

УДК 547.211:542

*К.М. Сухий, О.М. Гришин, О.Г. Величко, А.А. Надточій, Л.В. Камкіна***ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЗОКИСНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ НА ПОВЕРХНІ СВІЖОВІДНОВЛЕНОГО ЗАЛІЗА****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Виконано термодинамічний аналіз процесу конверсії метану за участю кисню. Розглянуто теоретичні закономірності конверсії метану на металевому каталізаторі. Показано, що в температурному діапазоні, який досліджується, найбільш ймовірний прямий механізм конверсії метану. Показано вплив частки окислювача та співвідношення його компонентів на ключові параметри процесу конверсії. Проаналізовано параметри, що впливають на кінетику конверсії метану складною газовою фазою за участю кисню. Виконано експериментальне дослідження окисної конверсії метану на поверхні відновленого заліза, оцінено вплив температури металізації заліза, температури конверсії, крупності Fe_{MET} та його маси, тривалості контакту вихідної газової суміші з каталізатором на показники процесу. Ефективність газокисневої конверсії зростає з підвищенням температури металізації окатишів. На основі теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано уявлення про закономірності адсорбційно-хімічної ланки процесу конверсії метану за участю кисню.

Ключові слова: газокиснева конверсія метану, кінетика, свіжовідновлене залізо, температура металізації, адсорбційно-хімічна ланка.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-162-5-21-28

Вступ

Відомо, що досить багато технологічних схем прямого одержання заліза реалізуються за участю газової фази. Маючи високий відновлювальний потенціал та необхідну температуру, газова фаза вдувається в шахтну піч, де відбувається твердофазне відновлення рудних матеріалів. Можлива й інша схема одержання відновлювальних газів за рахунок конверсії природного газу. Вихідну газову суміш, що складається з природного газу (ПГ) і окислювача ($H_2O + CO_2 + O_2$) у певному співвідношенні, вдувають у проміжну зону шахтної печі, де знаходяться металізовані окатиші при $T \approx 1123-1223$ К. Металізовані до глибокого ступеня (95–98%) окатиші мають розвинену, активну поверхню, яка виконує каталітичні функції

при конверсії природного газу. Газу, що утворюється, $H_2 + CO$, піднімаються в зону відновлення і значно підвищують продуктивність печі.

Результати дослідження кінетики каталітичного перетворення ПГ за участю CO_2 (H_2O) свідчать про те, що заміна окислювача вносить суттєві корективи у розвиток процесу. Зокрема, встановлено, що реакція вуглекислотної конверсії на поверхні каталізатора починає протікати з помітною швидкістю вище 873 К [1]. При співвідношенні $CO_2/CH_4 \leq 0,5$ у газоподібних продуктах $P_{H_2} > P_{CO}$. Це свідчить про протікання, сумісно з зазначеною реакцією, реакції розпаду метану. При співвідношеннях $CO_2/CH_4 > 0,9$ в газоподібних продуктах конверсії виявляються водяні пари. Ступінь перетворення метану значно

© К.М. Сухий, О.М. Гришин, О.Г. Величко, А.А. Надточій, Л.В. Камкіна, 2025



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

Patterns of methane gas-oxygen conversion on the surface of freshly reduced iron

зростає.

Швидкість реакцій парової та вуглекислотної конверсії описується одним і тим же рівнянням:

$$\nu = \frac{k \cdot P_{\text{CH}_4}}{1 + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} + b \cdot P_{\text{CO}}}, \quad (1)$$

де ν – швидкість процесу;

P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , P_{CO} – парціальні тиски відповідних газів; k – константа швидкості реакції; a і b – постійні при $T = \text{const}$.

Експериментальні дані свідчать про каталітичне прискорення вуглекислотної конверсії водяною парою. Це підтверджується також помітним зниженням швидкості конверсії при виморожуванні H_2O що утворюється. Можна припустити, що протікає реакція водяного газу, що супроводжується швидким утворенням H_2O реакції:



Первинне утворення водяної пари в суміші $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ може відбуватися в результаті поєднання більш повільних реакцій вуглекислотної конверсії та розпаду метану зі швидкою реакцією (2). Щоб

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ не зменшувався в ході конверсії, відношення CO_2/CH_4 у вихідній суміші має бути досить високим. Ступінь перетворення метану (α) значно зростає при збільшенні відношення CO_2/CH_4 до 2, далі зростання CO_2 малоефективне. Результати досліджень свідчать про те, що при нормальному тиску і температурі 973 К, киснева конверсія протікає в 10 разів швидше реакції парової та вуглекислотної конверсії. Вільний кисень у газах, що відходять, не виявлено. У промисловому реакторі шахтного типу O_2 , що додається, встигає повністю прореагувати на початковій ділянці каталізатора заввишки 0,05–0,1 від загальної висоти шару каталізатора. При загальній тривалості перебування газів у конверторі 0,4–0,5 с для повного зв'язування O_2 досить близько 0,05 с.

