

- yavleno. 24.04.2003. Publ. 15.09.2006. Bul. 9. (Ukr.)
12. Pat. na vynahid 84484 Ukr., MPK (2006), C 10 M 177/00, 105/00, C 07 C 67/00, C 11C 3/00. Sposib oderzhannya bazovyh dlya qaluzi mastylnyh materialiv biosyntetychnyh olyv. V.V.Kirichenko, V.I.Kirichenko, O.M.Polumbryk. Zayavleno 15.02.2007. Publ. 27.10.2008. Bul. 20. (Ukr.)
13. Pat. na vynahid 96123 Ukr., MPK (2009), C 10 M 177/00, 111/00, 141/00, C 07 C 67/00, 319/00. Sposib oderzhannya bazovyh dlya qaluzi mastylnyh materialiv biosyntetychnyh olyv-prysadok polifunctionalnoyi diyi. V.V.Kirichenko, V.I.Kirichenko, O.M.Polumbryk. Zayavleno 24.12.2008. Publ. 10.08.2010. Bul. 5. (Ukr.)
14. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York, 2005. 680 p.
15. Topliva, smazochnye materialy, tehnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye. Ed. V.M.Shkolinikov. Moscow : Himiya, 1989. 432 p. (Rus.)

Received March 25, 2019

УДК 541.128; 621.78
DOI: 10.33070/etars.4.2019.06

**Небесный А.А., Котов В.Г., канд. техн. наук,
Святенко А.М., канд. техн. наук,
Филоненко Д.С., Ховавко А.И., канд. техн. наук**
Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Десятревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

Оценка возможности повышения качества восстановительного газа двухстадийной конверсией природного газа

Выполнен анализ получения восстановительного газа способом воздушной конверсии природного газа с охлаждением и осушкой полученных продуктов на первой стадии процесса, с их нагревом, обработкой в слое катализатора, закалкой и осушкой на второй стадии. Определено, что температура тепловой обработки газа на второй стадии процесса должна составлять не менее 850–950 °С, что позволяет на порядок повысить соотношение $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2$ в получаемом восстановительном газе. Рассчитаны значения минимальной температуры обработки газа на второй стадии процесса в зависимости от давления в системе. Определен суммарный тепловой эффект протекающих химических реакций в зависимости от температуры термообработки газа при разных его давлениях. Показана возможность компенсации затрат тепла, требующихся для осуществления химических реакций в области температур свыше 850 °С, за счет перегрева газа сверх необходимого уровня перед его поступлением в слой катализатора на второй стадии процесса. *Библ. 20, рис. 3, табл. 1.*

Ключевые слова: конверсия природного газа, восстановительный газ, термодинамическое равновесие, водяные пары, диоксид углерода, очистка.

Производимый в процессе конверсии природного газа технологический газ находит широкое применение во многих отраслях промышленности, в частности, химической [1], металлургической [2]. Как правило, используемый в качестве восстановителя конвертированный природный газ должен содержать минимальное количество окислителей: диоксида углерода и водяного пара. Очистка газа от влаги не представляет особых затруднений. Частичное ее удаление

происходит уже на стадии охлаждения газа после проведения процесса конверсии, глубокую же очистку от влаги можно осуществить посредством адсорбции, пропуская конвертированный газ через какой-либо твердый поглотитель, например, силикагель. Такой способ удаления влаги находит широкое применение при осушке добываемого на газовых промыслах природного газа перед его дальнейшей транспортировкой по газопроводу [3].

Очистить газ от диоксида углерода значительно сложнее. Известно много способов очистки газов от CO_2 [4, 5], но все они требуют существенных капитальных вложений и эксплуатационных затрат. Особенно актуален вопрос очистки от диоксида углерода газов, получаемых наиболее простым в техническом исполнении способом — воздушной автотермической конверсией природного газа, поскольку в этом случае получаемый восстановительный газ имеет повышенное содержание CO_2 . В связи с этим представляет интерес поиск и разработка новых возможностей очистки газов от нежелательных компонентов.

