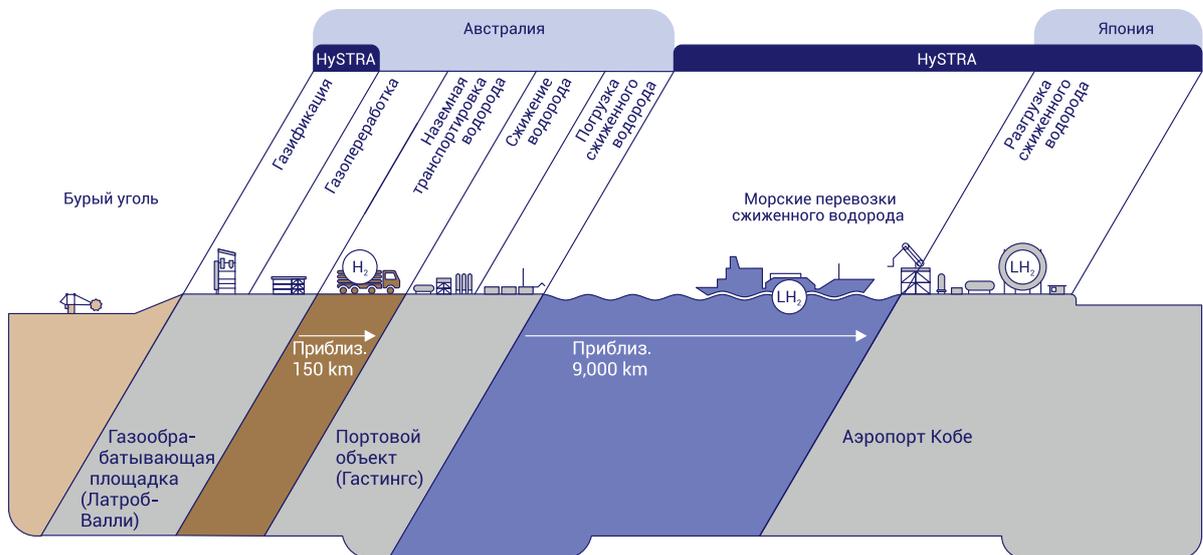


РИСУНОК 4. Пилотный проект цепочки поставок водородной энергии между Австралией и Японией: водород из бурого угля.



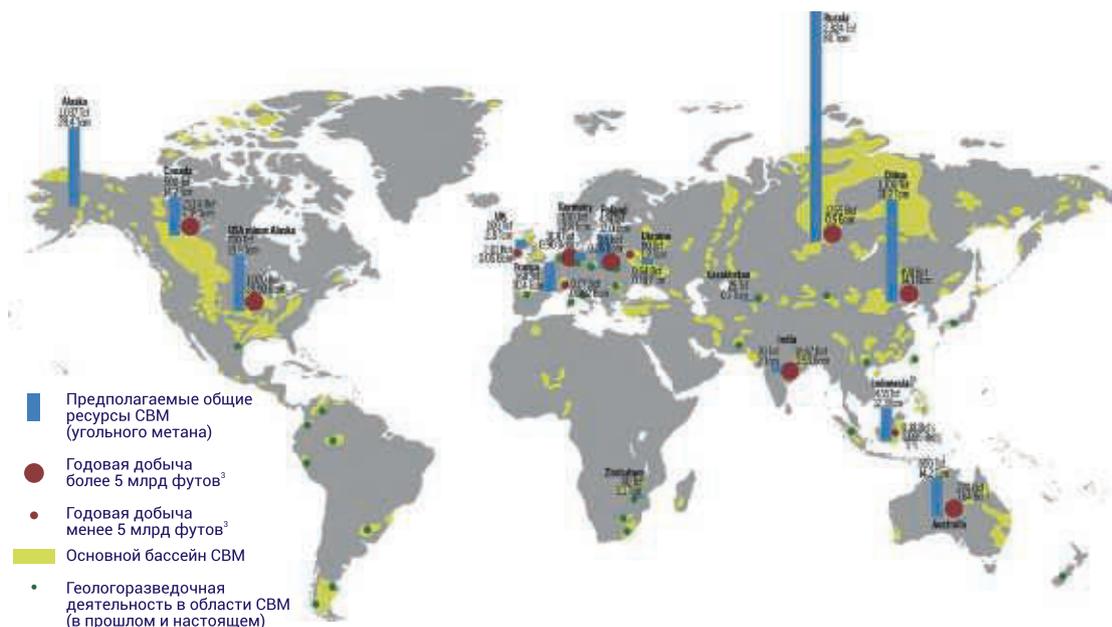
РЕСУРСЫ МЕТАНА УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Угольные пласты содержат значительные запасы углеводородов, состоящих в основном из метана (80–98%) и небольших количеств диоксида углерода, азота, этана, пропана и бутана. В ноябре 2011 года метан угольных пластов (МУП) был признан самостоятельным полезным ископаемым и внесен в Общероссийский классификатор полезных ископаемых и подземных вод (код

111021111, дополнительно включено изменениями N 1/2011) [9].

Мировые ресурсы метана в угольных пластах оцениваются в 113–201 трлн м³, из которых перспективными для разработки считаются 30–42 трлн м³ [10]. Наибольшие объемы МУП находятся в России, Китае, США, Канаде, Австралия, Индонезия, Польша, Германия и Франция (рис. 5).

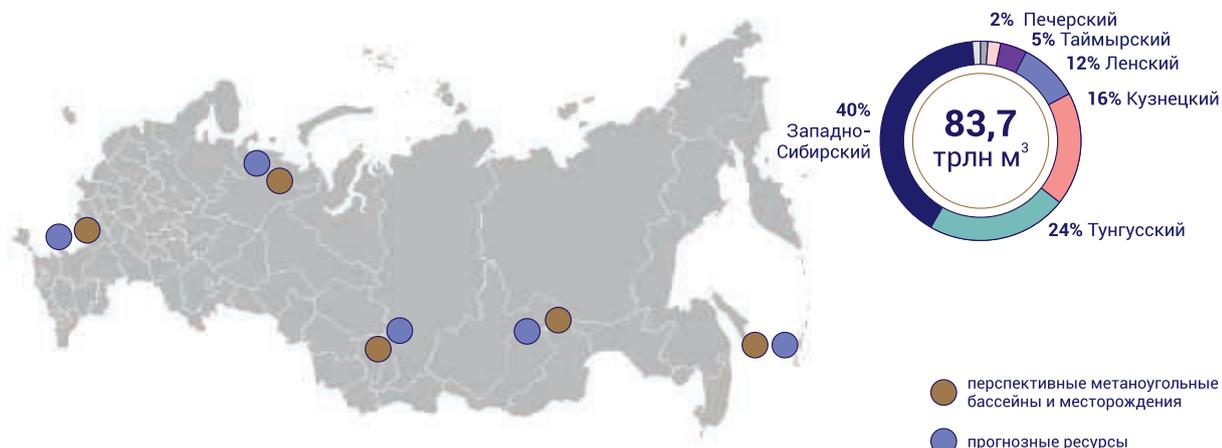
РИСУНОК 5. Ресурсы метана угольных пластов и объемы его добычи в мире.



В РФ запасы МУП составляют ~80 трлн м³ [11]. Более половины ресурсов сосредоточены в Западно-Сибирском (40%) и Тунгусском (24%) угольных бассейнах, затем следуют Кузнецкий (16%), Ленинский (12%), Таймырский (5%) и Печорский (2%) бассейны (рис. 6). К потен-

циально пригодным месторождениям для промышленной разработки относят Кузнецкий и Печорский бассейны, поскольку они характеризуются хорошей изученностью, оптимальной глубиной залегания угольных пластов и их достаточной газоносностью [12].

РИСУНОК 6. Ресурсы метана угольных пластов в РФ.



ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАНА УГОЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

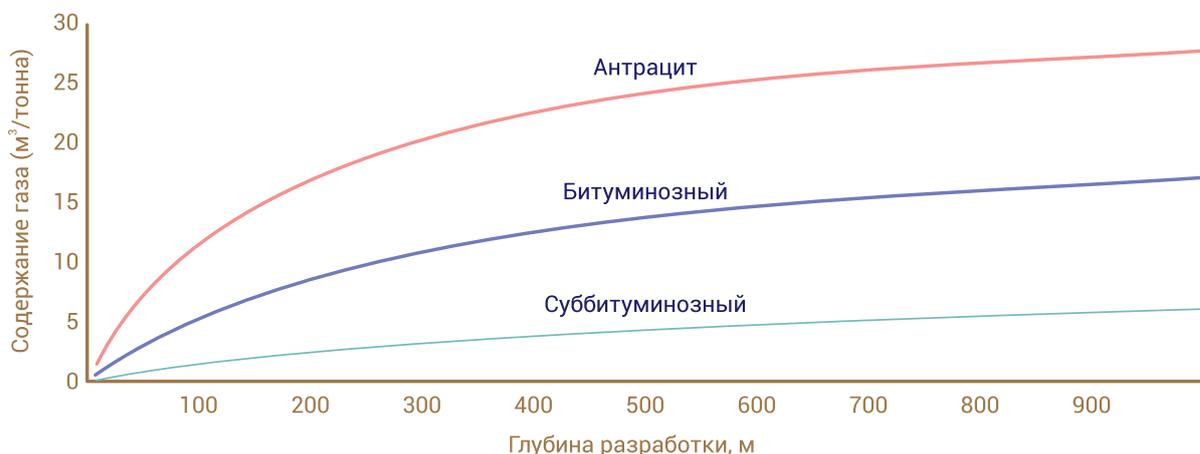
Свойства газа угольных пластов, в частности его происхождение, состав и количество, в угольных пластах широко варьируются и определяются степенью метаморфизма угля. Содержание метана на тонну угля варьируется от низких (4–6 м³/т) до высоких (15–20 м³/т) значений (рис. 7).

В международной и Российской классификации используют несколько наборов

терминологий для обозначения метана угольной отрасли в зависимости от стадии технологического процесса и в настоящее время наиболее устоявшимися являются четыре основных термина, характерных различным стадиям процесса добычи угля и отличающиеся содержанием метана, и соответственно соотношением концентраций метана и воздуха:

- 1 «VAM» – Ventilation Air Methane. Метан, содержащийся в вентиляционном газе шахты (вентиляционный метан). Концентрация метана – менее 1%;
- 2 «CMM» – Coal Mine Methane. Метан из угольных шахт, извлекаемый за счет попутной дегазации (шахтный/дегазационный метан). Концентрация метана – 25–60%;
- 3 «AMM» – Abandoned Mine Methane. Метан из закрытых угольных шахт. При извлечении его путем дегазации концентрация метана может составлять 60–80%;
- 4 «CBM» – Coal Bed Methane. Метан из неразгруженных угольных пластов, извлекаемый в ходе предварительной дегазации через скважины, пробуренные с поверхности. Концентрация метана – более 80%.

РИСУНОК 7. Зависимость газоносности угля от его сорта и глубины залегания.



СИТУАЦИЯ МЕТАНА УГОЛЬНОЙ ОТРАСЛИ В РФ

В РФ метан из угольных пластов извлекается преимущественно попутно, на полях действующих шахт системами шахтной дегазации. Единственным исключением является совместный Администрации Кемеровской области и ПАО «Газпром» инновационный Проект по добыче метана из угольных пластов в Кузбассе, в рамках которого метан добывается как самостоятельное полезное ископаемое [14]. Добываемый из угольных пластов метан (СВМ) используется на газопоршневых электростанциях, обеспечивающих электроэнергией местные производственные площадки [15].

Проекты по улавливанию газа дегазационных систем действующих шахт (тип метана – СММ, шахтный метан), его подготовке и использованию реализуются лишь в нескольких компаниях угольной отрасли. В частности, в 2020 году компания СУЭК утилизировала 4.8 млн м³ (67 651 т CO₂-экв.) метана, что составило не более 2% от общего объема выбросов метана. Более высокие показатели достигнуты на предприятиях ОА «Воркутауголь», где по данным за 2018 год переработано 77.5 млн м³ метана, что равнялось 73% от общего объема дегазационного метана [16]. В компании Сибуглемет разработана экологическая стратегия развития, включающая программу по

утилизации шахтного метана [17]. Главным направлением утилизации метана дегазационных систем действующих шахт (СММ) как и рассмотренного выше СВМ, в РФ является его использование для выработки электрической и тепловой энергии.

Отдельной проблемой является газовыделение на территориях, выведенных из эксплуатации шахт, и прилегающих к ним районов, что приводит к опасным для населения концентрациям метана (АММ). Примерами могут служить шахты Приморского края [18], где из-за отсутствия полного затопления давно выведенных из эксплуатации шахт остается нестабильная ситуация с выбросами метана на поверхность. Отмечено, что пассивная дегазация через дегазационные скважины недостаточна, требуется принудительная дегазация выработанного пространства шахт. При этом концентрация метана на поле шахт может достигать ~35%, а в выбросах дегазационных скважин – до 75% [18].

Согласно нормативным документам [19], запрещается использовать добываемый при дегазации метан с содержанием ниже 25% на факельных установках, 30% – в качестве топлива для котельных установок, 25% – на газомоторных установках и с содержанием ниже 50% – для бытовых нужд.

РАЦИОНАЛЬНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАНА В ВОДОРОД ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСА БЕЗОПАСНОСТИ ШАХТ И УТИЛИЗАЦИИ ПАРНИКОВОГО ГАЗА

Угольная отрасль является источником эмиссии метана, что имеет отрицательные последствия с точки зрения безопасности горных работ и состояния окружающей среды.

Метан — взрывоопасный газ. Особенно критическим является его содержание в воздухе от 5 до 15%. Транспортировка, сбор или использование метана должны осуществляться в пределах не менее 2.5-кратного нижнего предела взрываемости (2.0%) и не менее 2-кратного верхнего предела взрываемости (30%) [20]. На сегодняшний день частота и сила взрывов метана при добыче угля, несмотря на применяемые меры, остаются недопустимо высокими.

Метан является интенсивным парниковым газом. Радиационная эффективность метана, зависящая от спектральных характеристик молекулы, равна $1.37 \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ppb}^{-1}$, а время его жизни в атмосфере достигает 12 ± 3 года. Потенциал глобального потепления (ПГП) CH_4 в 84 раза превышает ПГП CO_2 на временном горизонте 20 лет и в 28 раз — на временном горизонте 100 лет. Средняя глобальная концентрация метана в приповерхностном слое атмосферы растет: в 1750 г. она составляла $722 \pm 25 \text{ ppb}$, в 2011 г. — $1803 \pm 2 \text{ ppb}$, а в 2021 г. достигла $1890 \pm 2 \text{ ppb}$ (рис. 8).

РИСУНОК 8. Изменение концентрации метана в атмосфере.