За літературними відомостями [2–4] конверсія метану може протікати за двома механізмами:

1) послідовний механізм: глибоке окиснення метану до CO_2 та H_2O киснем каталізатора (решітним або адсорбованим) на першій стадії $\text{CH}_4 + 4\text{O}_{\text{кат}} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ та участь продуктів у наступній паровій та вуглекислотній конверсії метану;

2) прямий механізм: повна дисоціація мета-

ну та кисню на поверхні $\text{CH}_4 = (\text{поетапно } \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}) = \text{C} + 4\text{H}_{\text{адс}}$; $\text{O}_2 = 2\text{O}_{\text{адс}}$ та взаємодія адсорбованих частинок $\text{C} + \text{O}_{\text{адс}} = \text{CO}$, $2\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}_2 + \text{CO}$.

Існує також гіпотеза, що каталітична конверсія метану водяною парою або вуглекислим газом протікають через проміжне розкладання CH_4 та наступною газифікацією вуглецю. Проте цей механізм малоімовірний, тому що на поверхні каталізатора реакція розпаду CH_4 протікає набагато повільніше взаємодії $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (CO_2). Таким чином, найбільш ймовірним є прямий механізм.

Рівною мірою декларація про існування, поруч із прямим механізмом конверсії метану, має послідовний механізм. Відповідно до цієї точки зору на першій стадії процесу весь кисень зв'язується з еквівалентною кількістю метану, протікає глибоке окиснення CH_4 . На другій стадії надлишок CH_4 взаємодіє з CO_2 і H_2O , що утворилися, при цьому використовується теплота, що виробилася на попередній стадії. При такому механізмі процесу температура газової суміші, попередньо нагрітої до 673 К, повинна була б піднятися на початку зони реагування до ≈ 2273 К. Однак максимальна температура, що спостерігається, не перевищує 1323 К; залишковий вміст CH_4 в газовій фазі на той час, коли повністю споживається O_2 , виявляється в 4–7 разів меншим, ніж це впливає з такої схеми.

При кисневій конверсії газу у шарі каталізатора утворюється вузька дуже нестійка зона горіння. Для запобігання аварійним ситуаціям необхідно, щоб попереднє змішування газових компонентів відбувалося в каналі з малим перепадом і лінійна швидкість газів значно перевищувала швидкість поширення полум'я. Трубки діаметром 2–3 мм запобігають горінню метану внаслідок великого відношення поверхня/об'єм, що забезпечує перевищення втрат тепла над його приходом.

Таким чином, теоретичний аналіз та експериментальні дослідження свідчать про значний вплив добавок O_2 на швидкість каталітичного перетворення природного газу.

Методика експерименту, результати та обговорення

Кінетичні закономірності окислювальної конверсії ПГ на губчастому залозі вивчали на установці, наведеній на рисунку. Конверсія здійснювалася в потоці газових сумішей, що містять від 12 до 18% природного газу; концентрацію ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) змінювали в межах 6–8%, а кисню 0–3%. Водень, який забезпечував підтримання

відновлювального потенціалу на рівні складу ко-лошникового газу шахтної печі, вводили у кількості 70–85%. За його рахунок варіювали сумарну концентрацію природного газу та окислювачів у газовому потоці. У табл. 1 наведені повні склади сумішей, що використовуються в процесі конверсії.

Паровуглекислотну конверсію ПГ вивчали при температурах 1033 і 1173 К на свіжовідновлених зернах залізних окатишів ($T_{\text{мет}}=1033$ К), фракції 0,5–2 мм. Маса залізного каталізатора становила 2,88 г, об'ємна витрата газів $12 \cdot 10^{-3}$ м³/год. Перетворення піддавали суміші стехіометричного складу (табл. 1, суміші № 1–4), а також суміші з півторакратним надлишком або ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) (табл. 1, суміші № 5–7), або природного газу (табл. 1, суміш № 8); співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ варіювали. Результати наведено у табл. 2. Тут надані загальний об'єм ПГ, конвертованого за 1 хв, $V_{\text{кон.}}^{\text{ПГ}}$; об'єм конвертованого газу в перерахунку на 1 мл ПГ, що поданий до реактору, та на 1 г каталізатора, $(V_{\text{кон.}}^{\text{ПГ}})_{\text{пит}}$; ступінь конверсії ПГ, α ; $\eta=(\text{H}_2+\text{CO})/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$.

