

УДК 547.211:542.943

К.М. Сухий, О.М. Гришин, О.Г. Величко, А.А. Надточій, В.Ю. Камкін

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЗОКИСНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна

Виконано фізико-хімічний аналіз процесу конверсії метану за участю кисню. Отримано дані про рівноважний склад газової фази, що утворюється, при різних температурах і складі вихідної газової фази. Отримано графічні залежності впливу температури, частки кисню та співвідношення метану та окислювача на величину ($P_{H_2} + P_{CO}$). Показано вплив частки окислювача та співвідношення його компонентів на важливі параметри процесу конверсії. Виконано розрахунок рівноважного складу конвертованої газової фази для різних співвідношень метан-окислювач, а також різних співвідношень компонентів окисної газової фази. Показано вплив зазначених співвідношень, частки кисню, температури на відновлювальний потенціал газової фази. Виконано розрахунок теплових ефектів реакцій конверсії CH_4 . Встановлено основні закономірності змін енергетичних характеристик, що мають місце при конверсії CH_4 , залежно від вихідних умов при 1100 К для різних відношень H_2O/CH_4 , O_2/CH_4 та H_2/CH_4 у вихідній газовій суміші.

Ключові слова: газокиснева конверсія метану, відновлювальний потенціал, свіжо-відновлене залізо, термохімічний розрахунок, риформінг метану.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-160-3-56-64

Вступ

В даний час природний газ (ПГ), у складі якого понад 85% становить метан, широко використовується у металургійному виробництві в якості енергетичного та технологічного газу. Використання метану в технологічних процесах відбувається у «сирому» вигляді, або через попередню його конверсію. Для конверсії метану використовуються спеціальні установки – реформери, у яких CH_4 на поверхні каталізатора за певної температури піддається окислювальній конверсії за участю CO_2 або технологічного газу. Така схема реалізується в процесі Midrex і вимагає підтримки на постійному рівні температурного і газового режимів. Отримувана при цьому газова фаза, що має склад приблизно 75% H_2 і 25% CO та температуру 1123 К, подається в шахтну піч, в якості відновника та теплоносія. Однією з важливих вимог до конвертованого газу є допустима кількість залишкового метану, яка для різних про-

цесів коливається від 0,3 до 3 об.% [1]. Доцільність дослідження термодинамічних закономірностей конверсії ПГ за спільної участі кисню, водяної пари та вуглекислого газу визначаються необхідністю подальшого вдосконалення технології металізації окатишів у шахтній печі.

Результати та обговорення

Конверсія метану може відбуватись на поверхні (каталітична конверсія), а також за високих температур (~1573 К) в об'ємі газової фази (некаталітична конверсія). Водночас за даними деяких публікацій [2,3] конверсія метану може відбуватись на різних поверхнях за відносно низьких температур 923–1023 К. У процесі конверсії використовується вуглекислий газ, водяна пара і кисень, окремо, або суміші – комплексний окиснювач. Становить практичний інтерес організація конверсії ПГ на поверхні відновленого заліза, безпосередньо у відновлювальному агрегаті, забезпечуючи при цьому високий відновлюваль-

© К.М. Сухий, О.М. Гришин, О.Г. Величко, А.А. Надточій, В.Ю. Камкін, 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/>).

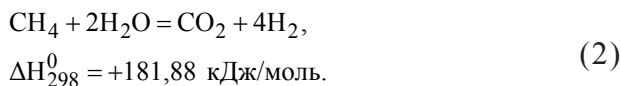
К.М. Sukhyu, O.M. Gryshyn, O.G. Velychko, A.A. Nadtochii, V.Yu. Kamkin

ний потенціал газової фази та тепловий режим. який значною мірою визначається енергетикою простих хімічних реакцій, що мають місце.

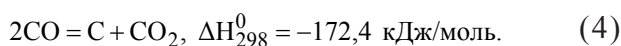
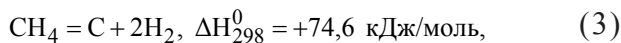
При паровій конверсії метану (SMR – steam methane reforming), окиснення проводять водяною парою при високих температурах за наступною основною реакцією:



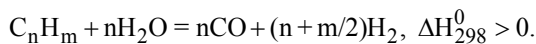
Можлива також реакція конверсії при збільшеній кількості водяної пари:



Збільшення кількості водяної пари, що подається, також підвищує конверсію метану, однак призводить до істотних змін складу конвертованого газу. Бажано подавати якнайменше водяної пари, але це у свою чергу створює ризик відкладення вуглецю на каталізаторі, як наслідок розпаду метану:



Парова конверсія інших вуглеводнів протікає аналогічно. Взаємодія їх з водяною парою може бути у загальному вигляді виражена наступним рівнянням:

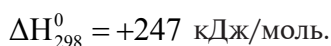


Парова конверсія можлива при температурі вище $\sim 893 \text{ K}$ і має високу ендотермічність. В системі також протікають реакції водяного газу та вуглекислотної конверсії. Остання отримує термодинамічну перевагу при $T=1083 \text{ K}$. Таким чином, газова фаза, що утворюється за участю реакції (1), реакції водяного газу та реакції



містить надмірну кількість CO_2 , що знижує відновний потенціал її. Утворення CO_2 можливе також за реакцією (2).