В валовой структуре глобальных выбросов парниковых газов метан занимает второе место после CO_2 (рис. 9). Количество его выбросов в год суммарно равно $\sim 8046 \text{ МтCO}_2$ -экв, от угольной отрасли составляет 967 МтCO_2 -экв (12%) или 34.5 МтCH_4 . Как уже отмечалось выше, CH_4 поступает в атмосферу из

угольных пластов в результате естественной эрозии, разломов или добычи угля. Считается [22], что 98% выбросов метана в угольной отрасли происходит в ходе подземной разработки угольных пластов. Вклад угольной отрасли в структуре выбросов иных, чем CO_2 , парниковых газов составляет 8.1 % (рис.10).

РИСУНОК 9. Структура и объемы выбросов парниковых газов.

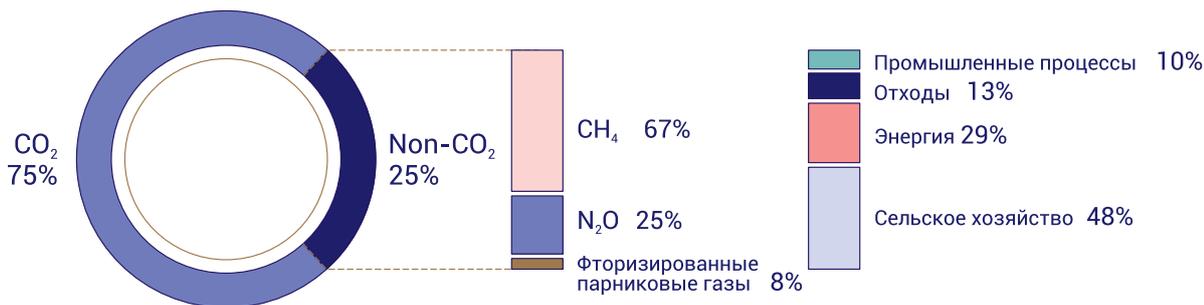
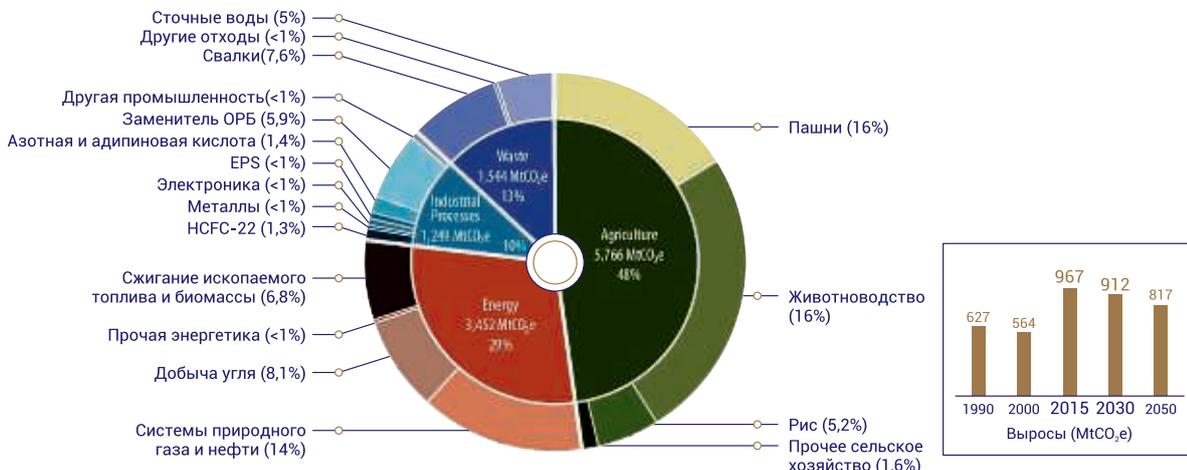


РИСУНОК 10. Источники выбросов иных, чем CO₂, парниковых газов (а) и объем выбросов метана в угольной отрасли по годам (б).



По данным Международного Энергетического Агентства (International Energy Agency, IEA) за 2020 год, первое место по объему выбросов метана объектами угольной промышленности занимает Китай – 22.31 Мт [23]. Выбросы в РФ ниже – 5.7 Мт, но превышают выбросы метана в угольной отрасли стран ЕС (2.74 Мт), США (2.10 Мт), Индии (1.27 Мт), Индонезии (1.18 Мт) и Австралии (1.13 Мт). При современных темпах

развития добычи угля, прогнозируется дальнейший рост поступления метана в атмосферу.

В РФ в стратегических документах заявлены целевые индикаторы экологической безопасности угольной промышленности (УП). Согласно [18], удельный выброс загрязняющих веществ УП в атмосферу в 2019 году составил 2.5 кг/т добычи, из них уловлено и обезврежено вредных веществ не более 5%.

МИРОВОЙ ОПЫТ ВОВЛЕЧЕНИЯ МЕТАНА УГОЛЬНОЙ ОТРАСЛИ В ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС И ХИМИЧЕСКУЮ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Согласно базе данных Глобальной инициативы в области метана (Global Methane Initiative, GMI), существует более 300 проектов по утилизации шахтного/дегазационного метана (СММ) [24]. Проекты имеют различный статус (начинающие, действующие, завершённые) и реализуются в 15 странах мира,

из которых лидерами являются Китай, США и Германия. Действующих по состоянию на 2021 год проектов – 260, из них по типам газа: 152 проекта связано с утилизацией СММ, 4 проекта – с VAM (шахтный вентиляционный метан) и 104 проекта – с АММ (метан закрытых угольных шахт) (рис. 11).

РИСУНОК 11. Количество проектов по утилизации метана угольной отрасли для разных стран мира и типы проектов по утилизации шахтного/дегазационного метана СММ.

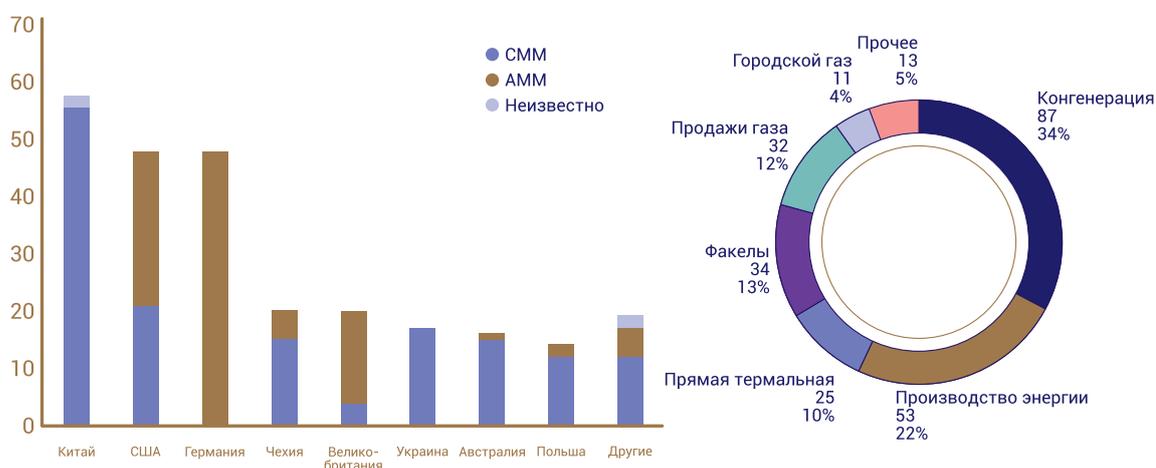
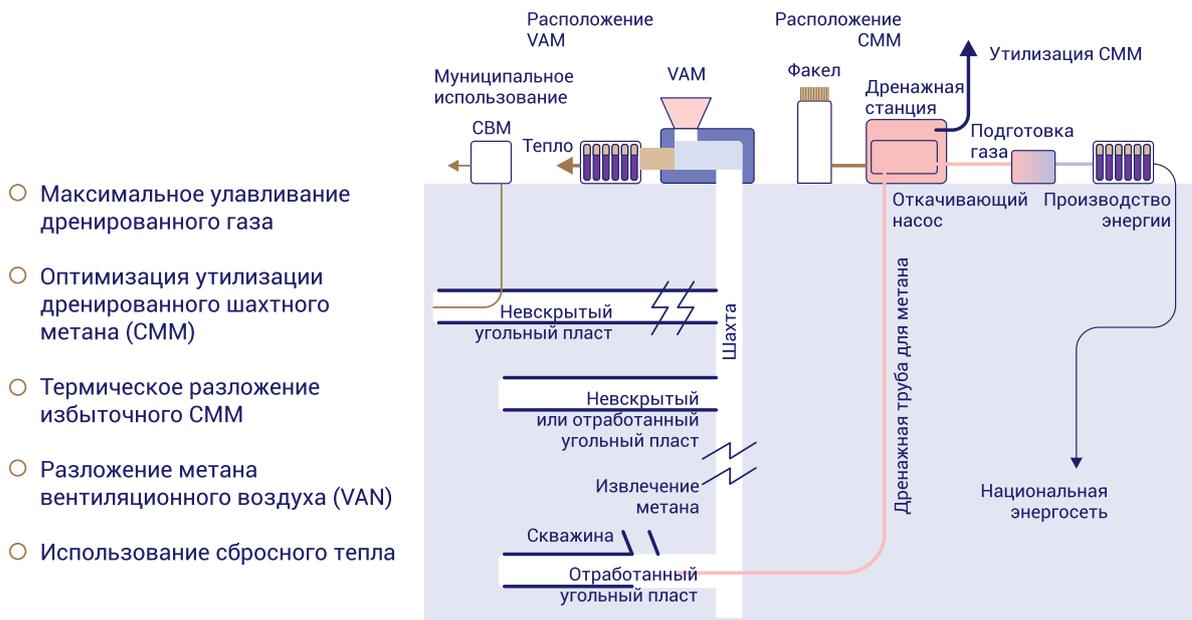


РИСУНОК 12. Иллюстрация принципов добычи угля с практически нулевыми выбросами по метану.

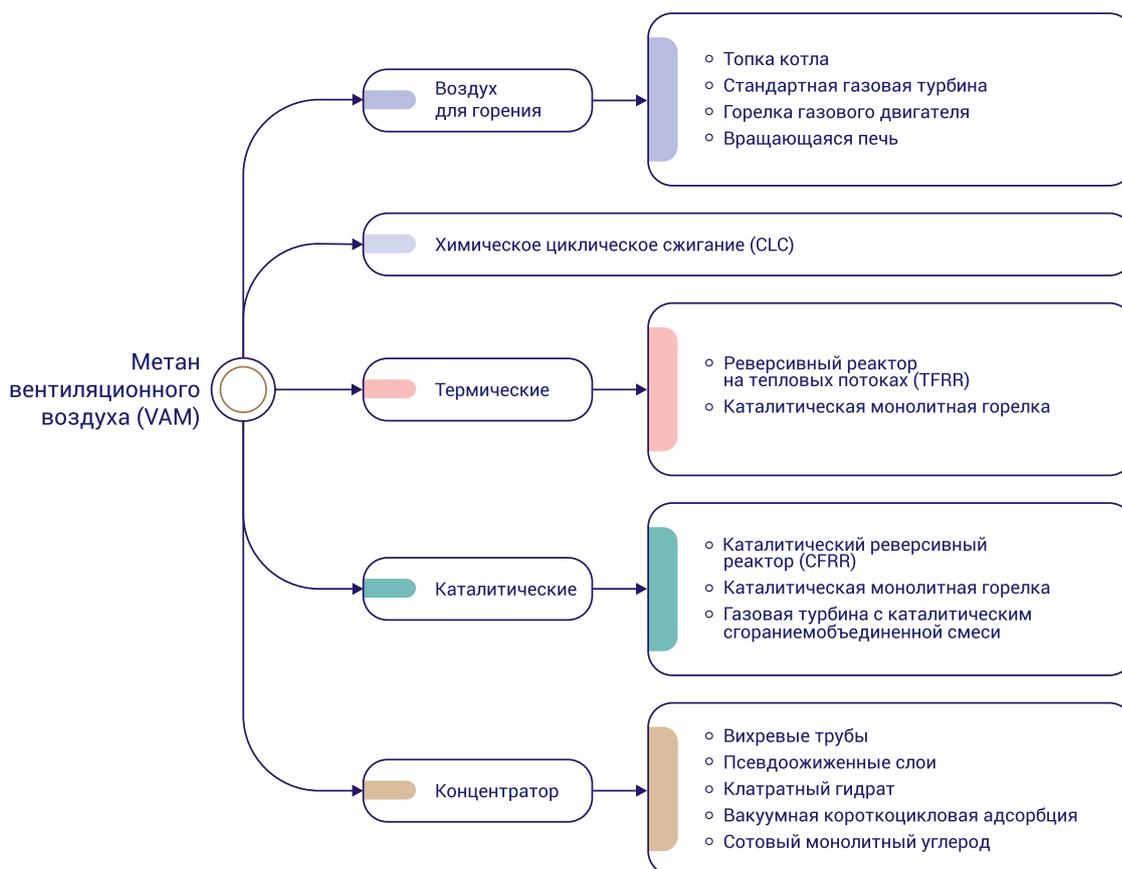


Главным образом, это проекты по использованию СММ и АММ для выработки тепла и электроэнергии (рис. 11). Низкоконцентрированные метановоздушные смеси (VAM) также используют для производства электроэнергии либо, что чаще, подвергают простому сжиганию с выбросом углекислого газа в атмосферу [20,25–27]. Например, при добыче угля в Китае, провинция Шаньси реализуется ряд проектов (TUNLAN, MALAN, DUERPING) по минимизации выбросов шахтного метана (СММ, VAM) и его оптимальной утилизации [28].

Принципы комплексного подхода, предусматривающие эффективное улавливание метана и переработку в целях получения энергии путем сжигания, изображены на рис. 12. Подчеркнем, что в этом случае в атмосферу вместо CH_4 поступает другой парниковый газ – CO_2 .

На лабораторном уровне разрабатывается ряд технологий утилизации VAM (рис. 13), в частности процессы низкотемпературного более экологического каталитического сжигания [30–32].

РИСУНОК 13. Способы утилизации VAM.