Ступені конверсії α і η знижувалися внаслідок

надлишку ПГ понад стехіометрію. Слід також відзначити, що варіювання співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ у сумішах стехіометричного складу, не позначається на величині α і η . Аналогічні результати отримані для конверсії на нікелевому каталізаторі [5].

Ступінь перетворення природного газу зростає зі збільшенням його в газовій суміші та при збільшенні вмісту окислювачів ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$). Збільшення окислювачів у складі вихідної суміші супроводжується підвищенням їх концентрації в продуктах конверсії. Однак це не позначається на відновлювальному потенціалі, який залишається на рівні, цілком прийнятному для використання у шахтній печі ($\eta \geq 12$). Підвищення температури позитивно впливає на ступінь перетворення ПГ: навіть при надлишку ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) кінцева газова фаза має високий відновний потенціал (табл. 2).

Введення в систему кисню форсує процес, у суміші зі стехіометричним співвідношенням ПГ і O_2 (табл. 3, суміш № 9,) α і η зростають у порівнянні з сумішшю № 3 (табл. 3).

Введення в систему кисню істотно збільшує кількість природного газу, що перетворюється, при одночасному досягненні високих значень α і η (суміші № 10 і 3). Створення надлишку

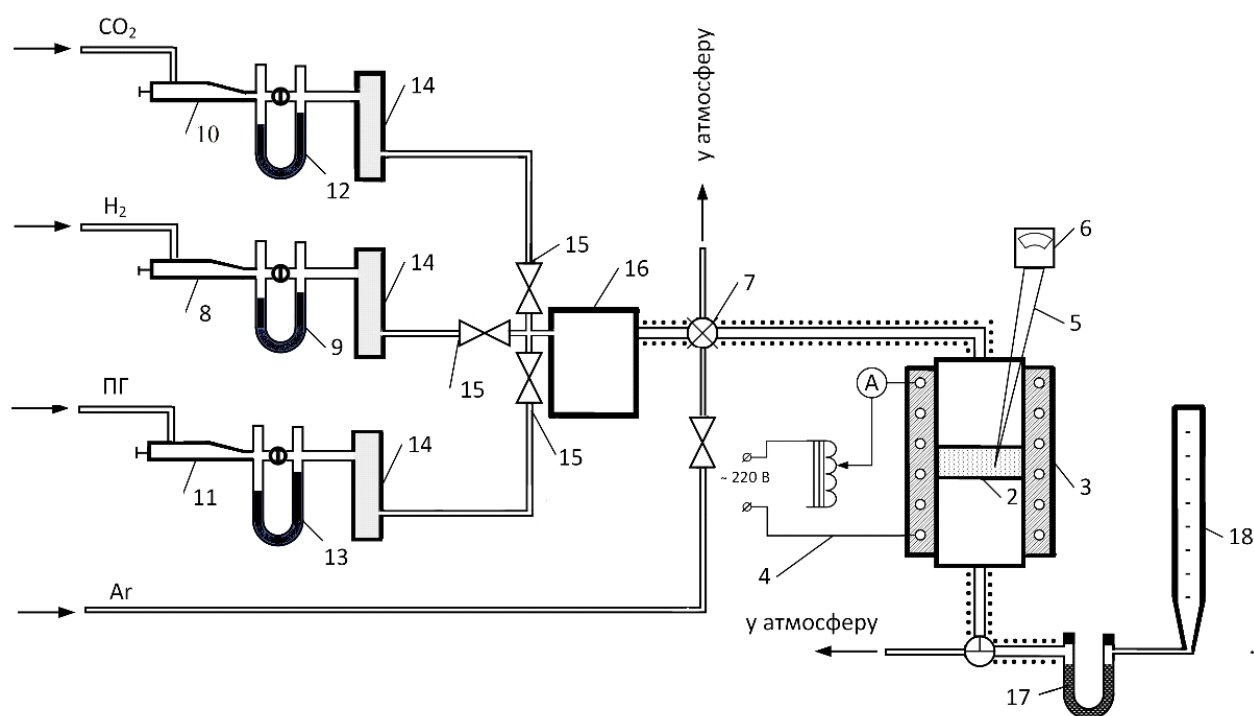


Рис. 1. Схема установки для дослідження кінетики конверсії газу на поверхні залізного каталізатора: 1 – кварцовий реактор; 2 – ніхромової сітка; 3 – нагрівач; 4 – автотрансформатор; 5 – термопара; 6 – ПП-63; 7 – чотириходовий кран; 8, 10, 11 – регулятори витрати газу; 9, 12, 13 – реометри; 14 – поглиначі; 15 – запірний вентиль; 16 – зволожувач газової суміші; 17 – поглинач на H_2O ; 18 – калібрована судина