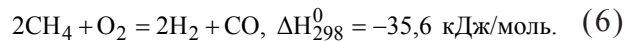
Вуглекислотна конверсія (ВКМ) або сухий риформінг є взаємодією двох парникових газів CO_2 і CH_4 . Сухий риформінг для отримання синтез-газу проводять переважно при співвідношенні $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$. Процес сухого риформінгу може бути наданий реакцією (5), для якої



З підвищенням температури вихід H_2 і CO

реакції ВКМ зростає, досягаючи межі поблизу 1173 K (рис. 1).

Витрати теплоти на парову та вуглекислотну конверсію мають бути компенсовані екзотермічною реакцією парціального окиснення метану:



В умовах надлишку O_2 розвивається процес згоряння CH_4 з утворенням H_2O та CO_2 з виділенням кількості теплоти, що більш ніж у 20 разів перевищує величину ΔH^0 реакції (6):



Парціальне окиснення метану (ПОМ) можна реалізувати за двома схемами: некаталітичний процес при високих температурах ($1373\text{--}1573 \text{ K}$) або у присутності каталізатора при $1073\text{--}1223 \text{ K}$ [4,5]. Некаталітичне ПОМ також може мати місце у процесах відновлення оксидів за участю метану. У такому разі можна говорити про конверсію метану пов'язаного (решітчастим) киснем.

Перспективним для металургії губчастих лігатур є використання технології автотермічного риформінгу метану (ART), яка широко використовується в хімічній промисловості. В основі цієї технології реалізуються два варіанти конверсії метану: парціальне окиснення та парова конверсія. Поєднання екзотермічної реакції парціального окиснення метану та ендотермічної парової конверсії дозволяє регулювати як теплову сторону процесу, так і склад продуктів [6].

Складом окисної газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) можна регулювати не лише склад конвертованої газової фази, а й температурний режим шахтної печі. У зв'язку з цим має сенс вивчення впливу

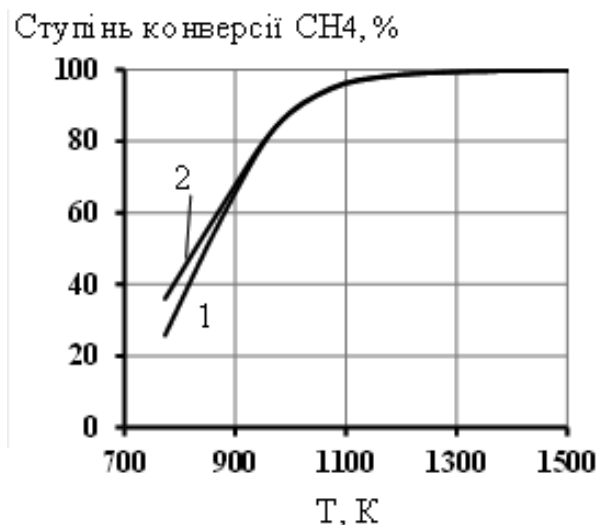


Рис. 1. Температурна залежність ступеня конверсії метану для різних окиснювачів: 1 – CO_2 ; 2 – H_2O

кисню у вихідній газовій суміші на ступінь конверсії CH_4 , склад конвертованого газу і тепловий баланс. У роботі розглянуті вихідні склади газової фази з широким спектром мольних відносин $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ та $\text{O}_2:\text{CH}_4$. Це дозволяє оцінити якісні та кількісні зміни у рівноважній системі як при частковій заміні водяної пари киснем, так і при введенні у вихідну парогазову суміш додаткових обсягів кисню.

Для аналізу використано результати [7], що базуються на спільному рішенні рівнянь матеріального балансу з рівняннями констант рівноваги реакцій, що визначаються [8]. У таблицях 1 та 2 наведено склади рівноважних продуктів парової та парокисневої конверсії CH_4 при різних температурах і тисках. При порівнянні результатів слід враховувати, що 0,6 молей кисню еквівалентні 1,2 молей H_2O . Якісні закономірності процесу за участю лише водяної пари зберігаються і в присутності кисню. Так підвищення температури супроводжується зростанням ступеня конверсії метану (α).

При високих температурах, нормальному тиску та значному надлишку водяної пари залишковий вміст CH_4 у продуктах парової конверсії незначний, що забезпечує значення α , близькі до 100%.

При цьому збільшується вміст відновлюваль-

них компонентів ($\text{CO}+\text{H}_2$). Зміна співвідношення H_2/CO у продуктах конверсії з температурою визначається особливостями рівноваги реакції водного газу, яке з підйомом температури зміщується у бік більшого виходу CO . Вище 1000 К значення α близькі до 100%, тому що у рівноважній газовій фазі присутні лише сліди CH_4 . Підвищення об'ємного вмісту водяної пари в дутті в присутності кисню у всіх випадках призводить до збільшення ступеня перетворення метану. При цьому зростає кількість окисних компонентів $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ у продуктах конверсії. Як випливає з табл. 1–3, у присутності кисню чітко спостерігається тенденція зростання рівня конверсії CH_4 .