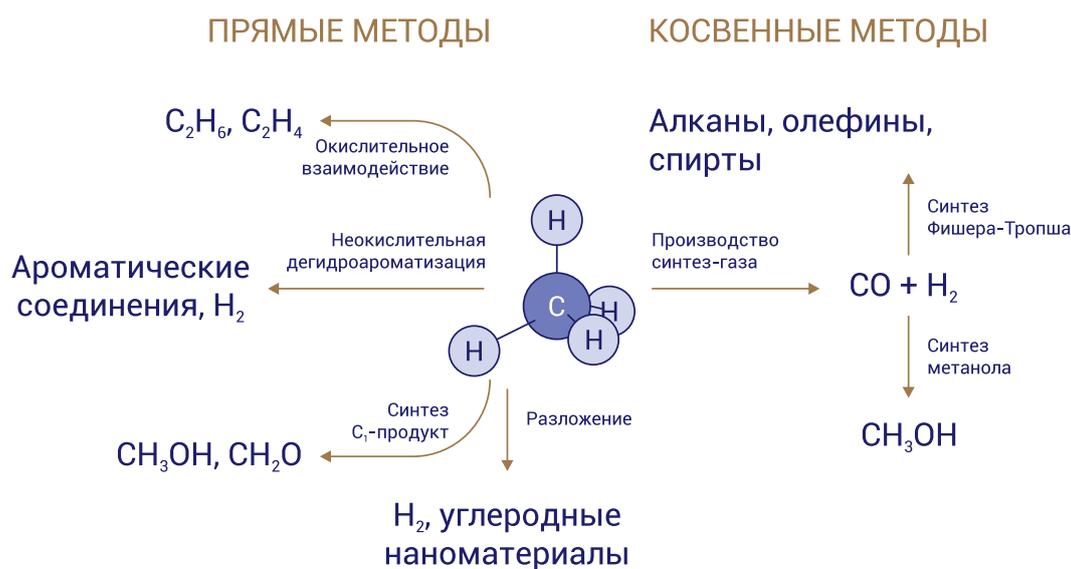


ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Отличительной характеристикой МУП являются значительные изменения дебита и неоднородность состава. Содержание метана зависит от типа газа (VAM, CMM, AMM, CBM) и варьируется в очень широком диапазоне, что накладывает определенные ограничения на использование традиционных технологий, применяемых при переработке природного газа. Соответственно, существует две основные возможности. Первое – его кондиционирование (очистка от примесей, концентрирование) до параметров, пригодных для дальнейшей химической переработки традиционными методами для получения водорода. Второе – переработка имеющейся метановоздушной смеси.

Первый вариант может быть реализован для высококонцентрированных по метану газов (CBM, AMM). В этом случае при использовании рациональных методов деоксигенации, разделения и концентрирования получается газ, состоящий на 100% из метана, что делает возможным его закачку в имеющийся трубопровод природного газа или химическую переработку методами конверсии в полезные продукты в первую очередь водород, а также в другие полезные продукты: синтез-газ, углеродные наноматериалы, C₁-оксигенаты, C₂ и ароматические углеводороды, (рис. 14) [33–42].

РИСУНОК 14. Методы прямой и непрямой конверсии метана в полезные продукты.



Второй вариант ориентирован на получение водорода из менее концентрированных по метану газов (CMM, AMM), и возникает необходимость разработки и освоения технологий переработки газа переменного состава, включающего метан (30–80%), воздух, пары воды и углекислый газ. Это направление привлекательно тем, что по существу имеется реакционная смесь содержащая метан и кислород,

и наиболее перспективными в этом случае являются методы парциального и комбинированного каталитического риформинга метана в водородсодержащий газ. И здесь важной на сегодняшний день задачей является создание каталитических процессов, обеспечивающих высокую и стабильную конверсию метановоздушной смеси переменного состава [33,34,44–53,35,54–62,36–42].

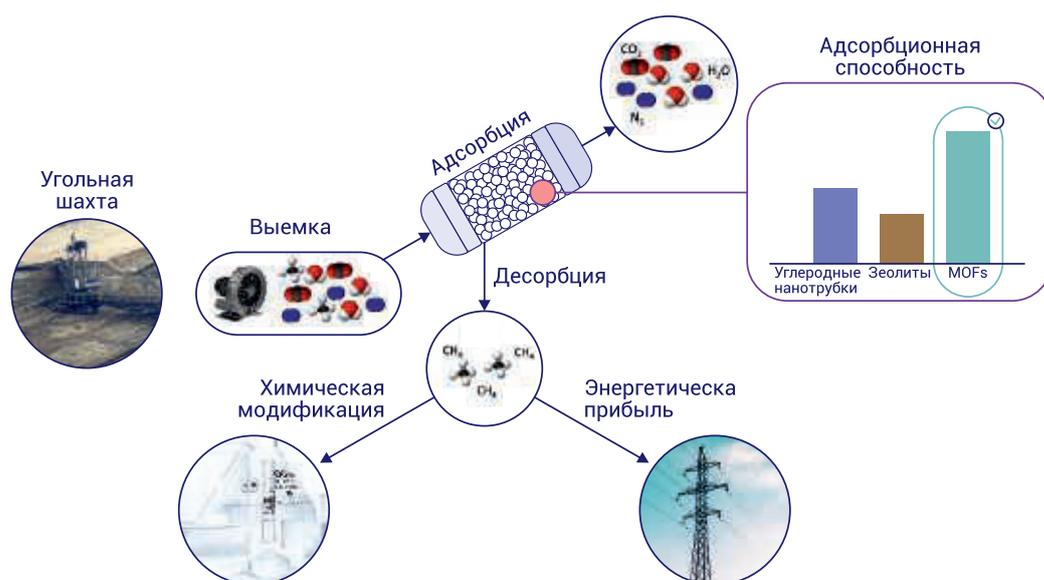
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Для получения водорода из высококонцентрированных газов угольных пластов (СВМ, АММ) является целесообразным повышение качества газа путем удаления примесей (азот, кислород, пары воды, оксиды углерода), что открывает возможность их переработки стандартными методами газохимии. Отделение метана от азота – наиболее технически сложная стадия – возможно путем использования молекулярных сит, адсорбции при переменном давлении (Pressure Swing Adsorption, PSA), абсорбции растворителем, криогенных или мембранных технологии [63]. Следующим после удаления азота наиболее технически

сложным и дорогостоящим процессом является удаление кислорода - деоксигенация. Для очистки угольного газа от углекислого газа доступны коммерческие технологии, включая аминовую очистку, мембранную технологию и селективную адсорбцию. Осушку угольного газа в основном проводят на молекулярных ситах.

С целью очистки и концентрирования метана из вентиляционных систем шахт (VAM) разрабатываются специальные адсорбенты, отличающиеся высокой емкостью и селективностью по метану, а также устойчивостью к парам воды (рис. 15) [64,65].

РИСУНОК 15. Переработка VAM: концентрирование метана из разбавленных потоков систем вентиляции шахт.



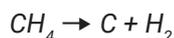
Привлекает внимание метод некаталитической деоксигенации СММ путем пропускания газа через нагретую пустую породу, что позволяет одновременно использовать два вида побочных продуктов угольной шахты [66]. При повышенной температуре кислород взаимодействует с углеродом, содержащимся в отвальных отходах и промпродукте обогащения, основными минеральными компонентами которой являлись

оксиды кремния (23.8 мас.%), алюминия (17.7 мас.%), железа (0.8 мас.%) и титана (1.0 мас.%). Показано, что и температура, и скорость потока газа влияют на эффективность деоксигенации. Полное удаление кислорода из смеси, моделирующей СММ (СН₄ = 43 %, О₂ = 12 %, N₂ = 45 %), достигалось при температуре 650°С и скорости 15 л/ч. При этом потери метана за счет его разложения составили не более 0.2 % [66].

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНА

Получение водорода разложением метана — эффективный способ без выделения углекислого газа в атмосферу [44–56]. Этому методу посвящено огромное количество исследований и разрабатываются несколько инновационных каталитических технологий, поскольку принципиальным

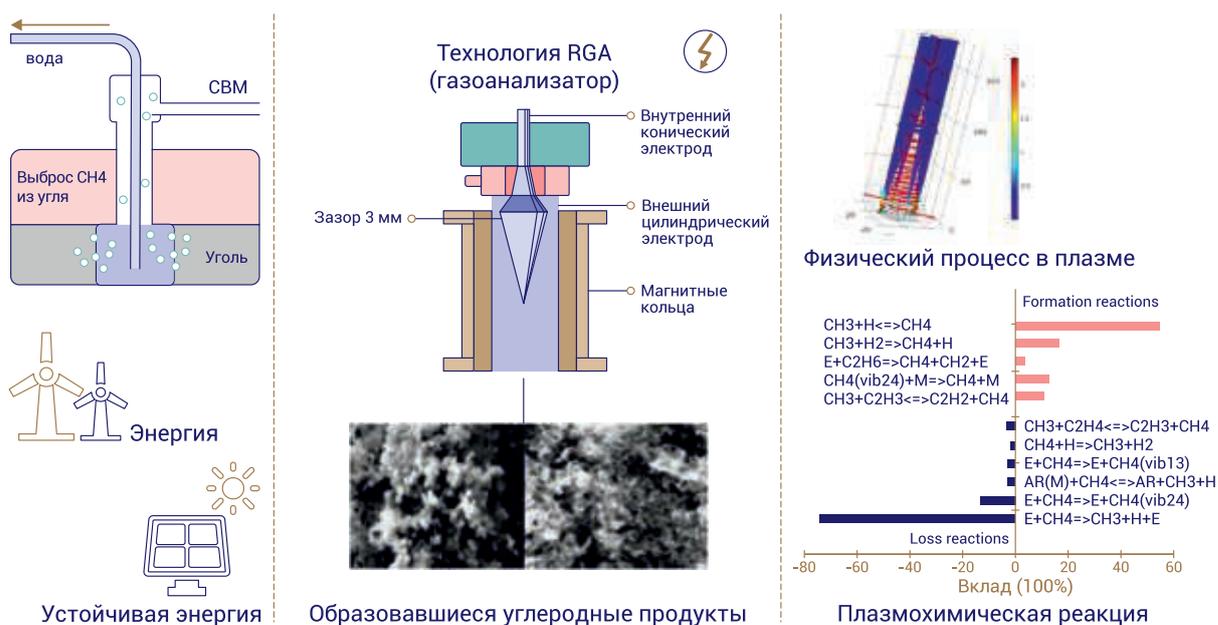
преимуществом этого метода является получение чистого водорода с одновременным производством широкого спектра уникальных углеродных материалов: углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанотрубки (УНТ), графен, различные сорта аморфного углерода и др.



Исследована возможность получения водорода и второго полезного продукта — графена путем пиролиза метана в электродуговой плазме [67,68]. К преимуществам метода авторы относят возможность использования в качестве сырья СВМ без его предвари-

тельной очистки. Метод допускает присутствия небольших примесей азота и углекислого газа, которые в плазме эффективно превращаются в активные радикальные частицы, которые, в свою очередь, оказывают некоторый каталитический эффект в конверсии СВМ (рис. 16).

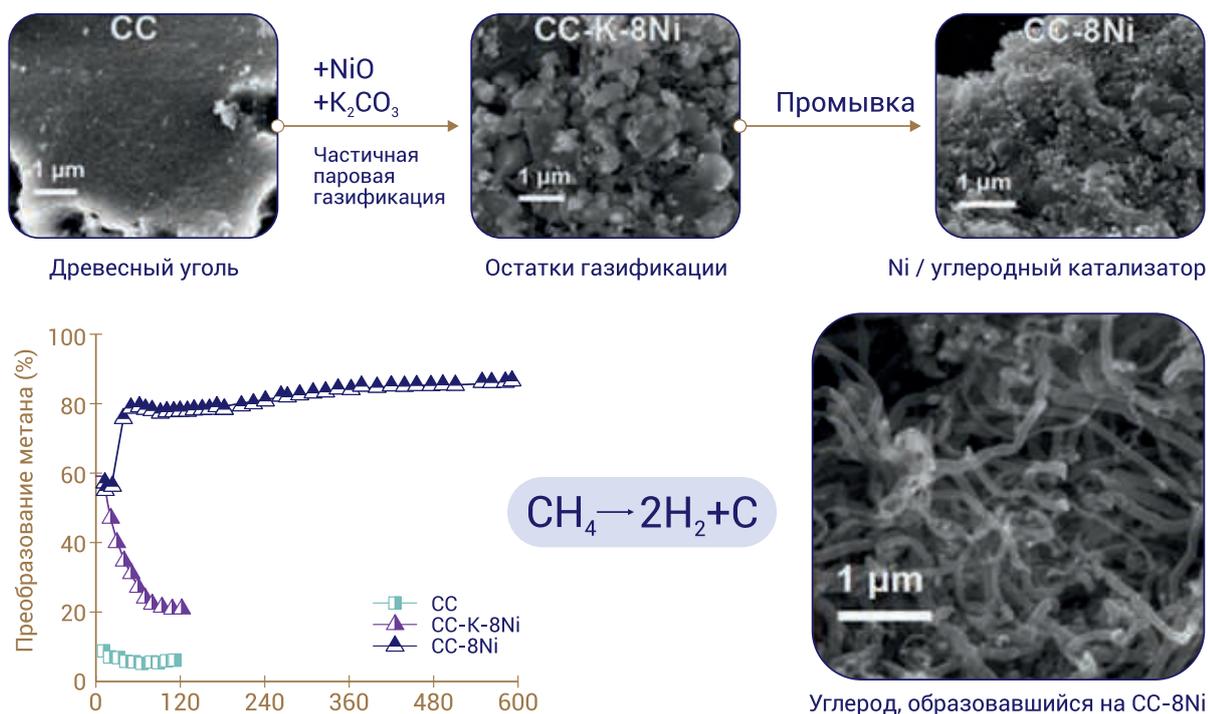
РИСУНОК 16. Схематическое изображение получения водорода из метана угольных пластов с использованием плазмы RGA (rotating gliding arc (RGA) plasma).



Большое число исследований посвящено получению водорода, и с точки зрения создания малоотходных технологий привлекательными являются каталитические системы на основе отходов (побочных продуктов, полупродуктов) самой угольной промышленности [69–71]. Например, предложена стратегия приготовления Ni/C катализаторов для разложения метана путем добавления оксида никеля

и K_2CO_3 при паровой газификации полукокса (рис. 17). В ходе газификации формируются кристаллиты никеля Ni^0 , с одновременным производством газа, богатого водородом, и композитных никель-углеродных материалов. В целом при использовании этих катализаторов достигается высокая конверсия метана (до 80–87% при 850°C) с совместным образованием водорода и нитевидного углерода.

РИСУНОК 17. Получение водорода путем разложения метана на никель-углеродных катализаторах, полученных in situ при паровой газификации полукокса.



РИФОРМИНГ МЕТАНА

Риформинг метана – один из основных традиционных способов получения водорода в газохимии. Он включает три стадии: 1) риформинг метана с образованием смеси CO+H₂ (синтез-газ); 2) конверсия CO с получением H₂ и CO₂; 3) очистка от CO₂. Это самый дешевый и энергоэффективный метод, но для того, чтобы избежать выбросов CO₂, требуется применение технологий его улавливания и хранения [72,73]. Стадию риформинга метана проводят методами паровой, окис-

лительной или углекислотной конверсии, а также путем комбинации данных реакций. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, обеспечивает получение газа с различным содержанием водорода. Выбор метода, как правило, обусловлен дальнейшим использованием синтез-газа. Видно (табл. 1), что максимальное содержание водорода достигается в случае парового риформинга метана, минимальное – углекислотного.

ТАБЛИЦА 1. Соотношение H_2/CO в синтез-газе, полученном в различных процессах риформинга метана, и его основное применение [74].