окислювача за рахунок кисню (табл. 3, суміш № 11), порівняно з надлишком H_2O та CO_2 (табл. 2, суміші № 5–7), позитивно впливає при температурі 1033 К. При 1173 К результати можна порівняти (табл. 1 і 2, суміші № 6 і 11): α наближається до 100%, а концентрація відновників досягає 90%. Кисень прискорює конверсію газу, будучи у складі суміші з іншими окислювачами (суміші № 9, 10). Збільшення кисню призводить до значного зростання α і η при 1033 К.

За результатами досліджень [6–8] конверсія великою мірою залежить від часу контакту газової суміші з каталізатором (τ), що визначається з виразу:

$$\tau = \frac{3600 \cdot 273 \cdot V_p \cdot n \cdot p}{T \cdot G_k \cdot P_0}, \quad (3)$$

де: V_p – корисний обсяг реакційної зони; n – частка вільного обсягу між гранулами каталізатора; p і P_0 – тиск конверсії та нормальний тиск, відповідно; T – температура конверсії; G_k – кількість газів, що виходять із реактора протягом години.

Збільшення часу контакту підвищує рівень перетворення газу. Разом з тим, за даними [8–10] залежність α від τ носить згасаючий характер. У цій роботі проведена серія експериментів, в яких повноту конверсії природного газу визначали в залежності від тривалості контакту суміші, що перетворюється, зі свіжовідновленим залізом (τ'), обчисленої зі співвідношення:

$$\tau' = \frac{V_{\text{кат}}}{W}. \quad (4)$$

Величину τ' змінювали за рахунок висоти

Таблиця 1

Склади конвертованих газових сумішей

№ суміші	Склад газової фази, %					Співвідношення ПГ:CO ₂ :H ₂ O:O ₂
	H ₂	ПГ	CO ₂	H ₂ O	O ₂	
1	76	12	12	–	–	1:1:–:–
2	76	12	10,5	1,5	–	1:0,87:0,125:–
3	76	12	6	6	–	1:0,5:0,5:–
4	76	12	–	12	–	1:–:1:–
5	70	12	18	–	–	1:1,5:–:1
6	70	12	9	9	–	1:0,75:0,75:–
7	70	12	–	18	–	1:–:1,5:–
8	70	18	6	6	–	1:0,5:0,5:–
9	79	12	3	3	3	1:0,25:0,25:0,25
10	60,74	16,51	5,5	5,5	2,75	1:0,333:0,333:0,165
11	73	12	6	6	3	1:0,5:0,5:0,25
12	85	12	–	–	3	1:–:–:0,25

Таблиця 2

Вплив температури та складу конвертованої суміші на повноту паровуглекислотної конверсії природного газу

T, К	№ суміші	V _{кон} ^{ПГ} , мл/хв	(V _{кон} ^{ПГ}) _{пит} , г ⁻¹ ·хв ⁻¹	α , %	Склад продуктів конверсії, %			η
					ПГ	H ₂ +CO	H ₂ O+CO ₂	
1033	1	16,5	0,239	68,7	3,22	93,56	3,22	29,1
	2	16,5	0,239	68,7	3,22	93,56	3,22	29,1
	3	16,4	0,237	68,3	3,26	93,48	28,7	28,7
	4	16,4	0,237	68,3	3,26	93,48	3,26	28,7
	5	21,8	0,315	90,8	0,9	93,27	5,92	15,7
	6	21,0	0,304	87,5	1,2	92,56	6,2	14,9
	7	21,6	0,312	90,0	0,98	93,1	5,92	15,7
	8	21,5	0,207	59,7	5,97	93,0	1,08	90,3
1173	3	22,3	0,330	95	0,49	99,1	0,49	20,2
	6	23,9	0,346	99,6	0,04	95,08	4,88	19,5

шару каталізатора (його маси) та витрати суміші (суміш № 9). Величина металізованих частинок становила 0,5–2 мм, що при температурі 1033 К практично виключало внутрішньодифузійні труднощі [8]. Отримані дані наведено у табл. 4.