Далее представлена оценка технической возможности повышения качества восстановительного газа, получаемого известным способом воздушной конверсии природного газа [6, 7] на первой стадии процесса, с последующим нагревом первичных продуктов конверсии (после их предварительной глубокой осушки) термообработкой в слое катализатора, закалкой и осушкой — на второй стадии [8].

Блок-схема процесса подготовки восстановительного газа показана на рис.1. Согласно представленной схеме, при автотермическом способе процесса воздушной конверсии природного газа исходные реагенты — воздух и природный газ — подаются в каталитический реактор шахтного типа 1, заполненный никелевым катализатором, где осуществляется первая стадия процесса конверсии углеводородов. Образующиеся первичные продукты конверсии направляются в холодильник 2, далее поступают в сепаратор 3, в котором отделяется капельная

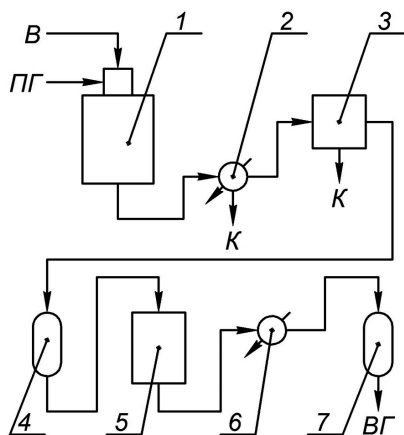


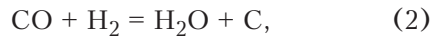
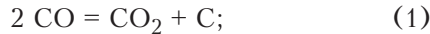
Рис.1. Блок-схема двухстадийной воздушной автотермической конверсии природного газа: 1 — реактор первой стадии процесса конверсии; 2 — холодильник первой стадии; 3 — сепаратор; 4 — адсорбер первой стадии; 5 — реактор второй стадии; 6 — холодильник второй стадии; 7 — адсорбер второй стадии. Поток: В — воздух; ПГ — природный газ; К — конденсат; ВГ — восстановительный газ.

влага и затем, в адсорбер 4, заполненный силикагелем. В результате глубокой осушки силикагелем содержание водяного пара в газе падает ниже 0,02 % [9]. После первой стадии газ направляется в каталитический реактор 5 второй стадии процесса конверсии, в котором он вначале подогревается до заданной температуры, а затем с целью ускорения химических реакций и достижения состояния, близкого к состоянию термодинамического равновесия, поступает в слой катализатора. Можно предположить, что для этой цели вместо никелевого можно использовать более дешевый железный катализатор, так как в присутствии восстановленного железа при температурах свыше 700–800 °С состав газовой фазы приближается к равновесному состоянию, при котором соотношение составляющих ее компонентов (CO , CO_2 , H_2 , H_2O) соответствует константе равновесия реакции водяного газа [10, 11]. Возможным аппаратным решением осуществления такого процесса может являться, например, трубчатый каталитический реактор, в котором ведут эндотермические процессы конверсии углеводородов [12], диссоциации аммиака [13].

Рассмотрим процессы, протекающие на второй стадии процесса получения восстановительного газа, более подробно. Равновесный состав получаемого на выходе из слоя катализатора восстановительного газа в зависимости от температуры его термообработки на второй стадии процесса рассчитывали с использованием компьютерной программы GAS, разработанной в Институте газа НАН Украины [14]. Различие между расчетным равновесным и фактическим составами продуктов конверсии, образующихся в условиях конвертора, незначительно [15]. Предварительные расчеты показали, что остаточное содержание влаги в продуктах конверсии природного газа после их глубокой осушки на силикагеле на первой стадии процесса конверсии практически не оказывает влияния на его равновесный состав, получаемый после термообработки газа на второй стадии. Поэтому в дальнейших расчетах приняты «сухие» продукты воздушной автотермической конверсии природного газа, полученные после первой стадии процесса (коэффициент расхода воздуха $\alpha \approx 0,31$), следующего состава, %, (об.): CO — 15,3; H_2 — 31,4; CO_2 — 2,6; CH_4 — 2,2; N_2 — 48,5, в этом случае соотношение $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2$ в газе равно 18,0 [16].