Процесс риформинга метана	Соотношение H_2/CO в газе риформинга	Применение
Паровой риформинг с дальнейшей реакцией конверсии CO водяным паром	> 3	Получение H_2 и аммиака
Паровой риформинг	2–3	Синтез метанола
Паровой риформинг или парциальное окисление	2–2.5	Синтез Фишера – Тропша для получения бензина и легких олефинов
Паровой риформинг или парциальное окисление	1.7–2	Синтез Фишера – Тропша для получения парафинов и дизельного топлива
Углекислотный риформинг	≤ 1	Получение уксусной кислоты, поликарбонатов

ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА

Паровой риформинг метана (1) – эндотермический процесс, осуществляемый в присутствии катализаторов при температуре 800–1000°C, давлении 0.3–2.5 МПа и высоком отношении $H_2O/CH_4 = 2.5–3.0$. Данный процесс позволяет получать синтез-газ с высоким

содержанием водорода $H_2/CO = 3$, однако имеет определенные недостатки, характеризуется высокими капиталовложениями, низкой энергоэффективностью и быстрой дезактивацией катализатора за счет коксообразования и отравления сероводородом.

(1)



$$\Delta_r H_{298}^\circ = +226 \text{ кДж/моль}$$

Запатентованные технологии производства водорода методом парового риформинга в присутствии катализаторов предлагаются многими компаниями: Linde Engineering [75], Air Liquide Engineering & Construction [76], Haldor Topsoe [77]. В частности, по технологии SMR-X™ от Air Liquide Engineering & Construction получение водорода происходит без попутного производства пара, что отличает ее от традиционной паровой конверсии метана большим

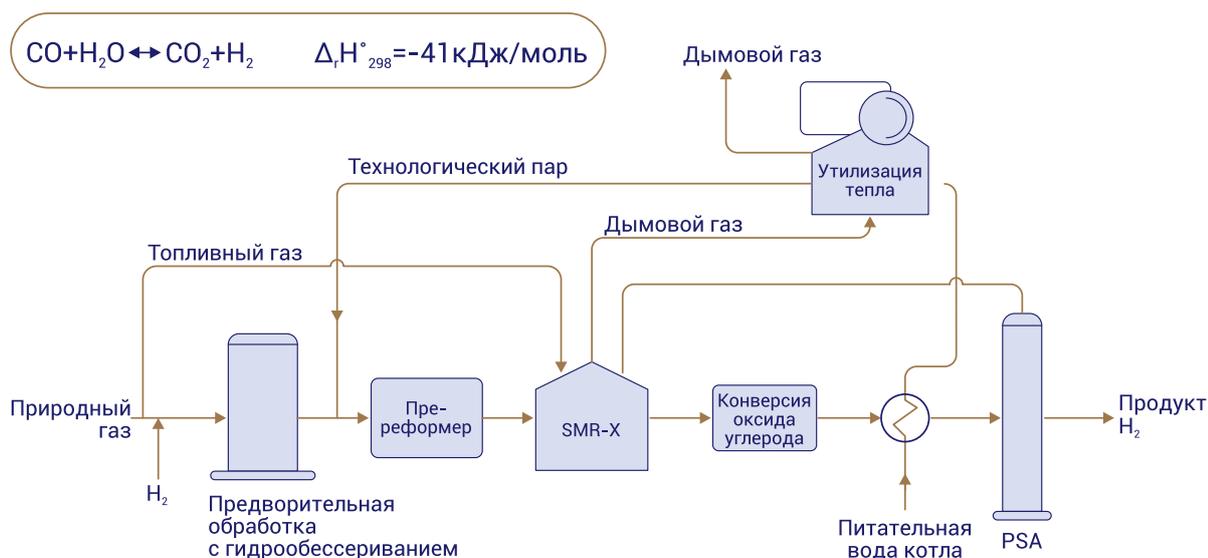
значением теплового КПД и меньшим выбросом CO_2 [76]. В процессе парового риформинга бессеренное углеводородное сырье (природный газ, отходящий газ, ШФЛУ или нефтя) подогревается, смешивается с паром и подвергается конверсии в водород, монооксид углерода и диоксид углерода (рис. 18). Смесь CO с паром подвергается конверсии, продуктами которой являются дополнительный водород и CO_2 (2). Затем водород отделяется путем адсорбции.

(2)



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -41 \text{ кДж/моль}$$

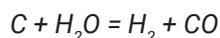
РИСУНОК 18. Производство водорода по технологии паровой конверсии метана без отвода пара SMR-X™.



Несмотря на то, что процесс получения водорода методом парового риформинга метана успешно внедрен в производство, ведутся дальнейшие работы по оптимизации характеристик катализатора и процесса в целом. К передовым способам улучшения характеристик процесса паровой конверсии метана также можно отнести его сопряжение с адсорбцией CO_2 [78,79], использование микрореакторных установок [80,81] или технологии химического циклирования с применением сложных оксидных материалов в качестве носителей кислорода вместо молекулярного кислорода из газовой фазы: $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [82], Ce-Fe-Zr-O/MgO [83], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

с добавками Ce и Ca [84], $\text{SrFeO}_{3.6}$ [85]. В работе [86] в качестве доступного и эффективного носителя кислорода предложен модифицированный никелем и железом кальцит. Из схемы на рис. 19. видно, что в процессе реакции CH_4 взаимодействует с решеточным кислородом $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и NiO с образованием H_2 , CO_2 , CO и C . В результате образуется смесь CaO и Ni_3Fe , окисление которой замыкает цикл. Обработка оксидных материалов в реакторе парами воды позволяет получить дополнительные порции водорода за счет конверсии углеродистых отложений (3). Сообщается о высокой селективности образования водорода (93%) при конверсии метана 96%.

(3)



Применение бифункциональных материалов со структурой ядро-оболочка, сочетающих в себе свойства адсорбента и катализатора, в процессе парового риформинга метана позволяет увеличить выход водорода и снизить углеродный след производства

[79,87,88]. Разработан материал $\text{CaO-Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}@ \text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}/\text{Ni}$ с содержанием CaO 13 мас. % и соотношением ядро ($\text{CaO-Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$)/оболочка ($\text{Ni/Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$) равном 0.2 (рис. 20), демонстрирующий 100% сорбцию CO_2 в течение 60 циклов реакции-регенерации.

РИСУНОК 19. Схема процесса получения водорода путем паровой конверсии метана в режиме химического циклирования.

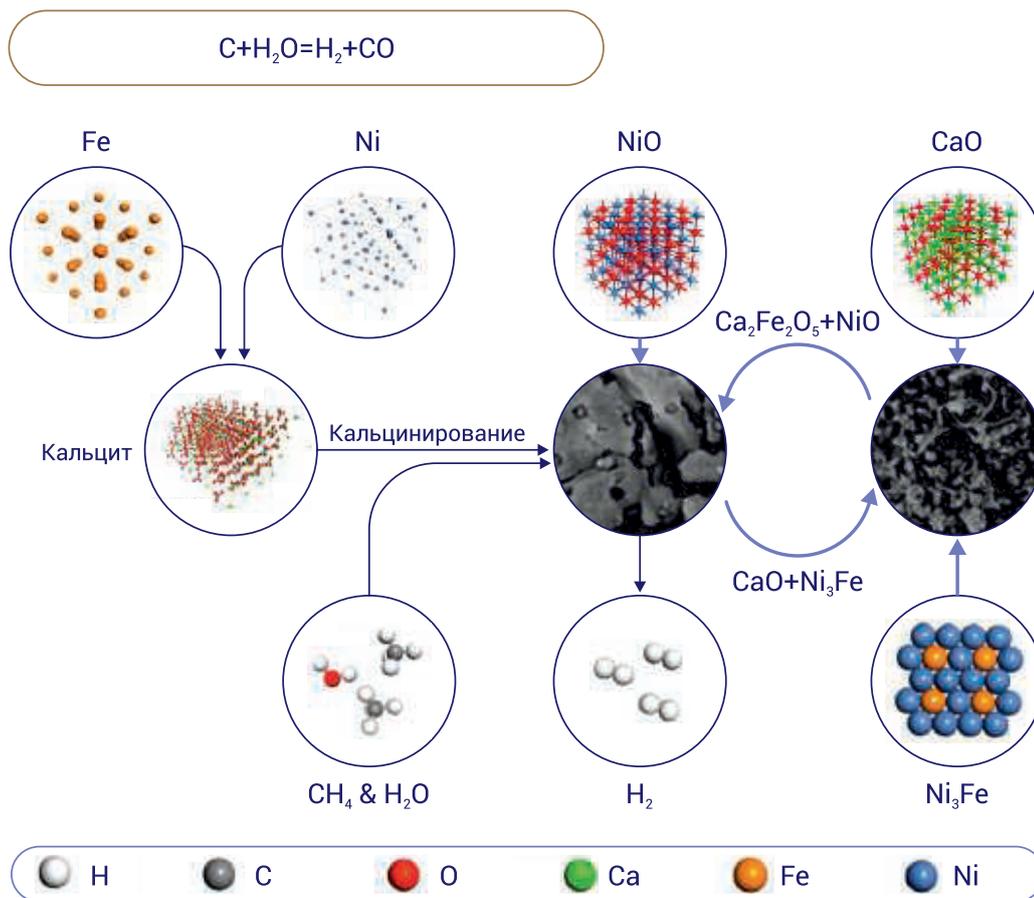
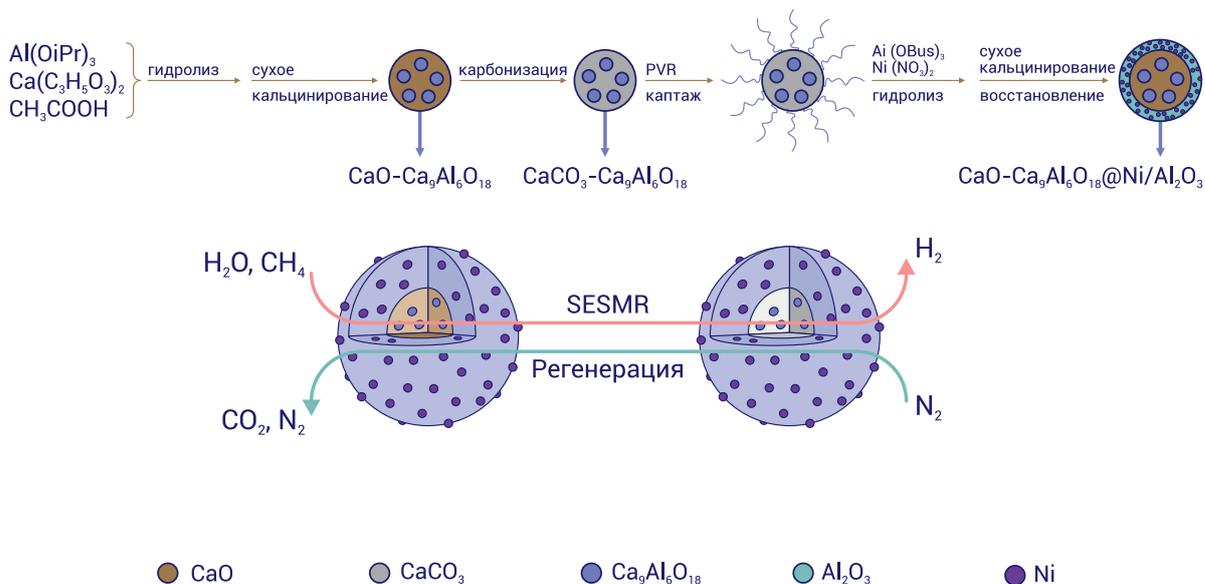


РИСУНОК 20. Схема получения бифункционального материала и его принцип действия в процессе получения водорода по реакции парового риформинга метана.



ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА

Состав СММ изменяется в широком диапазоне, но его основными компонентами являются метан и воздух, что полностью подходит для получения водорода по реакции частичного окисления метана. Частичное окисление метана (4) слабо экзотермический процесс ($\Delta_r H^\circ = -44$ кДж/моль), который проводят в присутствии катализаторов при температуре 800–900 °С и давлении 2–4 МПа. Этот процесс обеспечивает получение синтез-газа с мольным



соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, что благоприятно для дальнейшего его превращения в метанол или углеводороды по реакции Фишера–Тропша, но недостаточно выгодно с точки зрения получения водорода. Он не требует дополнительного подвода тепла, однако характеризуется низкой стабильностью и безопасностью за счет высокой вероятности воспламенения смеси, образованием зон перегрева, спекания и дезактивации катализатора.

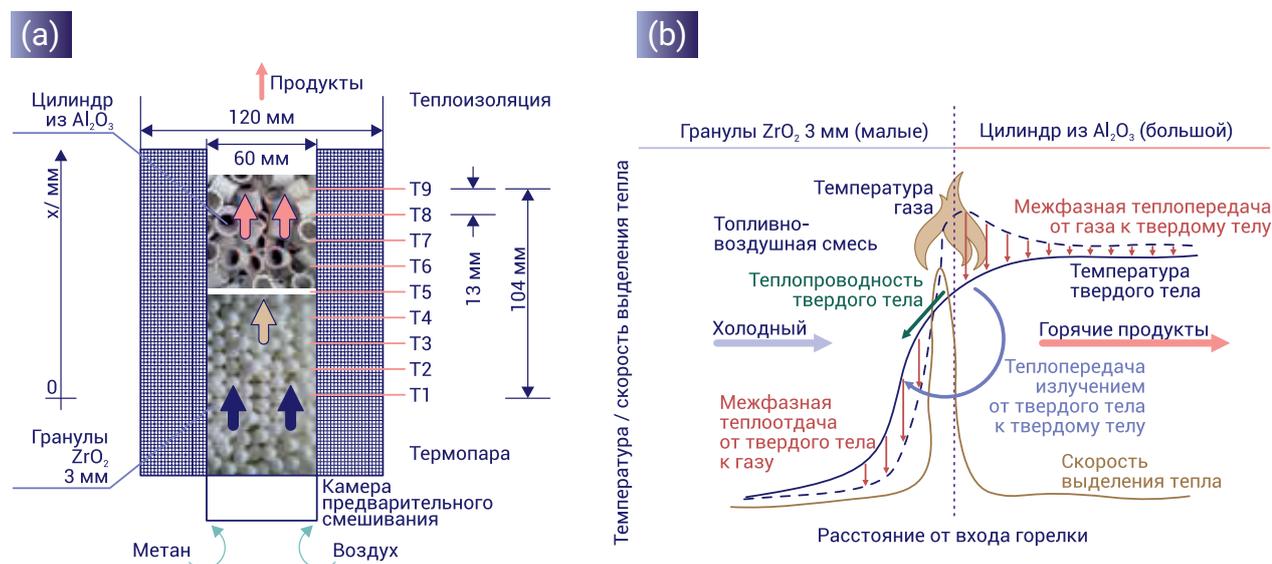
$$\Delta_r H^\circ_{298} = -44 \text{ кДж/моль}$$

В результате частичного окисления метана, как и в случае его парового риформинга, помимо водорода, образуются оксиды углерода и вода. При использовании метановоздушной смеси (СММ) в качестве исходного углеводородного сырья, в отличие от использования природного газа, не требуется блок разделения воздуха с целью получения кислорода для реакции. Конвертированный газ после реакции охлаждается с образованием пара высокого давления, CO_2 удаляется в установке аминной очистки. Для выделения водорода используются мембранные, адсорбционные или криотехнологии.