Результати досліджень показують, що збільшення маси каталізатора та зниження витрати суміші (у випробуваних межах) збільшує значення α і η . Якісно ці результати схожі з результатами конверсії природного газу без O_2 . Однак кількісні показники процесу у разі подачі кисню в реактор поліпшувалися, особливо в умовах великого видалення системи від рівноваги. Так, при мінімальній висоті шару каталізатора та максимальній витраті газу ($\tau'=0,25$ с) значення α зросло більше, ніж удвічі, а залишкова концентрація природного газу перебувала на рівні 4%, $\eta=22$. Збільшення τ' вдвічі за рахунок висоти шару свіжовідновленого заліза забезпечувало зростання α в 1,2–1,25 рази, а за рахунок зниження швидкості газового потоку в $\approx 1,13$ рази. Ступінь конверсії природного газу залежить не тільки від обсягу переробленого метану в одиницю часу, але й від

витрати суміші, що конвертується (табл. 4).

Присутність кисню забезпечує сприятливі умови у розвиток гетерогенно-каталітичних перетворень, із чим можна пов'язати щодо мінімальний вплив варіацій маси каталізатора на величину витрати суміші. Одночасно інтенсивне споживання газу під час газокисневої конверсії значно посилює вплив витрати суміші на швидкість процесу. Характерно, що за відсутності O_2 мала місце протилежна картина. Зниження питомого показника конверсії при збільшенні маси металізованих окатишів і витрати газів зумовлено нелінійним зв'язком між $V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$ з одного боку, $m_{\text{кат}}$ і W з іншого боку.

Вплив температурних режимів одержання залізного каталізатора та газокисневої конверсії на ньому природного газу вивчався в потоці суміші № 9 при постійних $m_{\text{кат}}$ і W . Крупність зерен металізованих окатишів змінювали в широких межах від 0,5–2 до 5–10 мм. Експериментальні дані надані у табл. 5.

Для всіх випробуваних фракцій вплив

Таблиця 3

Вплив температури та складу конвертованої суміші на повноту газокисневої конверсії природного газу

T, K	№ суміші	Витрата суміші, мл/хв	$V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$, мл/хв	$(V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}})_{\text{пит}}$, г ⁻¹ ·хв ⁻¹	α , %	Склад продуктів конверсії, %			η
						ПГ	H ₂ +CO	H ₂ O+CO ₂	
1033	9	200	20,5	0,296	85,4	1,5	97	1,5	64,7
	10	218	27,0	0,260	75	3,4	93,2	3,4	27,4
	11	206	22,6	0,327	94,2	0,5	94	5,5	17
1173	9	200	23,5	0,340	98	0,2	99,6	0,2	49,8
	10	218	35,5	0,342	98,6	0,18	99,74	0,13	35,4
	11	206	23,0	0,346	99,6	0,04	95,08	4,88	19,8

Таблиця 4

Вплив маси каталізатора $m_{\text{кат}}$ і витрати суміші W на величину газокисневої конверсії природного газу при температурі 1033 К; дз.к.=0,5–2 мм; суміш № 9

m _{кат} , г	V _{кат} , м ³ ·10 ⁵	V, г ⁻¹	τ', с	V _{кон} ^{ПГ} , мл/хв	(V _{кон} ^{ПГ}) _{пит} , г ⁻¹ ·хв ⁻¹	α, %	Склад продуктів конверсії, %			η
							ПГ	H ₂ +CO	H ₂ O+CO ₂	
W=12·10 ⁻³ нм ³ /год=200 мл/хв										
1,44	1,7	7069	0,5	17	0,490	71	3	94	3	31
2,68	3,4	3629	1	20,5	0,296	85,4	1,5	97	1,5	64,7
4,23	5,1	2369	1,5	22	0,213	92	0,84	98,32	0,84	117
W=18·10 ⁻³ нм ³ /год=300 мл/хв										
1,44	1,7	10590	0,34	23	0,444	64	3,86	92,28	3,86	24
2,68	3,4	5294	0,68	38,25	0,270	78,5	2,2	95,6	2,2	43,5
4,23	5,1	3529	1	31,7	0,203	88	1,2	97,6	1,2	81
W=24·10 ⁻³ нм ³ /год=400 мл/хв										
1,44	1,7	14117	0,25	29,5	0,430	61,5	4,15	91,7	4,15	22
2,68	3,4	7059	0,5	35,5	0,257	74	2,7	94,6	2,7	35
4,23	5,1	4706	0,76	37,4	0,180	78	2,3	95,4	2,3	41,5

температури практично однаковий. У разі зростання $T_{\text{мет}}$ та зниження температури конверсії збільшуються показники конверсії – α , η , $V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$, а також $(V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}})_{\text{ПІТ}}$. Значення кінцевої температури значніша, разом з тим підвищення $T_{\text{мет}}$ та $T_{\text{кон}}$ позитивно позначається на перетворенні природного газу.