Однак залежно від умов організації процесу, ця тенденція реалізується більшою чи меншою мірою. Ефективність часткової заміни водяної пари киснем у загальному випадку визначається повнотою перетворення CH_4 в заданих умовах за суто парової конверсії. Цілком закономірно, що в цих умовах вплив кисню на величину α практично відсутній.

Заміна частини водяної пари еквівалентною кількістю кисню супроводжувалася загальною для всіх вивчених режимів тенденцією кількісних змін складів продуктів конверсії. Це знайшло відображення у помітному зменшенні кількості відновлювальних компонентів H_2 та CO та зростанні

Таблиця 1

Рівноважний склад продуктів парової конверсії метану

Температура, К	Ступінь конверсії CH_4 , α , %	Склад продуктів конверсії, %				
		CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:0,8$						
700	78,85	1,68	19,07	63,93	11,75	3,57
900	89,16	0,03	23,44	70,41	6,02	0,10
1100	89,40	0	23,53	70,58	5,98	0
1300	89,41	0	23,53	70,59	5,88	0
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:1$						
700	84,06	2,46	18,55	65,51	7,97	5,51
900	98,1	0,19	24,33	73,77	0,95	0,76
1100	99,66	0,02	24,89	74,76	0,17	0,15
1300	99,90	0	24,97	74,93	0,05	0,04
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2$						
700	95,02	5,63	13,38	62,64	1,66	16,69
900	99,94	3,36	16,63	63,33	0,02	16,66
1100	100	2,37	17,63	62,37	0	17,63
1300	100	1,81	18,19	61,81	0	18,19
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:4$						
700	99	7,5	6,64	49,94	0,2	35,72
900	100	5,35	8,94	48,20	0	37,52
1100	100	4,03	10,26	46,89	0	38,83
1300	100	3,22	11,07	46,07	0	39,64

виходу двоокису вуглецю та парів води.

Цілком закономірно, що тенденції зростання ступеня конверсії ПГ і зниження відношення $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$ в присутності кисню повинні зберегтися і посилюватися і в тому випадку, якщо кисень вводить до складу окиснювачів на додаток до водяних парів, що подаються у дуття, тобто при збереженні постійного співвідношення H_2O/CH_4 (табл. 1–3, наприклад, суміші $CH_4:H_2O=1:2$ і $CH_4:H_2O:O_2=1:2:0,6$).

Дані табл. 4 і рис. 2 дають можливість оцінити кількісні зміни у складі продуктів конверсії при збільшенні вмісту кисню у вихідному газі від 0,25 до 0,75 (при постійному відношенні $CH_4/(H_2O+O_2)$ на ділянці температур, що становлять технологічний інтерес (900–1300 К).

Зі зростанням відношення O_2/CH_4 сумарний вміст CO_2+H_2O у конвертованому газі піднімається за рахунок збільшення H_2O і CO_2 . Так, відповідно до раніше отриманих закономірностями, зміна вміст кисню, у зазначеному температурно-

му діапазоні, мало впливає на ступінь перетворення метану, тобто конверсія CH_4 протікає практично повністю ($\alpha > 99\%$).

У розглянутих умовах, тобто при надлишку окиснювача, можна вважати, що кисень витрачається на згоряння H_2 (CO) до H_2O (CO_2) що слугує джерелом теплоти. Ці висновки залишаються справедливими і за умови організації процесу конверсії за участю CO_2 .

Отже, раніше було показано [9], що за відсутності кисню, заміна частини водяної пари рівним об'ємом CO_2 не впливає на ступінь конверсії CH_4 та його вміст у рівноважній суміші. Змінюється лише співвідношення $(CO+CO_2)$ та (H_2+H_2O) у конвертованому газі, склад якого визначається рівновагою реакції водяного газу. Як впливає з табл. 5, у присутності кисню ці закономірності зберігаються. Зіставлення даних табл. 2 і 5 показує, що при введенні CO_2 у вихідну суміш зростає кількість вуглецевмісних газів у продуктах конверсії ($CO+CO_2$) і зменшується

Таблиця 2

Рівноважний склад продуктів паровуглекислотної конверсії метану

Температура, К	Ступінь конверсії CH_4 , α , %	Склад продуктів конверсії, %				
		CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$CH_4:H_2O:O_2=1:1:0,6$						
700	97,79	9,66	14,91	52,87	0,85	21,7
900	99,97	6,49	18,50	51,48	0,01	23,52
1100	100	4,83	20,17	49,85	0	25,17
1300	100	3,83	21,17	48,83	0	26,17
$CH_4:H_2O:O_2=1:2:0,6$						
700	99,17	10,65	9,21	46,14	0,23	33,77
900	100	7,77	12,22	43,77	0	36,23
1100	100	6,01	13,99	42,01	0	37,99
1300	100	4,89	15,11	41,39	0	39,11
$CH_4:H_2O:O_2=1:3:0,6$						
700	99,63	10,44	6,18	40,25	0,08	43,06
900	100	7,98	8,69	37,95	0	45,36
1100	100	6,34	10,33	36,34	0	46,99
1300	100	5,26	11,41	35,26	0	48,08