Процесс частичного окисления может проводиться без катализатора. В этом случае температура процесса составляет более 1000 °С. Предложена технология некаталитического «матричного» риформинга углеводородных газов, включая метан, в синтез-газ и водород [89]. Проведение реакции превращения СММ в горелке с пористым наполнителем обеспечивает одновременное производство тепла и водорода, который может использоваться в качестве основного сырья для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (рис. 21). Оптимизация дизайна двухслойных «матричных» горелок позволила путем частичного риформинга СММ получить газ с максимальной концентрацией по водороду – 12.3%. Показано [90], что на эффективность процесса оказывают влияние геометрия пористых наполнителей, скорость потока и температура предварительного нагрева реакционной смеси. КПД устройства составляет ~50%.

ческого «матричного» риформинга углеводородных газов, включая метан, в синтез-газ и водород [89]. Проведение реакции превращения СММ в горелке с пористым наполнителем обеспечивает одновременное производство тепла и водорода, который может использоваться в качестве основного сырья для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (рис. 21). Оптимизация дизайна двухслойных «матричных» горелок позволила путем частичного риформинга СММ получить газ с максимальной концентрацией по водороду – 12.3%. Показано [90], что на эффективность процесса оказывают влияние геометрия пористых наполнителей, скорость потока и температура предварительного нагрева реакционной смеси. КПД устройства составляет ~50%.

РИСУНОК 21. Схема двухслойного реактора (а) для конверсии метановоздушной смеси в водород-содержащий газ и принцип его работы (б).



В присутствии катализаторов температура процесса, необходимая для достижения высоких значений конверсии метана и выхода продуктов, становится ниже 1000°C. С целью интенсификации процесса разрабатываются мембранные реакторы, в которых совмещена функция разделения воздуха и каталитического парциального окисления метана [91–94]. В этом случае кислород, содержащийся в воздухе, проходит через кислород-проводящую мембрану и используется для

окисления метана в синтез-газ (рис. 22). Использование воздуха снижает эксплуатационные расходы и сводит к минимуму угрозу безопасности, связанную с работой с чистым кислородом. Дополнительным преимуществом каталитических мембранных реакторов является равномерное распределение температурного профиля, что решает проблему перегрева входной части слоя катализатора, где кислород газовой фазы расходуется на полное окисление метана.

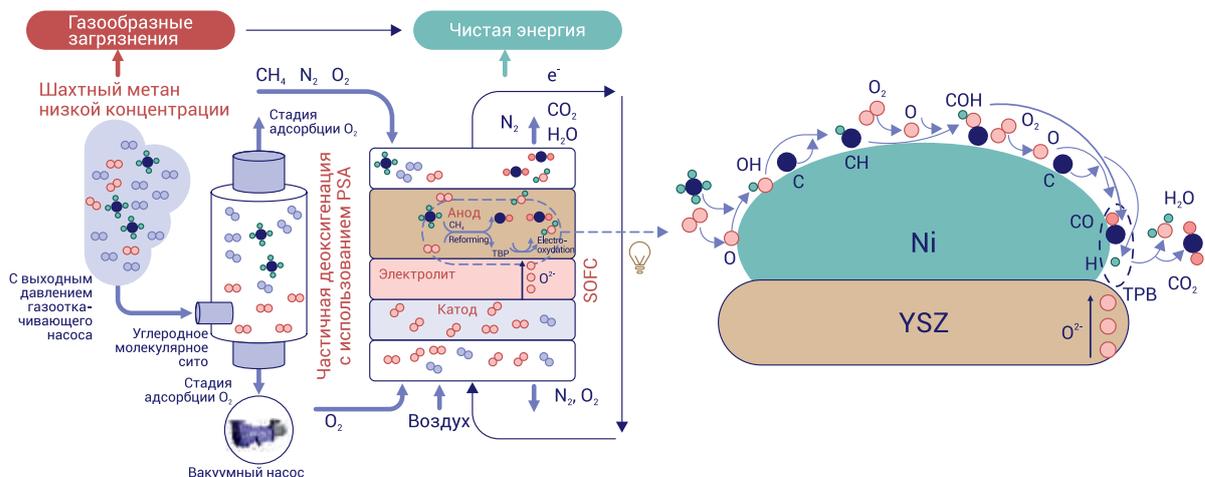
РИСУНОК 22. Устройство мембранного реактора для парциального окисления метана.



Предложен процесс окислительной конверсии CMM в электрохимической ячейке ТОТЭ с каталитически активным анодом [95,96]

с удалением кислорода из смеси CMM методом PSA для регулирования состава смеси и предотвращение риска взрыва (рис. 23).

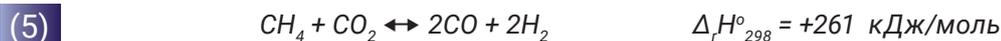
РИСУНОК 23. Схема утилизации метановоздушной смеси (CMM) с применением ТОТЭ.



УГЛЕКИСЛОТНЫЙ (СУХОЙ) РИФОРМИНГ МЕТАНА

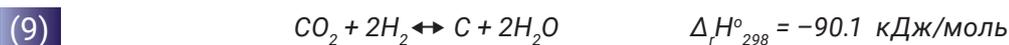
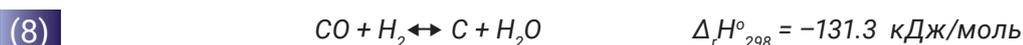
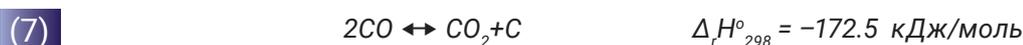
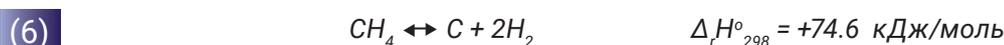
Углекислотный (сухой) риформинг метана – (5) эндотермический процесс, осуществляемый в присутствии катализаторов при температуре 900–1000°C. Существенным его преимуществом является то, что происходит одновременная утилизация двух основных парниковых газов – CO₂ и CH₄. Однако процесс требует

подвода тепла; возможно осложнение высокой скоростью образования углеродистых отложений и дезактивацией катализатора. Данная технология, в отличие от парового риформинга и парциального окисления метана, пока не применяется в промышленных масштабах.



Поскольку в этом процессе в большей степени, чем в остальных процессах риформинга, протекают побочные реакции образования углеродистых отложений

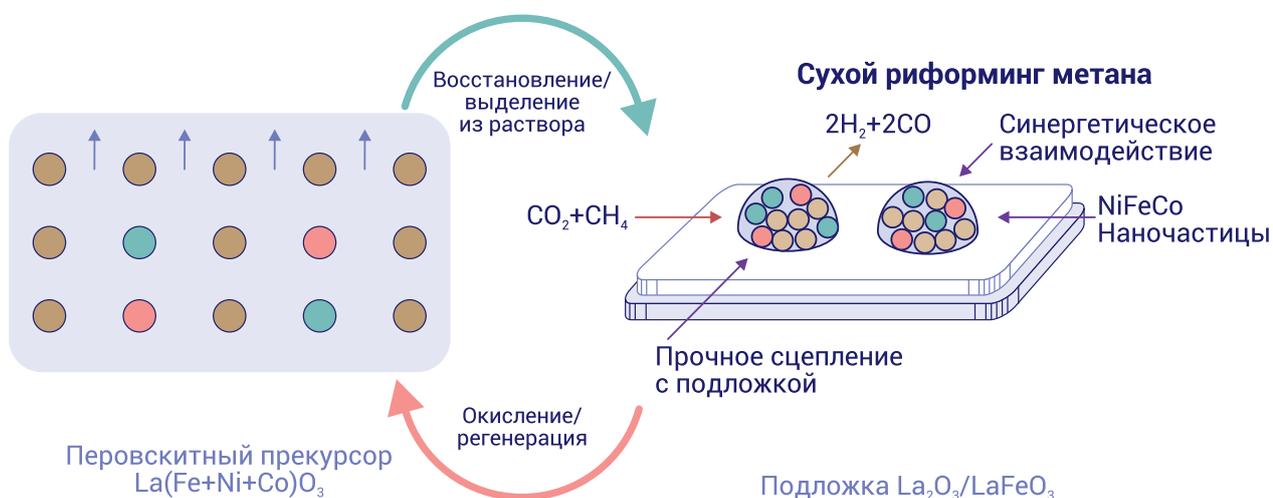
(6–9), для снижения скорости дезактивации разрабатываются усовершенствованные по составу и структуре катализаторы [97].



Увеличение дисперсности активного компонента и прочности его взаимодействия с оксидной матрицей носителя позволяет увеличить устойчивость системы к зауглероживанию. Хорошо зарекомендовал подход, в основе которого лежит *in situ* образование каталитически активных частиц путем активации сложных

оксидов в восстановительной или реакционной среде. Направленная термическая активация сложных оксидов/гидроксидов приводит к разрушению их исходной структуры, зарождению, росту и формированию стабилизированных на оксидной поверхности носителя металлических наночастиц и кластеров (рис. 24).

РИСУНОК 24. Генерация каталитически активных наночастиц NiFeCo при восстановлении La(Fe,Ni,Co)O₃ для углекислотной конверсии метана.



КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ

Для преодоления некоторых недостатков традиционных методов конверсии метана и их оптимизации разрабатываются альтернативные комбинированные методы переработки метана угольных пластов. В рамках 7-ой Рамочной Европейской программы – DEMCAMER – «Дизайн и производство каталитических мембранных реакторов путем разработки новых наноструктурированных каталитических и селективных

мембранных материалов» нами разработаны катализаторы для реакций автотермического риформинга и димеризации шахтного метана [33,34,39,40,42,57–62]. Выполнен большой цикл исследований по каталитическим мембранам и микрореакторам. Пилотные испытания процесса ATR с катализатором ИК СО РАН PdNi/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ в комбинированном реакторе ATR + мембраны показали производительность по водороду – 650–850 Нм³/ч.

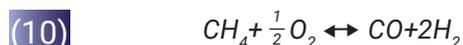
АВТОТЕРМИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА

Автотермический риформинг метана (АТР CH₄) рассматривается как наиболее перспективный каталитический процесс получения водорода.

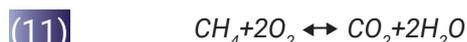


АТР CH₄ является комбинацией нескольких реакций, протекающих с выделением (10–12) и поглощением (13) тепла, что обеспечивает

его энергетическую выгодность по сравнению с другими процессами конверсии метана в водород-содержащий газ.



$$\Delta_r H^\circ_{298} = -35.6 \text{ кДж моль}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -802 \text{ кДж моль}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -41.2 \text{ кДж моль}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 206.2 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Наряду с оптимальным энергобалансом данная реакция характеризуется достаточно высоким выходом H₂ и, благодаря присутствию кислорода в реакционной смеси, устойчивостью к образованию углеродистых отложений. Для этого процесса метановоздушная смесь дегазационной системы шахты не требует специальной подготовки, необходимо лишь дозирование паров воды [99].

Компанией Topsoe предлагается технология SynCOR™ в основе которой лежит автотермический риформинг [100]. Установки SynCOR™, по сравнению с установками парового риформинга, более компактны и работают при соотношении

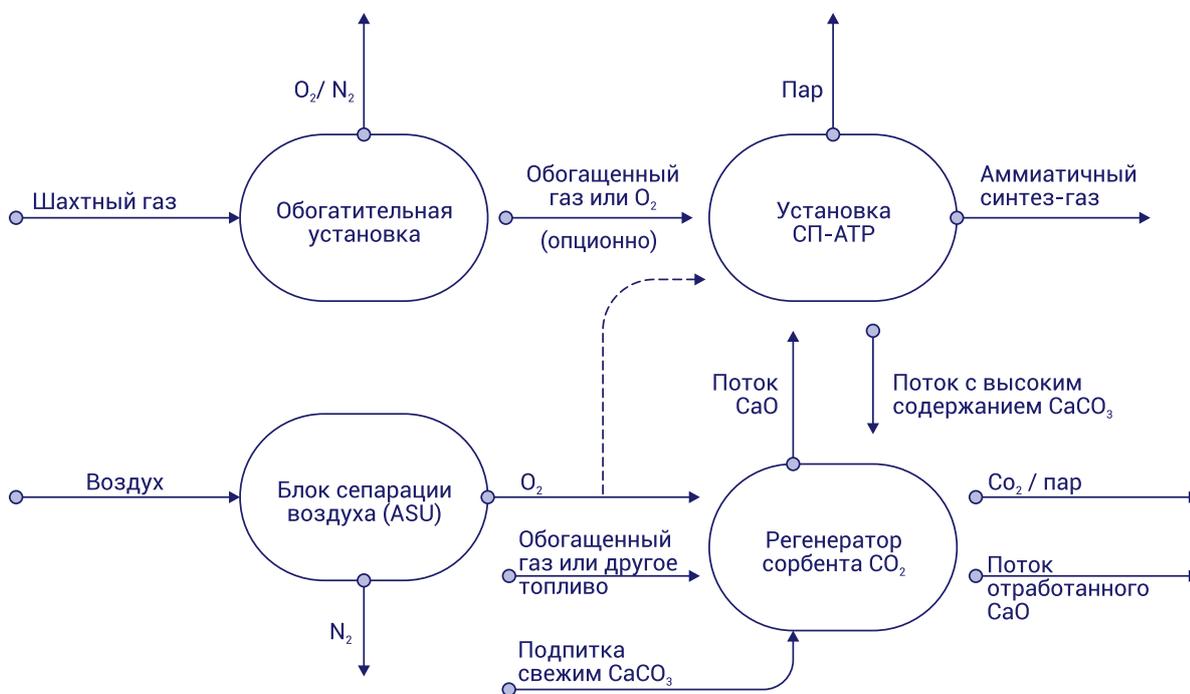
пар/углерод = 0.6, что снижает стоимость капитальных затрат и эксплуатационные расходы. Для достижения высоких показателей процесса автотермического риформинга метана по выходу водорода или объемной концентрации водорода в водородсодержащем газе, разрабатываются эффективные катализаторы [57–62].

В новом технологическом процессе автотермического риформинга, сопряженного с сорбцией, SE-ATR (sorption-enhanced autothermal reforming) сначала происходит концентрирование метана из газового потока дренажной системы угольной шахты, а затем его автотермический риформинг с улавливанием

CO₂ (рис. 25) Экспериментальные результаты процесса обогащения показали [101], что одностадийный процесс адсорбции на углеродсодержащих сорбентах позволяет концентрировать дренажный газ с 4.5% до 31.7% и с 20.3% метана

до 79.3%, соответственно. В результате автотермического риформинга смеси 30% CH₄/воздух в присутствии никелевого катализатора получена газовая смесь с концентрацией H₂ ~45–47% (на сухой газ).

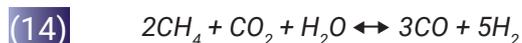
РИСУНОК 25. Схема утилизации СММ путем АТР, сопряженного с предварительным концентрированием метана и in situ утилизацией CO₂.



ПАРОУГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА

Пароуглекислотный риформинг метана (14) – экологически безопасный процесс, позволяющий одновременно утилизировать три парниковых газа (углекислый газ, метан, пары воды) и получать водород

в составе синтез-газа (смесь H₂ и CO). Процесс отличается возможностью гибкого регулирования соотношения H₂/CO путем варьирования состава исходного сырья CH₄/CO₂/H₂O [102].



$$\Delta_r H_{298}^\circ = +453.0 \text{ кДж/моль}$$

Компанией Linde разрабатывается процесс по производству синтез-газа DRYREF™, работающий на катализаторе BASF SYNSPIRE™ G1–110.

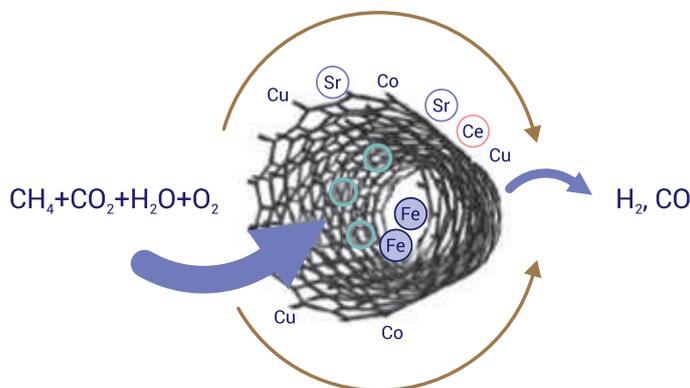
При реализации технологии DRYREF значительно снижаются производственные затраты за счет уменьшения потребления пара.

ТРИ-РИФОРМИНГ МЕТАНА

Особое внимание заслуживает три-риформинг метана, сочетающий эндотермические реакции парового и углекислотного риформинга с экзотермическими реакциями парциального и полного окисления. Данный метод имеет ряд преимуществ 1) высокая энергоэффективность – энергозатраты компенсируются собственной энергией исходного углеводородного сырья; 2) высокая гибкость процесса – путем изменения соотношения между исходными реагентами можно получить продукт заданного компонентного состава; 3) снижение скорости побочного процесса коксообразования; 4) химическая утилизация

CO₂. Привлекает внимание возможность использования углеродсодержащих материалов для три-риформинга метана (рис. 26). Например, для смеси CH₄:CO₂:H₂O:O₂:N₂ = 1:0.34:0.23:0.5:2.12 при 750°C в присутствии катализатора 5%Ni@MWCNT/5%Ce достигается высокая конверсия реагентов 96.8% CH₄, 38.7% CO₂, мольное отношение H₂/CO в продуктах реакции равно 1.9 [103]. В работе [104] СВМ моделируется смесью состава CH₄/CO₂/H₂O/O₂/N₂=1.0/0.45/0.45/0.1/0.4 и ее переработкой при 800°C в присутствии катализатора Ni-Mg-ZrO₂ достигается высокая конверсия метана (99%) и CO₂ (65%) и хорошие показатели по соотношению H₂/CO = 1.5.

РИСУНОК 26. Три-риформинг метана в водородсодержащий газ в присутствии металл-углеродного катализатора.



ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА

Другое важное направление – получение водорода ароматизацией метана на цеолитных катализаторах (15), из шести молекул метана образуется девять молекул водорода и одна молекула бензола, как побочный продукт, являющийся ценным химическим товаром. Неокислительные условия проведения процесса обеспечивают высокую селективность образо-

вания целевых продуктов (не менее 70%). Мы установили, что наиболее активными системами являются Мо-цеолитные катализаторы [106] и выполнили исследования направленные на выявление природы активных центров и усовершенствование формулы катализатора с целью увеличения устойчивости систем к зауглероживанию [35–38,41,43].

(15)

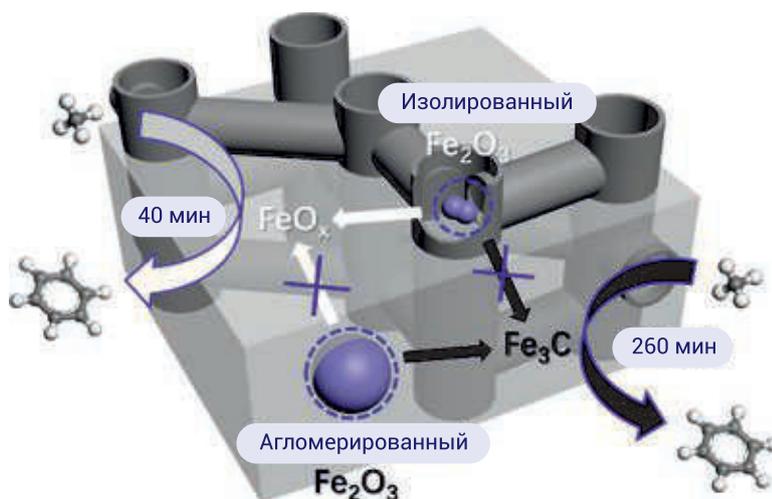


$$\Delta_r H_{1000}^\circ = +620.7 \text{ кДж/моль}$$

Показано влияние метода приготовления металл-цеолитных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства [94,95]. Так, введение предшественника железа на этапе синтеза цеолита позволяет в одну стадию получить катализатор и обеспечивает стабилизацию наноразмерных кластеров внутри пористого пространства цеолита ZSM. Сильное взаимодействие с носителем

предохраняет такие центры от спекания, полного восстановления и зауглероживания под действием реакционной среды. Напротив, для «пропиточного» образца Fe-содержащие центры представляют собой крупные частицы оксида железа, склонные к агломерации, медленной активации и быстрой дезактивации из-за образования углеродистых отложений (рис. 27).

РИСУНОК 27. Активные центры катализатора Fe/ZSM-5 и их взаимосвязь с индукционным периодом реакции дегидроароматизации метана.

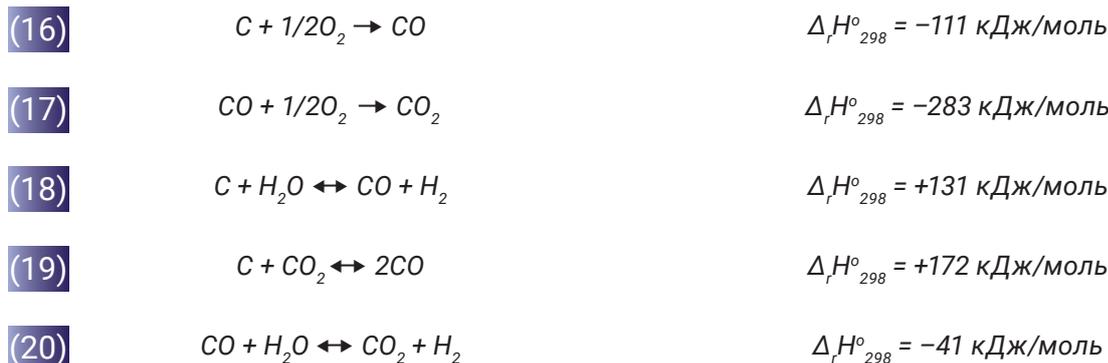


СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ШАХТНОГО МЕТАНА С УГЛЕМ

Весьма привлекательным способом переработки шахтного метана является его совместная переработка с ископаемым углем. Получение водорода газификацией угля привлекательно благодаря низкой стоимости сырья, но считается проблематичным из-за низкого отношения H_2/CO в генерируемом

синтез-газе. Поэтому для современных применений делается упор не на прямой пиролиз, продуктом которого является широкая смесь углеводородов (рис. 28), а на процесс частичного окисления угля для получения газа в основном состоящего из водорода и монооксида углерода (реакции 16–20).

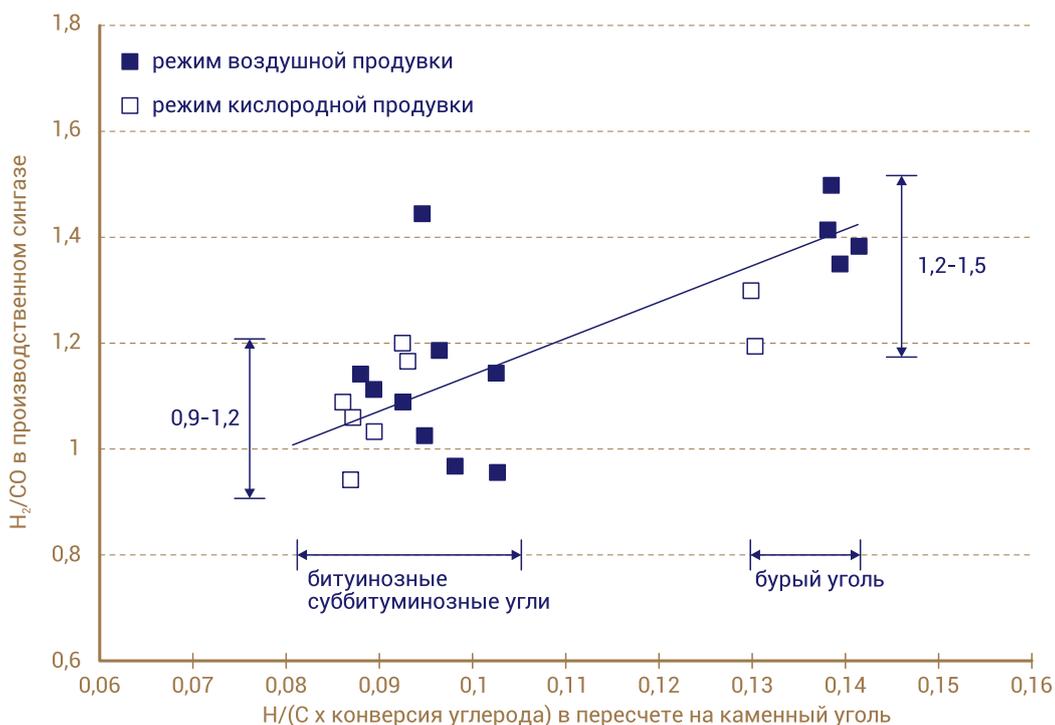
РИСУНОК 28. Последовательность реакций при газификации угля.



Для различных марок углей, т.е. различного состава и, соответственно, отличающихся реакционной способностью, соот-

ношение H_2/CO в получаемом в результате газификации угля газе находится в интервале 0.9–1.5 (рис. 29).

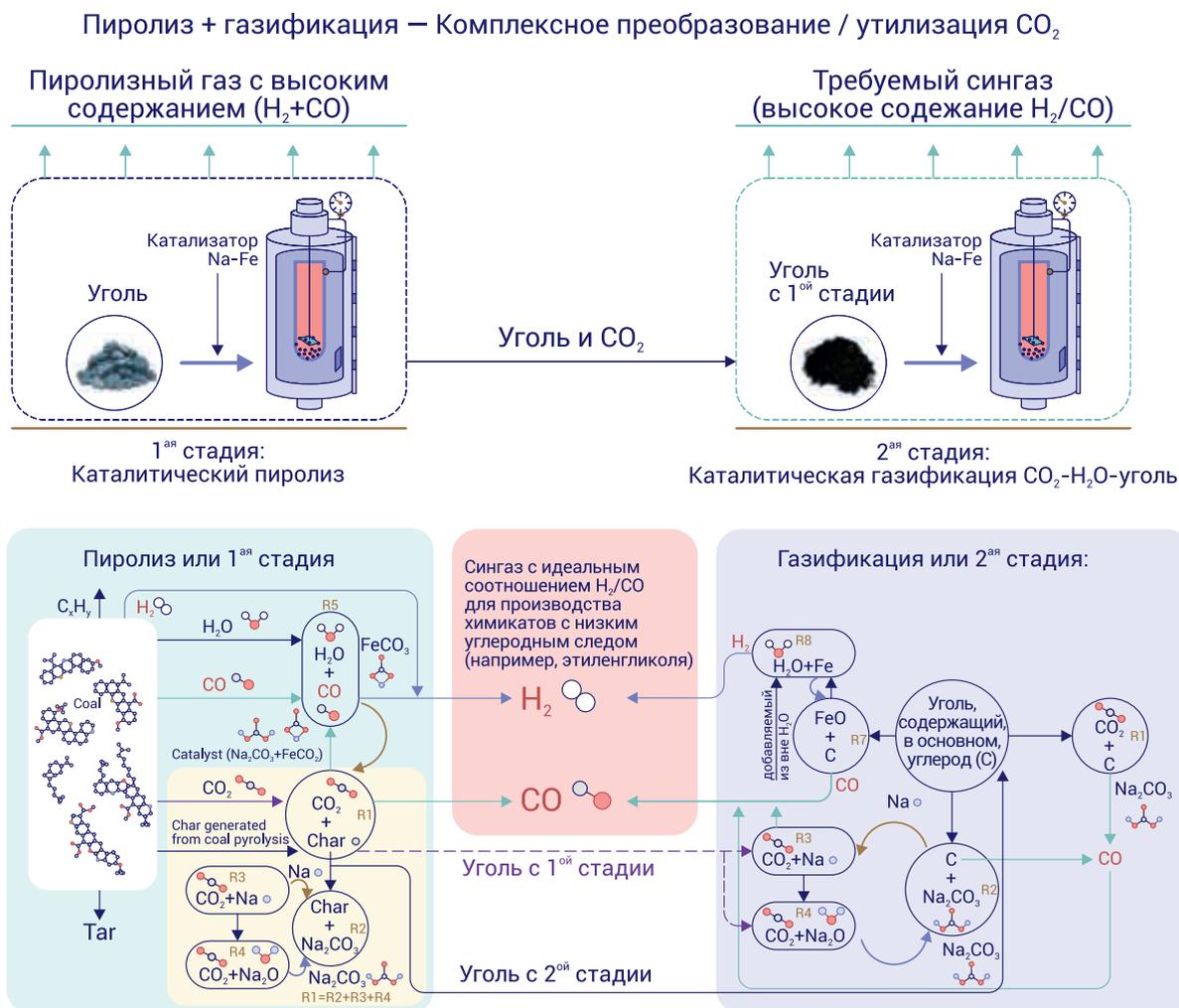
РИСУНОК 29. Зависимость состава водородсодержащего газа (H_2/CO), получаемого в результате газификации от степени метаморфизма, т.е. от соотношения C/H в составе угля.