Підвищення температури металізації може негативно позначитися на конверсії природного газу через дезактивацію поверхні каталізатора і зменшення її питомої поверхні. Відновлення окатишів при відносно низькій температурі 1033 К забезпечує збільшення поверхні від 0,25 до 0,64 м²/г. При цьому підвищення температури металізації до 1173 К супроводжується зменшенням поверхні до 0,43 м²/г, що є наслідком коагуляції дрібних пор та рекристалізації заліза. Більш складний характер впливу на процес має кінцева температура, що можна пояснити особливостями механізму конверсії, а також прискоренням адсорбційно-хімічних процесів та газообміну.

Введення кисню в газову суміш дозволяло досягти високих значень α і η за всіх умов проведених експериментів. Навіть після зниження температури металізованих окатишів від 1173 К до 1033 К, ступінь конверсії становила 62–65% (залежно від фракцій каталізатора), величина η не опускалася нижче ≈ 25 , а залишкова концентрація природного газу не перевищувала 3,8%. Деяке зниження показників конверсії зі зростанням розмірів зерен каталізатора повинно бути пов'язане з внутрішньодифузійними труднощами та зменшенням активної поверхні залізного каталі-

затора.

Таким чином, введення кисню, інтенсифікуючи конверсію природного газу, дозволяє збільшити α і η (або кількість суміші, що перетворюється на тій же масі губчастого заліза) і розширює температурний діапазон ефективної конверсії (за рахунок нижньої межі його); покращує тепловий баланс процесу.

Як зазначалося, висока ефективність використання O_2 у процесі гетерогенно-каталітичного перетворення газу, переважно, пов'язані з прискоренням адсорбційно-хімічної ланки. Каталітична дія перехідних металів (Ni, Fe тощо) пов'язана переважно з наявністю незаповненої електронної оболонки 3d-оболонки [9]. Вільні d-стани зумовлюють одночасну наявність донорних та акцепторних рівнів. При хемосорбції на перехідних металах ненасичених вуглеводнів (CH_4 , його гомологів), двоатомних (O_2 , H_2) та інших газів відбувається дисоціація молекул. Таким чином, мають місце сприятливі умови для електронних взаємодій адсорбату з поверхнею каталізатора та для реагування компонентів конвертованої суміші один з одним у вигляді хімічно активних радикалів та атомів. У процесі конверсії метану на нікелевому каталізаторі утворюються радикали CH_n , які взаємодіють із молекулами окислювачів [10–12]. Близькість кристало- та електрофізичних властивостей нікелю та заліза [9] дозволяє поширити цю схему на конверсію природного газу із застосуванням залізного каталізатора. Грунтуючись на викладене вище, можна уявити подальший розвиток процесу таким чином:

– дисоціативна адсорбція O_2 на поверхні свіжовідновленого заліза забезпечує появу висо-

Таблиця 5

Вплив температури металізації зерен окатишів різних фракцій на процес конверсії
(суміш № 9, $m_{\text{кат}}=2,68$ г, $W=12 \cdot 10^{-3}$ нм³/год=200 мг/хв)

$d_{\text{з.к.}}$, мм	$T_{\text{мет}}$, К	$T_{\text{кон}}$, К	$V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}}$, мл/хв	$(V_{\text{кон}}^{\text{ПГ}})_{\text{ПІТ}}$, г ⁻¹ ·хв ⁻¹	α , %	Склад продуктів конверсії, %			η
						ПГ	H_2+CO	H_2O+CO_2	
0,5–2	1033	1033	20,5	0,296	95,4	1,5	97	1,5	64,7
		1173	23,5	0,340	98	0,2	99,6	0,2	498
	1173	1033	19,7	0,285	82	1,8	96,4	1,8	53,5
		1173	22,75	0,329	94,8	0,55	98,9	0,55	180
2–5	1033	1033	19,2	0,273	80	2,05	95,9	2,05	45,8
		1173	22,5	0,330	95	0,5	99	0,5	198
	1173	1033	18	0,260	75	2,8	94,3	2,6	35,5
		1173	20,6	0,280	85,9	1,45	97,1	1,45	87
5–10	1033	1033	17,3	0,250	72	3,0	94	3,0	31,3
		1173	19,2	0,260	80	2,05	95,9	2,05	45,9
	1173	1033	15,6	0,246	65	3,75	92,5	3,75	24,7
		1173	17,8	0,257	74,2	2,7	94,6	2,7	35

