

електронних взаємодій адсорбату з поверхнею каталізатора і реагування компонентів конвертованої суміші один з одним у вигляді хімічно активних радикалів і атомів.

Ґрунтуючись на викладене вище, можна уявити подальший розвиток процесу наступним чином:

- дисоціативна адсорбція O_2 на поверхні свіжовідновленого заліза забезпечує появу високоактивних атомів кисню;

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

- екзотермічність такої взаємодії призводить до перегріву каталізатора, сприяє покращенню теплового балансу та прискоренню взаємодії CH_4 з водяним паром та вуглекислим газом.

УДК 547.211:542.943

О. М. Гришин, А. А. Надточій, В. О. Петренко

Український державний університет науки і технологій, Дніпро

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЗОКИСНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Аналіз термодинамічних особливостей конверсії природного газу на поверхні відновленого свіжого заліза свідчить про значні переваги процесу за участю окислювальної газової фази, що містить кисень. Результати дослідження кінетики каталітичного перетворення природного газу за допомогою CO_2 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. При співвідношенні $CO_2/CH_4 \leq 0,5$ в газоподібних продуктах $P_{H_2} > P_{CO}$. Це свідчить про течію, поряд із зазначеною реакцією, реакцію розпаду метану. Швидкість реакцій парової та вуглекислотної конверсії описується одним і тим же рівнянням:

$$v = \frac{k \cdot P_{CH_4}}{1 + a \cdot P_{H_2O}/P_{H_2} + b \cdot P_{CO}} \quad (1)$$

де v - швидкість процесу; P_{CH_4} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO} - парціальний тиск відповідних газів; k – константа швидкості реакції; a , b – постійні при $T = \text{const}$.

Результати досліджень свідчать про те, що при нормальному тиску та температурі 973 К, киснева конверсія протікає в 10 разів швидше реакції парової та вуглекислотної конверсії. При загальній тривалості перебування газів у конверторі 0,4-0,5 с для повного зв'язування O_2 досить близько 0,05 с. Таким чином, літературні відомості дозволяють припустити значний вплив добавок O_2 в конвертовану суміш на швидкість каталітичного перетворення природного газу.

Склад газової фази, що направляється на конверсію, змінювався в межах: 12 – 18% природного газу; 6 – 8% (H_2O+CO_2); 0 – 3% кисню. Водень, який забезпечував підтримку відновлювального потенціалу на рівні складу колошникового газу шахтної печі, вводили у кількості 70-85%. За його рахунок варіювали сумарну концентрацію природного газу та окислювачів у газовому потоці. Паровуглекислотну конверсію природного газу вивчали при 1033 і 1173 К на свіжовідновлених зернах окатишу ($T_{мет.} = 1033$ К) фракції 0,5-2 мм. Маса залізного каталізатора становила 2,88 г, об'ємна витрата газів - $12 \cdot 10^{-3}$ $м^3/год$. Перетворенню піддавалися суміші стехіометричного складу, а також суміші з півторакратним надлишком (H_2O+CO_2) або природного газу: співвідношення H_2O/CO_2 варіювали. Результати досліджень свідчать, що ступінь конверсії знижувалася внаслідок надлишку понад стехіометрію природного газу. Слід також відзначити, що варіювання співвідношення H_2O/CO_2 у сумішах стехіометричного складу не позначається на величини α і η . Введення в систему кисню форсує процес і суміші зі стехіометричним співвідношенням природного газу і O_2 зростає α і η . Створення надлишку окислювача за допомогою кисню, проти надлишком H_2O і CO_2 , надає позитивний вплив за нормальної температури 1033К. Кисень прискорює конверсію природного газу, будучи у складі суміші з іншими окислювачами. Конверсія значною мірою залежить від часу контакту газової суміші з каталізатором (τ). Проведена серія експериментів, в яких повноту конверсії природного газу визначали в залежності від тривалості контакту суміші, що перетворюється, зі свіжовідновленим залізом. Отримані дані свідчать, що збільшення $m_{кат}$ і зниження W (у випробуваних межах) збільшує значення α і η . Збільшення τ вдвічі за рахунок висоти шару свіжовідновленого заліза забезпечувало зростання в 1,2-1,25 рази, а за рахунок зниження швидкості газового потоку в $\sim 1,13$ рази.

Вивчено вплив температурного режиму отримання залізного каталізатора та газокисневої конверсії на ньому природного газу. У разі зростання $T_{мет.}$ та зниження $T_{кон.}$ збільшуються показники конверсії – α , η . Одночасне підвищення $T_{мет.}$ та $T_{кон.}$ позитивно позначається на перетворенні природного газу. Підйом $T_{мет.}$ призводить до дезактивації

поверхні та її зменшення. Присутність кисню забезпечувало високі показники конверсії та зниження температури конверсії.

Висока ефективність використання O_2 у процесі гетерогенно-каталітичного перетворення природного газу, в основному пов'язана з прискоренням адсорбційно-хімічної ланки. Каталітична дія перехідних металів - Ni, Fe та ін. - пов'язана більшою мірою з наявністю незаповненої електронами $3d$ -оболонці. Вільні d -стани зумовлюють одночасну наявність донорних та акцепторних рівнів. Мають місце сприятливі умови для електронних взаємодій адсорбату з поверхнею каталізатора і реагування компонентів конвертованої суміші один з одним у вигляді хімічно активних радикалів і атомів.

Ґрунтуючись на викладене вище, можна уявити подальший розвиток процесу наступним чином:

- дисоціативна адсорбція O_2 на поверхні свіжовідновленого заліза забезпечує появу високоактивних атомів кисню;

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

- екзотермічність такої взаємодії призводить до перегріву каталізатора, сприяє покращенню теплового балансу та прискоренню взаємодії CH_4 з водяним паром та вуглекислим газом.