В [109] предложены усовершенствованные технологии получения водородсодержащего газа из угля, обеспечивающие одновременно высокий выход водорода и утилизацию CO_2 (рис. 30). Отмечено что использование ката-

лизатора $\text{FeCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ снижает выход углекислого газа на 75%, что обеспечивает общее сокращение углеродного следа на 87%. Кроме того, образующийся газ характеризуется высоким соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

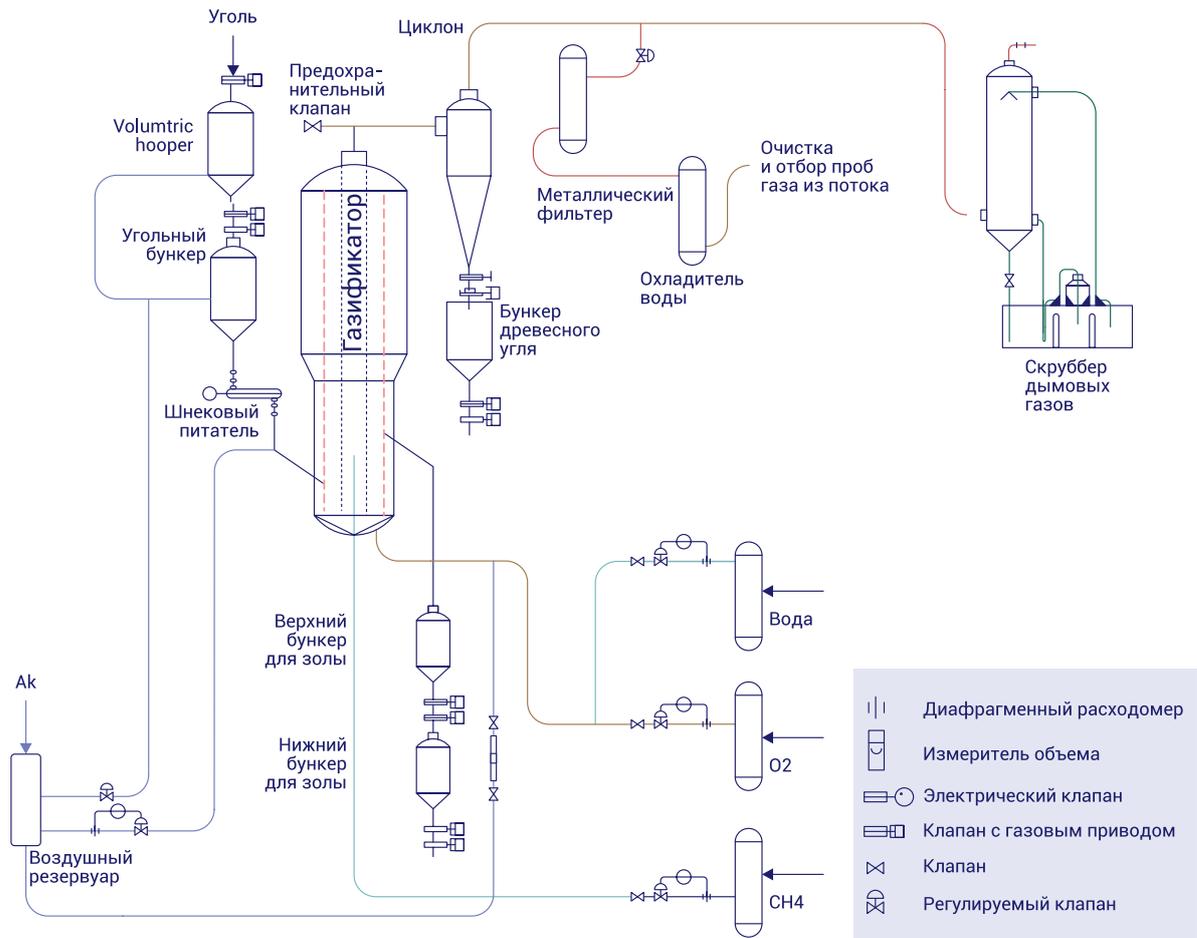
РИСУНОК 30. Схема двухстадийной переработки угля в водородсодержащий газ.



В этих работах [108,110] установлено, что газификация угля в присутствии шахтного метана позволяет более эффективно конвертировать уголь и получать газ оптимального состава ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$) для дальнейшего использования. При этом образующиеся в ходе газификации зола и полукоч (coal ash and coal char) оказывают каталитическое действие и увеличивают выход продуктов в реакциях риформинга метана. Схема установки для газификации угля показана на рис. 31.

При газификации угля смесью $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$ наблюдается снижение мольного отношения H_2/CO [111]. Состав водородсодержащего газа, полученного из угля, отличается высоким содержанием CO_2 . Это накладывает ограничения на использование стандартных методов очистки, например, методом PSA. Поэтому в качестве эффективного подхода рассматривают абсорбцию CO_2 и последующее метанирование остаточных количеств оксидов углерода [6].

РИСУНОК 31. Схема установки для получения водородсодержащего газа путем когазификации угля и метана.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С увеличением роли водорода как энергоносителя угольная промышленность имеет очень высокий потенциал его производства. Метан угольных пластов является важным нетрадиционным углеводородным сырьем, обладающим высоким экономическим потенциалом и в последние годы на первый план, выходят исследования и разработки технологий получения водорода из метана угольного производства. Разрабатываются технологии получения водорода из всех типов шахтного метана VAM, СММ, АММ и СВМ отличающихся концентрацией метана и соотношением метан – воздух. Для высококонцентрированных газов СММ, АММ и СВМ предпочтительны технологии концентрирования с очисткой и переработка по традиционным технологиям, принятым в газохимии. Для менее концентрированных газов в случае СММ и АММ возможно использование без предварительного концентрирования. Большим потенциалом обладают гибридные методы переработки природных ресурсов – угля и метана угольных пластов. Они обеспечивают эффективное энергосбережение, значительные экономические

преимущества и более чистое производство. В ряду гибридных и комбинированных технологий весьма привлекательным является технология получения водорода совместной газификацией ископаемого угля и разных типов метана угольных пластов с возможным достижением стоимости водорода менее одного доллара за килограмм.

Нами выполнены исследования для производства водорода из метана угольных пластов путем создания новых отечественных каталитических материалов и технологий [33,34, 44–53,35,54–62,36–42]: (1) автотермический и комбинированный риформинг, (2) «зеленый +» водород путем каталитической конверсии метана в водород и углеродные наноматериалы, (3) «зеленый +» водород путем дегидроароматизации метана в водород и бензол. Последние два метода мы называем получением водорода класса «зеленый плюс»: во-первых, метод «зеленый», потому что нет образования углекислого газа, во-вторых, «плюс», потому что образуется дополнительный востребованный продукт: углеродные наноматериалы и бензол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dincer I, Acar C. Innovation in hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:14843–64. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107>.
2. Bloomberg New Energy Finance. *Hydrogen Economy Outlook 2020*.
3. Bloomberg New Energy Finance. *New Energy Outlook 2021* n.d. <https://about.bnef.com/new-energy-outlook/>.
4. Latrobe Valley n.d. <https://hydrogenenergysupplychain.com/latrobe-valley/>.
5. Hydrogen: China's Progress and Opportunities for a Green Belt and Road Initiative n.d. <https://greenfdc.org/hydrogen-chinas-progress-and-opportunities-for-a-green-belt-and-road-initiative/>.
6. Higman C, Tam S. Advances in coal gasification, hydrogenation, and gas treating for the production of chemicals and fuels. *Chem Rev* 2014;114:1673–708. <https://doi.org/10.1021/cr400202m>.
7. Department of Energy US. *Enabling A Low-Carbon Economy*. Washington, DC 20585 2020:24.
8. Hydrogen Energy Supply Chain Pilot Project between Australia and Japan n.d. <http://www.hystra.or.jp/en/project/>.
9. ОБЩЕРОССИЙСКИЙ КЛАССИФИКАТОР ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД. Электронный ресурс. n.d. <https://docs.cntd.ru/document/842502298?marker=64U0IK>.
10. Mastalerz M, Drobniak A. Coalbed Methane. *Futur. Energy, Elsevier*; 2020, p. 97–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00005-0>.
11. Сторонский НМ, Хрюкин ВТ, Митронов ДВ, Швачко ЕВ. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ 2008:63–72.
12. Макарова ЕЮ, Митронов ДВ. Ресурсная база и перспективы добычи метана угольных пластов в России. *Научно-Технический Журнал Георесурсы* 2015;2:101–6.
13. Kholod N, Evans M, Pilcher RC, Roshchanka V, Ruiz F, Coté M, et al. Global methane emissions from coal mining to continue growing even with declining coal production. *J Clean Prod* 2020;256. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120489>.
14. История и перспективы Проекта n.d. <https://kuznetsk-dobycha.gazprom.ru/about/history/>.
15. О перспективах добычи в России угольного газа n.d. <https://www.gazprom.ru/about/production/extraction/metan/>.
16. «Северсталь» обеспечит себя электроэнергией за счет использования вторичных энергоресурсов. Электронный ресурс. n.d. <https://www.severstal.com/rus/media/news/document32193.phtml>.
17. Сибуглемет: Реализация экологической стратегии. Электронный ресурс. n.d. <https://www.sibuglemet.com/novosti/press-relizy/realizatsiya-ekologicheskoy-strategii/>.
18. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. — М.: Минприроды России; МГУ имени М.В.Ломоносова. М.: Минприроды России; МГУ имени М.В.Ломоносова: 2021.
19. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 08.12.2020 № 506 "Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности 'Инструкция по аэрологической безопасности угольных шахт' (Зарегистрирован 2 n.d. <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012300105?index=0&rangeSize=1>).
20. United Nations Economic Commission for Europe. *Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines*. 2016.
21. Trends in Atmospheric Methane. *Glob Monit Lab* n.d. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/.
22. Bosoli D, Blumenthal C, Andrews S, Marks J. Global non-CO2 Greenhouse Gas Emission Projections & Mitigation: 2015-2050 2019:43.
23. Top coal mine methane emitters, 2020. IEA n.d. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/top-coal-mine-methane-emitters-2020>.
24. CMM and AMM Projects: Analysis of the 2021 CMM Project List n.d. https://www.globalmethane.org/documents/PNNL_2021_CMM Project Status and Trends_v4.pdf.
25. Lan B, Li YR, Zhao XS, Kang JD. Industrial-scale experimental study on the thermal oxidation of ventilation air methane and the heat recovery in a multibed thermal flow-reversal reactor. *Energies* 2018;11. <https://doi.org/10.3390/en11061578>.
26. Wang X, Zhou F, Ling Y, Xiao Y, Ma B, Ma X, et al. Overview and Outlook on Utilization Technologies of Low-Concentration Coal Mine Methane. *Energy & Fuels* 2021;35:15398–423. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02312>.
27. Zhang G, Li Q, Liu X, Lin B, Li D. Investigations on the mitigation of ventilation air methane and energy recovery in site trial thermal flow-reversal reactor. *Chem Eng Process - Process Intensif* 2021;170:108703. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108703>.
28. COAL MINE METHANE PROJECTS n.d. <https://sindicatum.com/sustainable-resources/coal-mine-methane-projects/>.

29. Best Practices in CMM Utilization: Achieving Near-Zero Methane Emissions from Coal Mine Mining n.d. https://unece.org/fileadmin/DAM/energy/images/CMM/Library/ICE_Katowice/Best_Practices_in_CMM_Utilization__Achieving_Near-Zero_Methane_Emissions_from_Coal_Mine_Mining.pdf.
30. Fernández J, Marín P, Díez F V., Ordóñez S. Combustion of coal mine ventilation air methane in a regenerative combustor with integrated adsorption: Reactor design and optimization. *Appl Therm Eng* 2016;102:167–75. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.171>.
31. Setiawan A, Kennedy EM, Stockenhuber M. Development of Combustion Technology for Methane Emitted from Coal-Mine Ventilation Air Systems. *Energy Technol* 2017;5:521–38. <https://doi.org/10.1002/ente.201600490>.
32. Pawlaczyk-Kurek A, Suwak M. Will it be possible to put into practice the mitigation of ventilation air methane emissions? Review on the state-of-the-art and emerging materials and technologies. *Catalysts* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/catal11101141>.
33. Ismagilov IZ, Matus E V., Kuznetsov V V., Kerzhentsev MA, Yashnik SA, Prosvirin IP, et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:20992–1006. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.044>.
34. Ismagilov IZ, Matus E V., Kuznetsov V V., Mota N, Navarro RM, Kerzhentsev MA, et al. Nanoscale control during synthesis of Me/La₂O₃, Me/CexGd_{1-x}O_y and Me/CexZr_{1-x}O_y (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane. *Catal Today* 2013;210:10–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.007>.
35. Ismagilov ZR, Matus EV, Kerzhentsev MA, Tsikoza LT, Ismagilov IZ, Dosumov KD, et al. Methane conversion to valuable chemicals over nanostructured Mo/ZSM-5 catalysts. *Pet Chem* 2011;51:174–86. <https://doi.org/10.1134/S0965544111020058>.
36. Matus E V., Ismagilov IZ, Sukhova OB, Zaikovskii VI, Tsikoza LT, Ismagilov ZR, et al. Study of Methane Dehydroaromatization on Impregnated Mo/ZSM-5 Catalysts and Characterization of Nanostructured Molybdenum Phases and Carbonaceous Deposits. *Ind Eng Chem Res* 2007;46:4063–74. <https://doi.org/10.1021/ie0609564>.
37. Matus E V., Sukhova OB, Ismagilov IZ, Tsikoza LT, Ismagilov ZR. Peculiarities of dehydroaromatization of CH₄-C₂H₆ and CH₄ over Mo/ZSM-5 catalysts. *React Kinet Catal Lett* 2009;98:59–67. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0080-7>.
38. Ismagilov ZR, Tsikoza LT, Matus EV, Litvak GS, Ismagilov IZ, Sukhova OB. Carbonization and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. *Eurasian Chem J* 2005;7:115–23.
39. Shubin A, Zilberberg I, Ismagilov I, Matus E, Kerzhentsev M, Ismagilov Z. Hydrogen abstraction from methane on cristobalite supported W and Mn oxo complexes: A DFT study. *Mol Catal* 2018;445. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.039>.
40. Ismagilov IZ, Matus E V., Vasil'Ev SD, Kuznetsov V V., Kerzhentsev MA, Ismagilov ZR. Oxidative condensation of methane in the presence of modified MnNaW/SiO₂ catalysts. *Kinet Catal* 2015;56:456–65. <https://doi.org/10.1134/S0023158415040096>.
41. Matus EV, Sukhova OB, Ismagilov IZ, Zaikovskii VI, Kerzhentsev MA, Ismagilov ZR, et al. Deactivation and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. *Eurasian Chem J* 2010;12.
42. Ismagilov IZ, Matus EV, Popkova VS, Kuznetsov VV, Ushakov VA, Yashnik SA, et al. Ethylene production by the oxidative condensation of methane in the presence of MnMW/SiO₂-catalysts (M = Na, K, and Rb). *Kinet Catal* 2017;58:622–9. <https://doi.org/10.1134/S0023158417050068>.
43. Ismagilov IZ, Vosmerikov AV, Korobitsyna LL, Matus EV, Kerzhentsev MA, Stepanov AA, et al. Promoters for Improvement of the Catalyst Performance in Methane Valorization Processes. *Eurasian Chem J* 2021;23:147. <https://doi.org/10.18321/ectj1099>.
44. Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Chuvilin AL, Fenelonov VB. Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition. *Catal Today* 2005;102–103:115–20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.011>.
45. Reshetenko T., Avdeeva L., Ushakov V., Moroz E., Shmakov A., Kriventsov V., et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures. *Appl Catal A Gen* 2004;270:87–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.026>.
46. Reshetenko T V, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Chuvilin AL, Ushakov VA. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Appl Catal A Gen* 2003;247:51–63. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00080-2).
47. Avdeeva LB, Reshetenko T V, Ismagilov ZR, Likholobov VA. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. *Appl Catal A Gen* 2002;228:53–63. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00959-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00959-0).
48. Ismagilov ZR, Shalagina AE, Pod'yacheva OY, Barnakov CN, Kozlov AP, Kvon RI, et al. Synthesis of nitrogen-containing carbon materials for solid polymer fuel cell cathodes. *Kinet Catal* 2007;48:581–8. <https://doi.org/10.1134/S0023158407040179>.
49. Shalagina AE, Ismagilov ZR, Podyacheva OY, Kvon RI, Ushakov VA. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture. *Carbon N Y* 2007;45:1808–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.032>.