коактивних атомів кисню;

— атоми кисню, володіючи високою активністю, з високою швидкістю взаємодіють із радикалами метану;

— екзотермічність такої взаємодії призводить до перегріву каталізатора, сприяє покращенню теплового балансу та прискоренню взаємодії CH_4 з водяною парою та вуглекислим газом.

За результатами здійснених досліджень можна відзначити, що введення кисню в газову суміш, що надходить для конверсії, дозволяє оптимізувати процес перетворення природного газу на губчастому залізі безпосередньо в шахтній печі.

Висновки

1. Експериментально досліджено перебіг парувуглекислотної та газокисневої конверсії ПГ на губчастому залізі залежно від температури, складу газового потоку, часу його контакту з металевим каталізатором, хімічної активації та розміру зерен останнього. Встановлено, що співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ у газовій фазі не позначаються на швидкості перетворення ПГ при 1033–1173 К.

2. Процес прискорює введення надлишку окислювачів або ПГ в конвертовану суміш, а також підвищення температури: в результаті переходу від 1033 до 1173 К величина α зростає в 1,4 рази, досягаючи 95%.

3. Збільшення тривалості контакту газів з каталізатором підвищує ступінь перетворення ПГ та відновлювальний потенціал конвертованої газової фази. Ефективність газокисневої конверсії ПГ зростає зі збільшенням температури металізації окатишів.

5. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics // *Appl. Catal. A Gen.* — 1996. — Vol.142. — P.97-122.

6. Кинетика конверсии метана с водяным паром под давлением / Бабанкова Л.Г., Анохин В.Н., Бабанков В.П. и др. — В сб.: Каталитическая конверсия углеводородов. — К.: Наукова думка, 1979. — № 6. — С.3-5.

7. Hacarlioglu P., Gu Y., Oyama S.T. Studies of the methane steam reforming reaction at high pressure in a ceramic membrane reactor // *J. Nat. Gas Chem.* — 2006. — Vol.15. — P.73-81.

8. Ashok J., Wai M.H., Kawi S. Nickel-based catalysts for high-temperature water gas shift reaction-methane suppression // *ChemCatChem.* — 2018. — Vol.10. — P.3927-3942.

9. Thomas J.M., Thomas W.J. Principles and practice of heterogeneous catalysis, 2nd edition. — John Wiley & Sons, 2015. — 768 p.

10. Hydrogenation of carbon monoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M = Fe, Ni, Co, Ce, and La) xerogel catalysts / Hwang S., Lee J., Hong U.G., Jung J.C., Koh D.J., Lim H., et al. // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2012. — Vol.18. — P.243-248.

11. The intrinsic kinetics of methane steam reforming over a nickel-based catalyst in a micro fluidized bed reaction system / Chen K., Zhao Y., Zhang W., Feng D., Sun S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2019. — Vol.45. — P.1615-1628.

12. Kinetically consistent detailed surface reaction mechanism for steam reforming of methane over nickel catalyst / Rakhi, Shrestha K.P., Gunther V., Mauss F. // *React. Kinet. Mech. Cat.* — 2022. — Vol.135. — P.3059-3083.

Надійшла до редакції 14.04.2025

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Natural gas catalytic partial oxidation: a way to syngas and bulk chemicals production / Iaquaniello G., Antonetti E., Cucchiella B., Palo E., Salladini A., Guarinoni A., et al. // *Natural gas — extraction to end use.* — InTech, 2012.

2. Baba T., Miyaji A. C—C bond formation via carbocations in the methane conversion under non-oxidative conditions // *Catalysis and the mechanism of methane conversion to chemicals.* — Singapore: Springer, 2020. — P.165-220.

3. Gul H., Arshad M.Y., Tahir M.W. Production of H_2 via sorption enhanced auto-thermal reforming for small scale applications—a process modeling and machine learning study // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2023. — Vol.48. — P.12622-12635.

4. Mechanisms for direct methane conversion to oxygenates at low temperature / Liu Y., Wang R., Russell C.K., Jia P., Yao Y., Huang W., et al. // *Coord. Chem. Rev.* — 2022. — Vol.470. — Art. No. 214691.