Таблиця 3

Рівноважний ступінь перетворення при паровій і парокисневій конверсії метану

Температура, К	Ступінь конверсії CH_4 , %		Коефіцієнт збільшення α при O_2	Ступінь конверсії CH_4 , %		Коефіцієнт збільшення α при O_2
	$CH_4:H_2O=1:2$	$CH_4:H_2O:O_2=1:1:0,6$		$CH_4:H_2O=1:4$	$CH_4:H_2O:O_2=1:3:0,6$	
700	95,02	97,79	1,03	99	99,63	1,006
900	99,94	99,97	1,0003	100	100	1,0
1100	100	100	1,0	100	100	1,0
1300	100	100	1,0	100	100	1,0

вміст компонентів, що містять водень (H_2+H_2O). При цьому кількість відновлювальних компонентів (H_2+CO) не змінюється в результаті зростання вмісту CO та зменшення вмісту H_2 .

Закономірності паровуглекислотно-кисневої конверсії CH_4 становлять безпосередній практичний інтерес стосовно умов шахтної печі Midrex-процесу, де в якості окислювача є колошниковий газ, що містить CO_2 і H_2O .

Стосовно реальних умов металізації окатишів,

розглянуті закономірності повинні бути скориговані з урахуванням вмісту у вихідній газовій суміші відновлювальних газів та співвідношення окисних компонентів і ПГ.

У табл. 6 наведені рівноважні склади вихідних газових сумішей $CH_4+nH_2+4H_2O+0,6O_2$, де $n=0, 1, 2, 3, 4$ та продуктів конверсії метану.

З даних розрахунку слідує, що при 1100 К вміст у продуктах конверсії CH_4 залишається мізерно малим (соті частки відсотка) навіть за вве-

Таблиця 4

Рівноважний склад продуктів парокисневої конверсії метану (тиск 98 кПа)

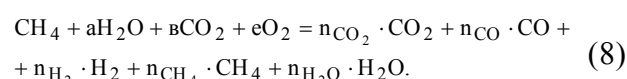
Склад вихідної суміші, моль	Температура, °C	Кисень у суміші (H_2O+O_2), моль	Склад продуктів конверсії, %				
			CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$CH_4:(H_2O+O_2)=1:0,8$	900	0,25	0,44	27,52	70,10	0,48	1,46
		0,5	2,34	27,94	62,81	0,07	6,84
		0,75	5,09	27,69	54,92	0,025	12,98
	1100	0,25	0,22	27,93	70,61	0,02	1,20
		0,5	1,63	28,67	62,23	0,002	7,46
		0,75	3,73	29,06	52,91	0,0007	14,3
	1300	0,25	0,17	27,97	70,605	0,0016	1,24
		0,5	1,24	29,06	61,85	0,0001	7,84
		0,75	2,92	29,86	52,105	$5,73 \cdot 10^{-5}$	15,11
$CH_4:(H_2O+O_2)=1:1$	900	0,25	1,50	25,11	67,99	0,11	5,29
		0,5	3,46	25,09	60,53	0,04	10,87
		0,75	6,14	24,62	52,26	0,015	16,96
	1100	0,25	1,02	25,65	67,68	0,0035	5,63
		0,5	2,46	26,11	59,60	0,0012	11,83
		0,75	4,55	26,22	50,70	0,00046	18,53
	1300	0,25	0,76	25,9	67,43	0,00027	5,90
		0,5	1,89	26,68	59,04	0,0001	12,39
		0,75	3,59	27,17	49,75	$3,52 \cdot 10^{-5}$	19,48
$CH_4:(H_2O+O_2)=1:2$	900	0,25	4,72	16,32	57,34	0,01	21,61
		0,5	6,42	15,8	49,94	0,0057	26,92
		0,75	8,56	14,97	43,84	0,0028	32,62
	1100	0,25	3,42	17,63	56,05	0,0003	22,9
		0,5	4,79	17,43	49,24	0,00018	28,54
		0,75	6,62	16,91	41,91	$9,07 \cdot 10^{-5}$	34,56
	1300	0,25	2,66	18,39	55,29	$2,69 \cdot 10^{-5}$	23,65
		0,5	3,81	18,41	48,25	$1,44 \cdot 10^{-5}$	29,53
		0,75	5,39	18,14	40,68	$7,0 \cdot 10^{-6}$	35,78
$CH_4:(H_2O+O_2)=1:4$	900	0,25	6,31	8,505	43,34	0,0012	41,84
		0,5	7,43	7,96	38,19	0,0007	46,42
		0,75	8,74	7,26	32,74	0,0003	51,26
	1100	0,25	4,87	9,94	41,91	$4,26 \cdot 10^{-5}$	43,27
		0,5	5,89	9,49	36,66	$2,46 \cdot 10^{-5}$	47,95
		0,75	7,14	8,86	31,14	$1,27 \cdot 10^{-5}$	52,86
	1300	0,25	3,96	10,86	41,0	$3,47 \cdot 10^{-6}$	44,19
		0,5	4,88	10,51	35,64	$1,99 \cdot 10^{-6}$	48,97
		0,75	6,04	9,96	30,04	$1,03 \cdot 10^{-6}$	53,96

дення у вихідну суміш до 4 молекул H_2 на кожен молекулу CH_4 . Водночас закономірно збільшується вміст H_2 у продуктах (більш, ніж 20%) і зменшується більш, ніж на 10%, кількість (H_2O+CO_2). Вміст CO фактично залишається постійним. Зазначені співвідношення зберігаються і при більш високих температурах, що свідчить про значне зростання відновного потенціалу рівноважної газової суміші при конверсії природного газу в присутності H_2 .