Как следует из представленных на рис.2 результатов расчета, направление развития химических реакций кардинальным образом зависит от температуры термообработки газа. Если температура термообработки ниже 700–800 °С

(зависит от давления в системе), то качество получаемого восстановительного газа ухудшается, что обусловлено, в первую очередь, протеканием реакций разложения монооксида углерода; в результате его содержание в газе падает, а диоксида углерода возрастает (рис.2, а). Превращение монооксида углерода происходит с образованием свободного углерода по двум итоговым реакциям [17]:



которые протекают с уменьшением объема, в результате коэффициент выхода восстановительного газа k_r с понижением температуры термообработки уменьшается, а количество образую-

щегося углерода растет (рис.3, а). Коэффициент выхода восстановительного газа на второй стадии процесса конверсии рассчитывали по выражению:

$$k_r = V_1/V_2, \quad (3)$$

где V_1 — количество газа, поступающего на вторую стадию; V_2 — количество отходящего газа.

Одновременно с реакциями разложения монооксида углерода получает развитие процесс метанообразования, протекающий преимущественно по реакции:

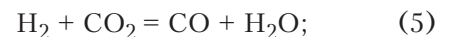


что ведет к снижению содержания водорода в газе и увеличению количества метана (рис.2, б).

Совершенно другая картина имеет место при нагреве газа на второй стадии процесса конверсии до температур выше 700–800 °С. В этом случае происходит повышение содержания в газе CO и H₂ при одновременном понижении содержания в нем CO₂ и CH₄ (см. рис.2).

Характерно, что рост содержания в газе монооксида углерода превышает рост содержания водорода. Так, например, при температуре термообработки газа 900 °С содержание в нем водорода повышается от 31,4 до 33,86 % (на 7,8 % (отн.)), а содержание монооксида углерода возрастает от 15,3 до 19,07 % (на 24,6 % (отн.)). Преимущественный рост содержания монооксида углерода может быть желательным в процессах прямого получения железа при низкотемпературном восстановлении его окислов, когда монооксид углерода имеет термодинамическое преимущество перед водородом (при $t < 810$ °С). Такие изменения в составе газа целесообразны также и в случае синтеза углеродных нанотрубок из продуктов конверсии природного газа методом химического осаждения из газовой фазы (процесс CVD), когда источником их образования является монооксид углерода [18].

Повышение содержания восстановителей в газе при высоких температурах его термообработки на второй стадии процесса обусловлено преимущественным протеканием следующих брутто-реакций:



В результате происходит частичная замена диоксида углерода на сравнительно легко удаляемую влагу, а за счет реакции конверсии остаточного метана, содержащегося в конвертированном газе после первой стадии процесса, происходит некоторое увеличение выхода восстано-