**PATTERNS OF METHANE GAS-OXYGEN
CONVERSION ON THE SURFACE OF FRESHLY
REDUCED IRON**

*K.M. Sukhyi, O.M. Gryshyn *, O.G. Velychko, A.A. Nadtochii,
L.V. Kamkina*

Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: hryshyn@i.ua

A thermodynamic analysis of the methane conversion process in the presence of oxygen has been carried out. Theoretical features of methane conversion on a metal catalyst are considered. It has been shown that, within the studied temperature range, the direct mechanism of methane conversion is the most probable. The influence of the oxidant fraction and the ratio of its components on the key parameters of the conversion process is demonstrated. Parameters affecting the kinetics of methane conversion in a complex gas phase with oxygen participation have been analyzed. An experimental study of the oxidative conversion of methane on the surface of freshly reduced iron was conducted, and the effects of iron metallization temperature, conversion temperature, Fe_{MET} particle size and mass, as well as the contact time of the initial gas mixture with the catalyst, were evaluated. The efficiency of gas-oxygen conversion increases with higher pellet metallization temperature. Based on theoretical and experimental studies, the features of the adsorption-chemical stage of methane conversion with oxygen have been established.

Keywords: gas-oxygen methane conversion; kinetics; freshly reduced iron; metallization temperature; adsorption-chemical stage.

REFERENCES

1. Iaquaniello G, Antonetti E, Cucchiella B, Palo E, Salladini A, Guarinoni A, et al. Natural gas catalytic partial oxidation: a way to syngas and bulk chemicals production. In: *Natural gas – extraction to end use*. InTech; 2012. doi: 10.5772/48708.
2. Baba T, Miyaji A. C–C bond formation via carbocations in the methane conversion under non-oxidative conditions. In: *Catalysis and the mechanism of methane conversion to chemicals*. Singapore: Springer; 2020, p. 165-220. doi: 10.1007/978-981-15-4132-2_7.
3. Gul H, Arshad MY, Tahir MW. Production of H_2 via sorption enhanced auto-thermal reforming for small scale applications—a process modeling and machine learning study. *Int J Hydrogen Energy*. 2023; 48: 12622-12635. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.217.
4. Liu Y, Wang R, Russell CK, Jia P, Yao Y, Huang W, et al. Mechanisms for direct methane conversion to oxygenates at low temperature. *Coord Chem Rev*. 2022; 470: 214691. doi: 10.1016/j.ccr.2022.214691.
5. Bradford MCJ, Vannice MA. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. *Appl Catal A Gen*. 1996; 142: 97-122. doi: 10.1016/0926-860X(96)00066-X.
6. Babankova LG, Anohin VN, Babankov VP. Kinetika konversii metana s vodyanym parom pod davleniem [Kinetics of methane conversion with water vapor under pressure]. *Kataliticheskaya Konversiya Uglevodorodov*. 1979; (6): 3-5. (in Russian).
7. Hacırlıoğlu P, Gu Y, Oyama ST. Studies of the methane steam reforming reaction at high pressure in a ceramic membrane reactor. *J Nat Gas Chem*. 2006; 15: 73-81. doi: 10.1016/S1003-9953(06)60011-X.
8. Ashok J, Wai MH, Kawi S. Nickel-based catalysts for high-temperature water gas shift reaction-methane suppression. *ChemCatChem*. 2018; 10: 3927-3942. doi: 10.1002/cctc.201800031.
9. Thomas JM, Thomas WJ. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, 2nd edition. John Wiley & Sons; 2015. 768 p.
10. Hwang S, Lee J, Hong UG, Jung JC, Koh DJ, Lim H, et al. Hydrogenation of carbon monoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M = Fe, Ni, Co, Ce, and La) xerogel catalysts. *J Ind Eng Chem*. 2012; 18: 243-248. doi: 10.1016/j.jiec.2011.11.026.
11. Chen K, Zhao Y, Zhang W, Feng D, Sun S. The intrinsic kinetics of methane steam reforming over a nickel-based catalyst in a micro fluidized bed reaction system. *Int J Hydrogen Energy*. 2019; 45: 1615-1628. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.080.
12. Rakhi, Shrestha KP, Gunther V, Mauss F. Kinetically consistent detailed surface reaction mechanism for steam reforming of methane over nickel catalyst. *React Kinet Mech Cat*. 2022; 135: 3059-3083. doi: 10.1007/s11144-022-02314-7.