Отримані результати дозволяють зробити висновок щодо термодинамічної можливості досягнення практично повної конверсії природного газу в умовах шахтної печі з використанням в якості окиснювача колошникового газу з додавкою кисню. Присутність водню у вихідній суміші, практично не погіршуючи умов конверсії, забезпечує склад газової фази, що має відновлювальний потенціал за відношенням до оксидів заліза. Термодинамічні розрахунки, що засновані на використанні рівнянь матеріального балансу, дають характеристики складів продуктів конверсії CH_4 різними окиснювачами, але не враховують

тепловій стороні процесу.

У реальних умовах шахтної печі вибір оптимальних витрат кисню визначається великою мірою енергетикою найпростіших реакцій конверсії метану (1, 2, 5–7), оскільки на повноту перетворення CH_4 кисень практично не впливає. З цієї точки зору, доцільно оцінювати величину теплових ефектів процесів конверсії CH_4 для деяких вихідних газових сумішей, рівновага яких розглянута вище. У загальному вигляді процес перетворення 1 молю метану за участю різних окиснювачів і в присутності водню у вихідній газовій суміші може бути описаний загальним рівнянням:



Чисельні значення мольних коефіцієнтів продуктів реакції у правій частині рівняння (8) можуть бути розраховані для кожного конкретного випадку, виходячи з даних термодинамічних розрахунків рівноважних складів, наведених вище.

Таблиця 5

Рівноважний склад продуктів парокиснево-вуглекислотної конверсії метану

Температура, К	Ступінь конверсії, α , %	Склад продуктів конверсії, %				
		CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$CH_4:H_2O:CO_2:O_2=1:0,7:0,3:0,6$						
900	99,97	8,56	23,93	46,05	0,01	21,45
1100	99,99	6,55	25,95	44,05	0,00024	23,45
1300	100	5,30	27,2	42,8	$1,77 \cdot 10^{-5}$	24,70

Таблиця 6

Рівноважний склад продуктів парокислотної конверсії метану у присутності водню (тиск 98 кПа)

Склад вихідної суміші	Т, К	Склад продуктів конверсії, %				
		CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
$CH_4:H_2O:O_2=1:4:0,6$	900	7,78	6,50	33,50	0,00034	52,22
	1100	6,33	7,96	32,04	$1,23 \cdot 10^{-5}$	53,67
	1300	5,33	8,96	31,04	$1,0 \cdot 10^{-6}$	54,67
$CH_4:H_2:H_2O:O_2=1:1:4:0,6$	900	5,84	6,66	40,84	0,0007	46,66
	1100	4,56	7,94	39,56	$2,58 \cdot 10^{-5}$	47,94
	1300	3,73	8,77	38,73	$2,14 \cdot 10^{-6}$	48,77
$CH_4:H_2:H_2O:O_2=1:2:4:0,6$	900	4,54	6,57	46,76	0,0012	42,12
	1100	3,44	7,67	45,67	$4,25 \cdot 10^{-5}$	43,22
	1300	2,76	8,35	44,98	$3,54 \cdot 10^{-6}$	43,91
$CH_4:H_2:H_2O:O_2=1:3:4:0,6$	900	3,63	6,36	51,63	0,0017	38,37
	1100	2,69	7,31	50,69	$6,1 \cdot 10^{-5}$	39,31
	1300	2,12	7,88	50,12	$5,1 \cdot 10^{-6}$	39,88
$CH_4:H_2:H_2O:O_2=1:4:4:0,6$	900	2,97	6,12	55,69	0,0022	35,21
	1100	2,16	6,93	54,89	$8,01 \cdot 10^{-5}$	36,02
	1300	1,68	7,41	54,41	$6,7 \cdot 10^{-6}$	36,50

Із закону Дальтона випливає:

$$n_i = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot \%i}{100}, \quad (9)$$

де $\% i$ – об'ємний відсоток i -го компоненту, $\sum n_i = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}$ – загальна кількість молей.

Приймаючи при температурах, що становлять практичний інтерес (вище 1000 К), концентрацію CH_4 у продуктах конверсії, що дорівнює нулю ($n_{\text{CH}_4} = 0$) на підставі рівнянь матеріального балансу маємо:

$$1 + v = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}; \quad 2 + a + d = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (10)$$

Звідси отримуємо:

$$\sum n_i = 3 + a + v + d;$$

Результати розрахунків значень n_i для різних складів окиснювачів і величин теплових ефектів відповідних реакцій конверсії надані у табл. 7 ($T=1100$ К). У табл. 7 наведені термодинамічні характеристики реакцій (1) та (6), відне-