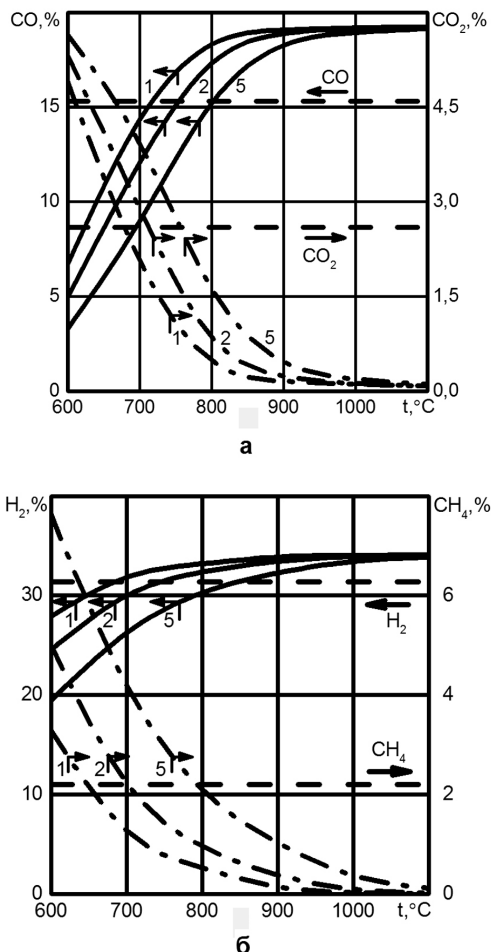


Рис.2. Равновесное содержание монооксида и диоксида углерода (а), водорода и метана (б) в осушенном восстановительном газе в зависимости от температуры достижения термодинамического равновесия на второй стадии процесса конверсии природного газа при давлении в системе 1, 2 и 5 атм (цифры у кривых). Пунктирные прямые линии — содержание соответствующих компонентов в исходном газе, поступающем на вторую стадию процесса конверсии.

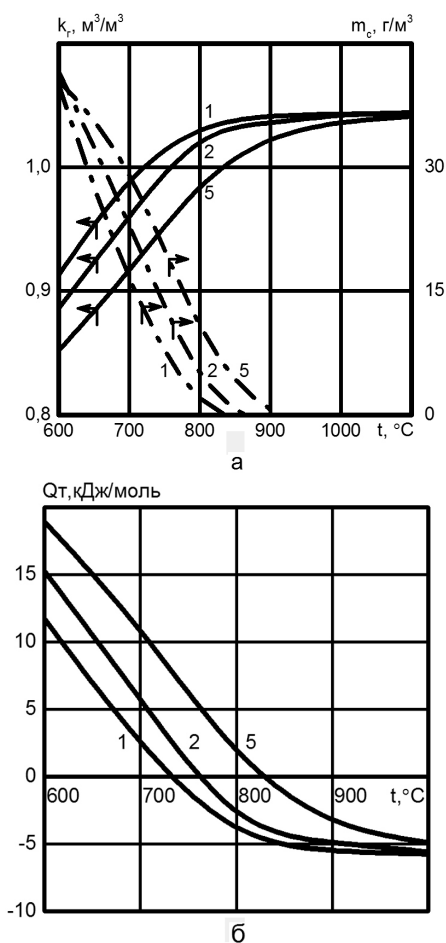


Рис.3. Количество выделившегося углерода m_c в расчете на 1 м^3 исходного газа, поступающего на вторую стадию процесса конверсии, коэффициент выхода газа k_r (а), а также суммарный тепловой эффект химических превращений Q_T (б) в зависимости от температуры достижения термодинамического равновесия при $P = 1, 2$ и 5 атм (цифры у кривых).

вительного газа k_r (рис.3, а). Вместе с тем наблюдается значительное повышение его качества. Предполагается, что после второй стадии процесса так же, как и после первой, восстановительный газ полностью очищается от появившейся в нем влаги, тогда его качество можно оценивать по следующему выражению:

$$\varphi = (\text{CO} + \text{H}_2) / \text{CO}_2, \quad (7)$$

Показатели обработки газа на второй стадии процесса получения восстановительного газа

P , атм	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
1	0,988 / 22,3	1,030 / 106	1,041 / 323	1,043 / 505	1,044 / 633
2	0,960 / 14,5	1,015 / 57,8	1,036 / 220	1,042 / 430	1,043 / 603
5	0,917 / 9,0	0,983 / 27,8	1,022 / 106	1,036 / 270	1,041 / 484

Примечание. В числителе — k_r , в знаменателе — φ .

где CO , H_2 и CO_2 — содержание соответствующих компонентов в газе.

Если значение φ для газа после первой стадии процесса равнялось 18,0, то после тепловой обработки газа на второй стадии при температуре 900 °C и давлении в системе 1 атм оно повышается до 323, а при температуре обработки 1000 °C — возрастает до 505.