50. Ismagilov ZR, Shalagina AE, Podyacheva OY, Ischenko A V., Kibis LS, Boronin AI, et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon N Y* 2009;47:1922–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.034>.
51. Podyacheva OY, Ismagilov ZR, Shalagina AE, Ushakov VA, Shmakov AN, Tsybulya SV, et al. Structural changes in a nickel–copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition. *Carbon N Y* 2010;48:2792–801. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.008>.
52. Matus EV, Suboch AN, Lisitsyn AS, Svinsitskiy DA, Modin E, Chuvilin A, et al. Beneficial role of the nitrogen-doped carbon nanotubes in the synthesis of the active palladium supported catalyst. *Diam Relat Mater* 2019;98. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107484>.
53. Podyacheva OY, Lisitsyn AS, Kibis LS, Stadnichenko AI, Boronin AI, Slavinskaya EM, et al. Influence of the nitrogen-doped carbon nanofibers on the catalytic properties of supported metal and oxide nanoparticles. *Catal Today* 2018;301:125–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.004>.
54. Chesnokov V V., Podyacheva OY, Shmakov AN, Kibis LS, Boronin AI, Ismagilov ZR. Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts. *Chinese J Catal* 2016;37:169–76. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60982-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60982-2).
55. Podyacheva OY, Ismagilov ZR. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis. *Catal Today* 2015;249:12–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033>.
56. Podyacheva OY, Shmakov AN, Ismagilov ZR. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene–ammonia mixtures on a Ni–Cu catalyst. *Carbon N Y* 2013;52:486–92. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.061>.
57. Matus E V, Ev SDV, Ismagilov IZ, Ushakov VA, Kerzhentsev MA, Ismagilov ZR. Development of Supported Ni Catalysts for Autothermal Reforming of Methane. *Chem Sustain Dev* 2020;28:403–11. <https://doi.org/10.15372/csd2020246>.
58. Kerzhentsev MA, Matus EV, Rundau IA, Kuznetsov VV, Ismagilov IZ, Ushakov VA, et al. Development of a Ni–Pd/CeZrO₂/Al₂O₃ catalyst for the effective conversion of methane into hydrogen-containing gas. *Kinet Catal* 2017;58:601–22. <https://doi.org/10.1134/S002315841705010X>.
59. Matus EV, Nefedova DV, Kuznetsov VV, Ushakov VA, Stonkus OA, Ismagilov IZ, et al. Effect of the support composition on the physicochemical properties of Ni/Ce_{1-x}La_xO_y catalysts and their activity in an autothermal methane reforming reaction. *Kinet Catal* 2017;58. <https://doi.org/10.1134/S0023158417050160>.
60. Mota N, Ismagilov IZ, Matus EV, Kuznetsov VV, Kerzhentsev MA, Ismagilov ZR, et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.029>.
61. Ismagilov IZ, Matus EV, Nefedova DV, Kuznetsov VV, Yashnik SA, Kerzhentsev MA, et al. Effect of support modification on the physicochemical properties of a NiPd/Al₂O₃ catalyst for the autothermal reforming of methane. *Kinet Catal* 2015;56:394–402. <https://doi.org/10.1134/S0023158415030064>.
62. Ismagilov IZ, Matus E V., Kuznetsov V V., Mota N, Navarro RM, Yashnik SA, et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La₂O₃ catalysts. *Appl Catal A Gen* 2014;481:104–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.042>.
63. Karacan CÖ, Ruiz FA, Cotè M, Phipps S. Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction. *Int J Coal Geol* 2011;86:121–56. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.009>.
64. Ursueguía D, Díaz E, Ordóñez S. Metal-Organic Frameworks (MOFs) as methane adsorbents: From storage to diluted coal mining streams concentration. *Sci Total Environ* 2021;790:148211. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148211>.
65. Samarov A V., Barnakov CN, Kozlov AP, Ismagilov ZR. Production of highly porous carbon sorbents for methane storage from coal, coke, and individual organic compounds. *Coke Chem* 2012;55:353–7. <https://doi.org/10.3103/S1068364X12090074>.
66. Ren J, Xie C, Lin JY, Li Z. Co-utilization of two coal mine residues: Non-catalytic deoxygenation of coal mine methane over coal gangue. *Process Saf Environ Prot* 2014;92:896–902. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.10.002>.
67. Wu A, Chen H, Zheng J, Yang J, Li X, Du C, et al. Conversion of coalbed methane surrogate into hydrogen and graphene sheets using rotating gliding arc plasma. *Plasma Sci Technol* 2019;21. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab21a2>.
68. Wu A, Li X, Yan J, Yang J, Du C, Zhu F, et al. Co-generation of hydrogen and carbon aerosol from coalbed methane surrogate using rotating gliding arc plasma. *Appl Energy* 2017;195:67–79. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.043>.
69. Sun Y, Chen L, Bao Y, Wang G, Zhang Y, Fu M, et al. Roles of nitrogen species on nitrogen-doped CNTs supported Cu–ZrO₂ system for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Catal Today* 2018;307:212–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.017>.
70. Zhang J, Xie W, Li X, Hao Q, Chen H, Ma X. In situ generation of nickel/carbon catalysts by partial gasification of coal char and application for methane decomposition. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:2633–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.005>.

71. Wang J, Jin L, Zhou Y, Li Y, Hu H. Effect of Ca(NO₃)₂ addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen. *Fuel Process Technol* 2018;176:85–90. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.03.012>.
72. Ustolin F, Paltrinieri N, Berto F. Loss of Integrity of Hydrogen Technologies: a Critical Review. *Int J Hydrogen Energy* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.021>.
73. Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy : An overview. *Int J Hydrogen Energy* 2019;45:3847–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
74. Elbadawi AH, Ge L, Li Z, Liu S, Wang S, Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. *Catal Rev* 2021;63:1–67. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>.
75. Linde Engineering. Steam reforming. n.d. https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/steam_reforming/index.html.
76. SMR-XTM - Zero Steam Hydrogen Production n.d. <https://www.engineering-airliquide.com/ru/smr-x-proizvodstvo-vodoroda-bez-otvodimogo-para>.
77. Haldor Topsoe. Технологии. Водород. n.d. <https://www.topsoe.com/ru/processes/hydrogen>.
78. Masoudi Soltani S, Lahiri A, Bahzad H, Clough P, Gorbounov M, Yan Y. Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review. *Carbon Capture Sci Technol* 2021;1:100003. <https://doi.org/10.1016/j.ccast.2021.100003>.
79. Chen X, Yang L, Zhou Z, Cheng Z. Core-shell structured CaO-Ca₉Al₆O₁₈@Ca₅Al₆O₁₄/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming. *Chem Eng Sci* 2017;163:114–22. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.036>.
80. Palma V, Ricca A, Martino M, Meloni E. Innovative structured catalytic systems for methane steam reforming intensification. *Chem Eng Process Process Intensif* 2017;120:207–15. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.012>.
81. Hiramitsu Y, Demura M, Xu Y, Yoshida M, Hirano T. Catalytic properties of pure Ni honeycomb catalysts for methane steam reforming. *Appl Catal A Gen* 2015;507:162–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.044>.
82. Zhao K, He F, Huang Z, Wei G, Zheng A, Li H, et al. Perovskite-type oxides LaFe_{1-x}Co_xO₃ for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. *Appl Energy* 2016;168:193–203. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.052>.
83. Long Y, Li K, Gu Z, Zhu X, Wei Y, Lu C, et al. Ce-Fe-Zr-O/MgO coated monolithic oxygen carriers for chemical looping reforming of methane to co-produce syngas and H₂. *Chem Eng J* 2020;388:124190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124190>.
84. Hafizi A, Rahimpour MR, Hassanajili S. Hydrogen production via chemical looping steam methane reforming process: Effect of cerium and calcium promoters on the performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier. *Appl Energy* 2016;165:685–94. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.100>.
85. Zhu H, Li X, Shi N, Ding X, Yu Z, Zhao W, et al. Density functional theory study of thiophene desulfurization and conversion of desulfurization products on the Ni(111) surface and Ni₅₅cluster: implication for the mechanism of reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO catalysts. *Catal Sci Technol* 2021;11:1615–25. <https://doi.org/10.1039/d0cy01523g>.
86. Hu Z, Miao Z, Wu J, Jiang E. Nickel-iron modified natural ore oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming to produce hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:39700–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.242>.
87. Vanga G, Gattia DM, Stendardo S, Scaccia S. Novel synthesis of combined CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃-Ni sorbent-catalyst material for sorption enhanced steam reforming processes. *Ceram Int* 2019;45:7594–605. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.054>.
88. Chen CH, Yu CT, Chen WH. Improvement of steam methane reforming via in-situ CO₂ sorption over a nickel-calcium composite catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:16655–66. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.284>.
89. Арутюнов ВС, Никитин АВ, Стрекова ЛН, Савченко ВИ, Седов ИВ, Озерский АВ, et al. К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова Матричная конверсия природного газа в синтез-газ и водород как перспективное направление газохимии и энергетики. *Журнал Технической Физики* 2021;91:713. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20>.
90. Zhu H, Dai H, Song Z, Wang X, Wang Z, Dai H, et al. Improvement of hollow cylinders on the conversion of coal mine methane to hydrogen in packed bed burner. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:31439–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.036>.
91. Harada M, Domen K, Hara M, Tatsumi T. Oxygen-permeable Membranes of Ba_{1.0}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} for Preparation of Synthesis Gas from Methane by Partial Oxidation. *Chem Lett* 2006;35:968–9. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.968>.
92. Kniep J, Lin YS. Partial Oxidation of Methane and Oxygen Permeation in SrCoFeO_x Membrane Reactor with Different Catalysts. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:7941–8. <https://doi.org/10.1021/ie2001346>.
93. Ruiz-Trejo E, Boldrin P, Medley-Hallam JL, Darr J, Atkinson A, Brandon NP. Partial oxidation of methane using silver/gadolinia-doped ceria composite membranes. *Chem Eng Sci* 2015;127:269–75. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.047>.

94. Deibert W, Ivanova ME, Baumann S, Guillon O, Meulenber WA. Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications. *J Memb Sci* 2017;543:79–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.016>.
95. Wang X, Wei K, Yan S, Wu Y, Kang J, Feng P, et al. Efficient and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine methane by the electrochemical catalysis of SOFC anode: From pollutant to clean energy. *Appl Catal B Environ* 2020;268:118413. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118413>.
96. Wei K, Wang X, Zhu H, Liu H, Wang S, Chen F, et al. Clean and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine gas by solid oxide fuel cells with an additional reforming layer. *J Power Sources* 2021;506:230208. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230208>.
97. Aldashukurova G, Mironenko AV, Mansurov ZA, Rudina NA, Itshenko AV, Ushakov VA, et al. Carbon Dioxide Conversion of Methane into Synthesis-Gas on Glass Cloth Catalysts. *Eurasian Chem J* 2010;12:97. <https://doi.org/10.18321/ectj31>.
98. Shah S, Xu M, Pan X, Gilliard-Abdulaziz KL. Exsolution of Embedded Ni–Fe–Co Nanoparticles: Implications for Dry Reforming of Methane. *ACS Appl Nano Mater* 2021;4:8626–36. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02268>.
99. Wang Y, Fan X, Niu K, Shi G. Estimation of hydrogen release and conversion in coal-bed methane from roof extraction in mine goaf. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:15997–6003. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.152>.
100. SynCORTM - Autothermal Reformer (ATR) n.d. <https://www.topsoe.com/products/equipment/syncortm-autothermal-reformer-atr>.
101. Yin J, Su S, Bae JS, Yu XX, Cunningham M, Jin Y. Ammonia Syngas Production from Coal Mine Drainage Gas with CO₂ Capture via Enrichment and Sorption-Enhanced Autothermal Reforming. *Energy and Fuels* 2020;34:655–64. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03076>.
102. Matus E V, Sukhova OB, Ismagilov IZ, Kerzhentsev MA, Li L, Ismagilov ZR. Bi-reforming of methane: thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. *J Phys Conf Ser* 2021;1749:012023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023>.
103. Kozonoe CE, Brito Alves RM, Schmal M. Influence of feed rate and testing variables for low-temperature tri-reforming of methane on the Ni@MWCNT/Ce catalyst. *Fuel* 2020;281:118749. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118749>.
104. Sun LZ, Tan YS, Zhang Q De, Xie HJ, Han YZ. Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem Technol* 2012;40:831–7. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(12\)60032-2](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(12)60032-2).
105. Schmal M, Toniolo FS, Kozonoe CE. Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂. *Appl Catal A Gen* 2018;568:23–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.017>.
106. Ismagilov ZR, Matus E V., Tsikoza LT. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: Achievements and perspectives. *Energy Environ Sci* 2008;1:526–41. <https://doi.org/10.1039/b810981h>.
107. Gu Y, Chen P, Wang X, Lyu Y, Liu W, Liu X, et al. Active Sites and Induction Period of Fe/ZSM-5 Catalyst in Methane Dehydroaromatization. *ACS Catal* 2021;11:6771–86. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01467>.
108. Cao Y, Gao Z, Jin J, Zhou H, Cohron M, Zhao H, et al. Synthesis gas production with an adjustable H₂/CO ratio through the coal gasification process: Effects of coal ranks and methane addition. *Energy and Fuels* 2008;22:1720–30. <https://doi.org/10.1021/ef7005707>.
109. Lu W, Cao Q, Xu B, Adidharma H, Gasem K, Argyle M, et al. A new approach of reduction of carbon dioxide emission and optimal use of carbon and hydrogen content for the desired syngas production from coal. *J Clean Prod* 2020;265:121786. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121786>.
110. Sudiro M, Bertuccio A. Synthetic fuels by a limited CO₂ emission process which uses both fossil and solar energy. *Energy and Fuels* 2007;21:3668–75. <https://doi.org/10.1021/ef7003255>.
111. Lampropoulos A, Binas V, Konsolakis M, Marnellos GE. Steam gasification of Greek lignite and its chars by co-feeding CO₂ toward syngas production with an adjustable H₂/CO ratio. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:28486–500. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.131>.
112. He C, Yang M, Ren J. Frontiers of sustainable manufacturing: Hybridization and modularization. Elsevier Inc.; 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818376-2.00012-0>.