сені до стехіометричної кількості H_2O та O_2 (рядок 1 та 2). Це дозволяє виконати порівняльний аналіз теплових умов процесу конверсії при надлишку окиснювачів з варіацією кількості O_2 , що вводиться. З даних табл. 7 випливає, що при заміні половини об'єму водяної пари еквівалентною кількістю кисню в сумішах стехіометричного складу (рядок 3) ендотермічність процесу конверсії CH_4 , а отже, і його енергоємність зменшується майже у 3 рази. Додавка ж у стехіометричну суміш (із співвідношенням $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$) 0,6 об'єму кисню (рядок 4) приводить до виділення значної кількості теплоти, яка в 2,5 рази перевищує тепловий ефект реакції конверсії CH_4 чистим киснем (рядок 2). Це пов'язано з розвитком в умовах надлишку окиснювачів реакцій горіння CH_4 до H_2O та CO_2 (7), що протікають з виділенням великої кількості теплоти.

Збільшення надлишку окиснювачів за рахунок зростання вмісту H_2O в вихідній суміші призводить до подальшого зростання абсолютної величини ΔH^0 (табл. 7, рядки 5 і 7). Для порівняння в табл. 7 наведено значення теплового ефекту реакції парової конверсії CH_4 за відсутності кисню при надлишку водяної пари (рядок 6). В цьому випадку процес перебігає з поглинанням теплоти, хоча ендотермічність (рядок 6) дещо

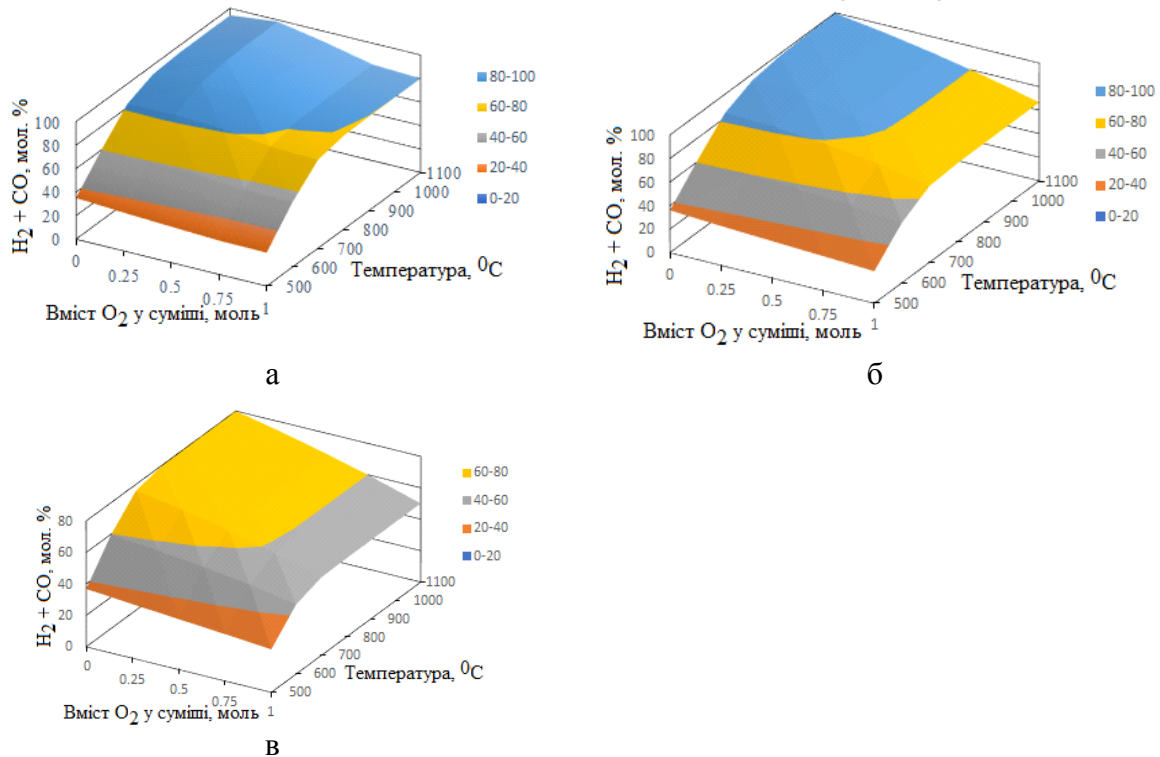


Рис. 2. Залежність рівноважного вмісту ($\text{CO}+\text{H}_2$) від температури та вмісту кисню у газовій суміші при різному співвідношенні: $\text{CH}_4:(\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2)$: а – 1:0,8; б – 1:1; в – 1:2

Таблиця 7

Термохімічні характеристики процесів конверсії метану при 1100 К для різних складів окиснювачів