Выход газа k_r и его показатель качества φ при разных давлениях P в зависимости от температуры обработки газа t на второй стадии процесса получения восстановительного газа приведены в таблице.

Из рис.2 и данных таблицы также следует, что с повышением давления в системе качество восстановительного газа ухудшается, так как в этом случае независимо от температуры термообработки содержание CO и H_2 в нем снижается, а содержание CO_2 и CH_4 растет. Важное значение имеет создание условий, исключающих процесс сажеобразования в слое катализатора.

Из рис.3,а видно, что при $P = 1$ атм углерод не образуется при температуре газа свыше 840 °C. С повышением давления температура границы сажеобразования возрастает: при давлении 2 атм она составляет 875 °C, а при 5 атм — 915 °C. Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что при заданном давлении термообработку газа достаточно проводить при температуре на 20–30 °C выше температурной границы сажеобразования; дальнейшее повышение температуры уже мало влияет на состав получаемого восстановительного газа.

Суммарный тепловой эффект химических реакций, протекающих в конвертированном газе, в зависимости от температуры его термообработки показан на рис.3,б. Тепловой эффект при заданной температуре нагрева T (К) рассчитывали с использованием данных работ [19, 20] по выражению:

$$Q_T = Q_{298} - \int_{298}^T [(\sum n_i c_i)_{\text{прод}} - (\sum n_i c_i)_{\text{исх}}] dT, \quad (8)$$

где Q_{298} — суммарный тепловой эффект химических реакций при 298 К; n_i , c_i — количество молей и их истинная молярная теплоемкость (при постоянном давлении) продуктов и исходных веществ.

Из рис.3 следует, что в низкотемпературной области нагрева газа ($t < 750$ °C), когда происходит ухудшение его качества, в целом процесс экзотермический, а в высокотемпературной — слабо эндотер-

мический. Относительно низкая потребность тепла в высокотемпературной области термообработки газа на второй стадии процесса конверсии дает возможность ее осуществления за счет использования тепла перегрева конвертированного газа перед поступлением в слой катализатора выше заданной температуры. В этом случае процесс термообработки газа можно вести не в трубчатом каталитическом реакторе, а в обычном слое катализатора. Расчеты показывают, что в условиях достижения состава газа равновесного состояния с целью компенсации затрат тепла на протекание эндотермических реакций и обеспечения температуры газа на выходе из слоя катализатора на уровне, например, 900 °С требуемая температура его нагрева на входе в слой должна составлять 1060, 1048 и 973 °С при давлении газа 1, 2 и 5 атм соответственно.

После термообработки в каталитическом реакторе 5 восстановительный газ поступает на охлаждение в холодильник 6, в котором газ подвергается закалке, а затем в адсорбер 7. В использовании сепаратора для отделения капельной влаги в газе после каталитического реактора 5 нет необходимости, так как содержание водяного пара в нем незначительно: при давлении 1 атм и температуре термообработки 850 °С оно составляет всего лишь 0,46 %, что соответствует температуре точки росы (т.т.р.) около -3 °С. При более высокой температуре термообработки газа его влажность при том же давлении будет еще меньше: например, при температуре 950 °С она составляет 0,33 % (т.т.р. равна -7 °С).

Адсорберы 4 и 7 работают периодически и после насыщения адсорбента влагой их переключают на цикл регенерации продувкой через слой поглотителя горячего теплоносителя. На время продувки в работу включают другие адсорберы, предварительно прошедшие цикл регенерации.

Выводы

Выполненный анализ показал, что повысить качество восстановительного газа, получаемого воздушной конверсией природного газа, можно посредством их глубокой осушки — на первой стадии процесса подготовки газа с последующим их нагревом, термообработкой в слое катализатора, закалкой и осушкой — на второй стадии. С целью исключения процесса сажеобразования температура тепловой обработки газа на второй стадии должна составлять не менее 850–900 °С. В результате термообработки газа на второй стадии процесса снижает-

ся содержание в нем диоксида углерода и остаточного метана при некотором повышении концентраций в газе монооксида углерода и водорода. Рассчитан суммарный тепловой эффект протекающих химических превращений в зависимости от температуры тепловой обработки газа на второй стадии процесса

Установлено, что в области температур выше 750–850 °С процесс сопровождается относительно низким теплотреблением, что дает возможность его осуществления за счет тепла перегрева газа перед поступлением в слой катализатора. Рассчитана необходимая степень перегрева газа при разных давлениях.

Список литературы

1. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / Под ред. А.Г.Лейбуш. М. : Химия, 1971. 286 с.
2. Бондаренко Б.И., Шаповалов В.А., Гармаш Н.И. Теория и технология бескоксовой металлургии. Киев : Наук. думка, 2003. 536 с.
3. Чуракаев А.М. Переработка нефтяных газов. М. : Недра, 1983. 279 с.
4. Коуль Л., Ризенфельд С. Очистка газа. М. : Недра, 1968. 393 с.
5. Очистка технологических газов / Под ред. Т.А.Семеновой, И.Л.Лейтеса. М. : Химия, 1977. 488 с.
6. Бондаренко Б.И., Святенко А.М., Пекач В.Ф., Стыскин Б.С. Применение природного газа в процессах восстановления окислов металлов. *Газовая пром-сть*. 1972. № 6. С. 39–41.
7. А. с. 1560466 СССР, МКИ С 01 В 3/38. Способ автотермической каталитической конверсии углеводородного газа. Ю.Г.Праженник, Ю.В. Марчук, Б.И. Бондаренко, В.Б.Акименко, А.Ф. Чумков. Опубл. 30.04.90, Бюл.16.
8. Пат. 120194 Укр., МПК С 01 В 3/00, В 01 J 8/00 (2006). Спосіб каталітичний конверсії вуглеводневого газу / А.А. Небесний, О.М. Святенко, В.Г. Котов, Б.І. Бондаренко, Д.С. Філоненко; Заявлено 04.07.2017; Опубл. 25.10.2019, Бюл. № 20.
9. Шмыков А.А., Малышев Б.В. Контролируемые атмосферы при термической обработке стали. М. : Машиз, 1953. 372 с.
10. Гольдштейн Н.Л., Хромченко Н.С. Реакция водяного газа в условиях доменной печи. *Сталь*. 1965. № 6. С. 197–200.
11. Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Небесный А.А. Прогнозирование удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения железа в шахтных печах. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2012. № 6. С. 39–43.
12. Справочник азотчика / Под ред. Е.Я.Мельникова. М. : Химия, 1986. 511 с.
13. Эстрин Б.М. Производство и применение контролируемых атмосфер. М. : Металлургия, 1973. 392 с.
14. Бондаренко Б.І., Безуглий В.К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. Київ : Академперіодика, 2002. 125 с.

15. Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Юрченко А.П., Звягинцев Г.Л. Изучение кинетики конверсии метана и окиси углерода под давлением // Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев: Наук. думка, 1977. С. 51–62.
16. А. с. 1716714 СССР, МКИ С 01 3/38, В 01 S 8/00. Способ автотермической каталитической конверсии газообразных углеводородов и реактор для его осуществления. И.Н.Карп, Б.И. Бондаренко, Ю.Г. Праженик, Ю.В.Марчук. Опубл. 11.02.92, Бюл. 8.
17. Котов В.Г., Святенко А.М., Ховавко А.И., Небесный А.А., Филоненко Д.С. Экспериментальные исследования процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2014. №. 2. С. 33–38.
18. Небесный А.А., Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Ховавко А.И., Бондаренко Б.И. Образование углеродного наноматериала при обработке свежевосстановленного железа конвертированным природным газом. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2015. № 5–6. С. 34–42.
19. Кубашевский О., Олкокк С.Б. *Металлургическая термодинамика*. М. : Металлургия, 1982. 391 с.
20. Агеенков В.Г., Михин Я.Я. *Металлургические расчеты*. М. : Металлургия, 1962. 207 с.