№ з/п	Склад вихідної суміші $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{H}_2$	Рівняння реакції	ΔH^0 , кДж/моль
1	1:1:0:0	$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}+3\text{H}_2$	+225,7
2	1:0:0,5:0	$\text{CH}_4+0,5\text{O}_2=\text{CO}+2\text{H}_2$	-24,0
3	1:0,5:0,25:0	$\text{CH}_4+0,5\text{H}_2\text{O}+0,25\text{O}_2=\text{CO}+2,5\text{H}_2$	+100,84
4	1:1:0,6:0	$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+0,6\text{O}_2=0,29\text{CO}_2+0,71\text{CO}+2,09\text{H}_2+0,91\text{H}_2\text{O}$	-83,02
5	1:2:0,6:0	$\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}+0,6\text{O}_2=0,43\text{CO}_2+0,57\text{CO}+2,23\text{H}_2+1,77\text{H}_2\text{O}$	-87,40
6	1:2:0:0	$\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}=0,20\text{CO}_2+0,80\text{CO}+3,2\text{H}_2+0,8\text{H}_2\text{O}$	+219,42
7	1:4:0,6:0	$\text{CH}_4+4\text{H}_2\text{O}+0,6\text{O}_2=0,60\text{CO}_2+0,40\text{CO}+2,40\text{H}_2+3,60\text{H}_2\text{O}$	-92,72
8	1:4:0,7:0	$\text{CH}_4+4\text{H}_2\text{O}+0,7\text{O}_2=0,625\text{CO}_2+0,375\text{CO}+2,225\text{H}_2+3,775\text{H}_2\text{O}$	-143,44
9	1:4:0,6:1	$\text{CH}_4+4\text{H}_2\text{O}+0,6\text{O}_2=0,52\text{CO}_2+0,48\text{CO}+2,32\text{H}_2+3,68\text{H}_2\text{O}$	-90,22
10	1:4:0,6:4	$\text{CH}_4+4\text{H}_2\text{O}+0,6\text{O}_2+4\text{H}_2=0,38\text{CO}_2+0,62\text{CO}+6,18\text{H}_2+3,82\text{H}_2\text{O}$	-85,83

нижча, ніж реакції (рядок 1) за рахунок зміни рівноважного складу газу.

У разі, якщо при сталості відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ зростання надлишку окиснювача досягається тільки в результаті збільшення кількості кисню, що вводиться всього на 0,1 мольного об'єму (від 0,6 до 0,7) (табл. 7, рядки 7 і 8), спостерігається зростання кількості теплоти, що виділяється, більш в 1,5 рази (від 92,72 до 143,44 кДж/моль). Присутність водню у вихідній газовій суміші дещо знижує абсолютне значення ΔH^0 . Зі збільшенням кількості введеного H_2 екзотермічність процесу незначно зменшується (табл. 7, рядки 9 і 10), що пов'язано зі зміною вмісту ($\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$) та ($\text{CO}+\text{CO}_2$) у продуктах конверсії.

Таким чином, виконані термохімічні розрахунки дозволили виявити основні закономірності змін енергетичних характеристик, що мають місце при конверсії CH_4 , залежно від вихідних умов. Результати показали, що при організації процесу перетворення ПГ у шахтній печі за умов надлишку окиснювачів стосовно CH_4 , навіть частко-

ва заміна водяної пари (або CO_2) киснем дозволить значно поліпшити тепловий баланс роботи печі. Це дозволяє регулювати температурний режим процесу конверсії.

Висновки

1. Вивчено вплив кисню на рівноважний склад продуктів конверсії метану за участю водяної пари та CO_2 у температурному діапазоні 800–1200 К. Виконано термодинамічний аналіз конверсії метану у складі сумішей ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$), ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{O}_2$) на відновленому залізі. Отримано дані про склад рівноважної газової фази в умовах варіювання складу вихідної суміші.

2. Встановлено, що присутність O_2 у кількості приблизно 3% за обсягом покращує тепловий баланс процесу, дозволяє підвищити досягнутий ступінь конверсії та відновлювальний потенціал газоподібних продуктів, «переробити» (без зниження а) у 1,5–2 рази більшу кількість ПГ за рахунок збільшення частки останнього в конвертованій суміші або підвищення її витрати.

3. Виконано розрахунок теплових ефектів реакцій конверсії CH_4 при 1100 К для різних відносин $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, O_2/CH_4 та H_2/CH_4 у вихідній газовій суміші. Встановлено, що в умовах надлишку окиснювачів додаткове введення кисню (до 5–7%) дозволяє повністю компенсувати енергетичні витрати на проведення ендотермічних реакцій парової та вуглекислотної конверсії ПГ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Chen W.-H., Lin B.-J. Hydrogen and synthesis gas production from activated carbon and steam via reusing carbon dioxide // *Appl. Energy*. – 2013. – Vol.101. – P.551-559.

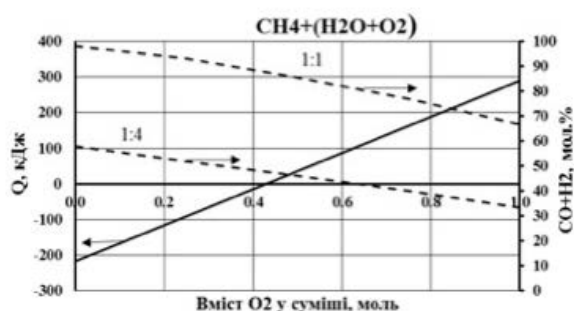


Рис. 3. Вплив вмісту кисню у складі окислювача на екзотермічність конверсії (суцільна лінія) та суму газів H_2+CO (пунктирна): 1:1, 1:4 співвідношення $\text{CH}_4:(\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2)$

2. Lv Z., Dang J. Mathematical modeling of the reaction of metal oxides with methane // *RSC Adv.* – 2020. – Vol.10. – P.11233-11243.

3. *Thermal decomposition of methane in capillary tubes of different materials: corundum, titanium, nickel, and stainless steel* / Vlaskin M.S., Grigorenko A.V., Dudoladov A.O., Galtsov-Tsientsiala M.S., Kumar V., Valyano G.E. // *Appl. Sci.* – 2023. – Vol.13. – Art. No. 12663.

4. *Complete oxidation of lean methane over metal oxide supported Pd catalysts: current advancement and future perspectives* / Wang X., Liu Y., Ge W., Xu Y., Jia H., Li Q. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2023. – Vol.11. – Art. No. 110712.

5. *Methane oxyforming for synthesis gas production* / York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H., Claridge J.B. // *Catal. Rev.* – 2007. – Vol.49. – No. 4. – P.511-560.

6. *Ghoneim S.A., El-Salamony R.A., El-Temtamy S.A. Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas* // *World J. Eng. Technol.* – 2016. – Vol.4. – P.116-139.

7. *El Moneim N.A., Ismail I., Nasser M.M. Simulation of ammonia production from synthesis gas* // *Proc. 9th ICEE Conf.* – 2018. – Vol.9. – No. 6. – P.85-95.

8. *Бондаренко В.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах.* – К.: Наукова думка, 1980. – 385 с.

9. *Carbon nanomaterial formation on fresh-reduced iron by converted natural gas* / Nebesnyi A., Kotov V., Sviatenko A., Filonenko D., Khovavko A., Bondarenko B. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol.12. – No. 1. – Art. No. 107.

Надійшла до редакції 27.01.2025

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE

K.M. Sukhyy, O.M. Gryshyn, O.G. Velychko, A.A. Nadtochii, V.Yu. Kamkin*

Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: hryshyn@i.ua

This study presents a physicochemical analysis of methane conversion in the presence of oxygen. Equilibrium compositions of the resulting gas phase were calculated at various temperatures and initial gas-phase conditions. Graphs illustrating the influence of temperature, oxygen content, and methane-to-oxidant ratio on the sum of partial pressures ($P_{H_2} + P_{CO}$) were plotted. The effect of oxidant proportion and component ratios on key parameters of the conversion process was analyzed. Equilibrium gas-phase compositions were calculated for various methane-to-oxidant and oxidant-component ratios. The effect of these parameters on the reducing potential of the gas phase was also evaluated. The thermal effects of the CH_4 conversion reactions were determined. Key regularities in the changes of energy characteristics during CH_4 conversion were established. The analysis was carried out at 1100 K for various H_2O/CH_4 , O_2/CH_4 , and H_2/CH_4 ratios in the initial gas mixture.

Keywords: methane oxidative conversion; reducing potential; freshly reduced iron; thermochemical calculation; methane reforming.

REFERENCES

1. Chen WH, Lin BJ. Hydrogen and synthesis gas production from activated carbon and steam via reusing carbon dioxide. *Appl Energy.* 2013; 101: 551-559. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.06.030.

2. Lv Z, Dang J. Mathematical modeling of the reaction of metal oxides with methane. *RSC Adv.* 2020; 10: 11233-11243. doi: 10.1039/C9RA09418K.

3. Vlaskin MS, Grigorenko AV, Dudoladov AO, Galtsov-Tsientsiala MS, Kumar V, Valyano GE. Thermal decomposition of methane in capillary tubes of different materials: corundum, titanium, nickel, and stainless steel. *Appl Sci.* 2023; 13: 12663. doi: 10.3390/app132312663.

4. Wang X, Liu Y, Ge W, Xu Y, Jia H, Li Q. Complete oxidation of lean methane over metal oxide supported Pd catalysts: current advancement and future perspectives. *J Environ Chem Eng.* 2023; 11: 110712. doi: 10.1016/j.jece.2023.110712.

5. York APE, Xiao T, Green MLH, Claridge JB. Methane oxyforming for synthesis gas production. *Catal Rev.* 2007; 49(4): 511-560. doi: 10.1080/01614940701583315.

6. Ghoneim SA, El-Salamony RA, El-Temtamy SA. Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas. *World J Eng Technol.* 2016; 4: 116-139. doi: 10.4236/wjet.2016.41011.

7. El Moneim NA, Ismail I, Nasser MM. Simulation of ammonia production from synthesis gas. *Proceeding of the 9th ICEE Conference.* 2018; 9(6): 85-95. doi: 10.21608/iccee.2018.34649.

8. Bondarenko VI. *Vosstanovlenie oksidov metallov v slozhnykh gazovykh sistemakh* [Reduction of metal oxides in complex gas systems]. Kyiv: Naukova Dumka; 1980. 385 p. (*in Russian*).

9. Nebesnyi A, Kotov V, Sviatenko A, Filonenko D, Khovavko A, Bondarenko B. Carbon nanomaterial formation on fresh-reduced iron by converted natural gas. *Nanoscale Res Lett.* 2017; 12(1): 107. doi: 10.1186/s11671-017-1882-6.