Поступила в редакцию 01.10.19

**Небесний А.А., Котов В.Г., канд. техн. наук,
Святенко О.М., канд. техн. наук,
Філоненко Д.С., Ховавко О.І., канд. техн. наук**

Інститут газу НАН України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

Оцінка можливості підвищення якості відновлювального газу двостадійною конверсією природного газу

Здійснено аналіз способу отримання відновлювального газу повітряною конверсією природного газу з охолодженням та осушуванням отриманих продуктів на першій стадії процесу, з їх нагріванням, обробкою у шарі каталізатора, гартуванням, охолодженням та осушкою на другій стадії. Визначено, що температура теплової обробки газу на другій стадії процесу має складати не менше 850–950 °С, що дає можливість на порядок підвищити співвідношення $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2$ в одержуваному відновлювальному газі. Розраховано значення мінімальної температури обробки газу на другій стадії процесу у залежності від тиску у системі. Визначено сумарний тепловий ефект перебігу хімічних реакцій у залежності від температури термообробки газу при різному його тиску. Показано можливість компенсації витрат тепла, які необхідні для здійснення хімічних реакцій в області температур більших за 850 °С, за рахунок перегріву газу вище необхідного рівня перед його входом у шар каталізатора на другій стадії процесу. *Бібл. 20, рис. 3, табл. 1.*
Ключові слова: конверсія природного газу, відновлювальний газ, термодинамічна рівновага, водяна пара, діоксид вуглецю, очищення.

***Nebesniy A.A., Kotov V.G., Candidate of Technical Sciences,
Svyatenko O.M., Candidate of Technical Sciences, Filonenko D.S.,
Khovavko A.I., Candidate of Technical Sciences***
The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
39, Degtyarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

Assessment of a Possibility of Quality Improving of Reducing Gas by two Stage Natural Gas Conversion

The analysis of the method of reducing gas obtaining by natural gas air reforming with cooling and drying of obtained products on the first stage of the process, their heat treatment in the catalyst layer, chilling and drying – on the second stage is made. It is determined that the temperature of a thermal gas treatment at the second stage of the process,

shall not be less than 850–950 °C, which allows to increase the ratio $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2$ in the resulting reducing gas. The values of the minimum temperature of gas processing on the second stage of the process depending on the pressure in the system are calculated. The total heat effect of chemical reactions depending on the temperature of gas heat treatment at different pressure is defined. It is shown the possibility of compensation for the heat expenditure required for the chemical reactions behavior in the temperature region above 850 °C by gas overheating in excess of the required level prior to its entering into catalyst bed on the second stage of the process. *Ref. 20, Fig. 3, Tab. 1.*

Key words: natural gas conversion, reducing gas, thermodynamic equilibrium, water vapour, carbon dioxide, purification.

References

- [Production of process gas for the synthesis of ammonia and methanol from hydrocarbon gases]. Ed. A.G.Lejbush. Moscow : Himija, 1971. 286 p. (Rus.)
- Bondarenko B.I., Shapovalov V.A., Garmash N.I. [Theory and technology of non-coke metallurgy]. Kyiv : Naukova dumka, 2003. 536 p. (Rus.)
- Churakaev A.M. [Oil gases refining]. Moscow : Nedra, 1983. 279 p. (Rus.).
- Koul L., Rizenfeld S. [Gas purification]. Moscow : Nedra, 1968. 393 p. (Rus.)
- [Process gas purification]. Ed. T.A.Semenova, I.L.Lejtes. Moscow : Himija, 1977. 488 p. (Rus.)
- Bondarenko B.I., Svjatenko A.M., Pekach V.F., Styskin B.S. [The use of natural gas in the process of recovery of metal oxides]. *Gazovaja promyshlennost [Gas Industry]*. 1972. No. 6. pp. 39–41. (Rus.)
- Prazhennik Ju.G., Marchuk Ju.V., Bondarenko B.I., Akimenko V.B., Chumakov A.F. [Method for autothermal catalytic conversion of hydrocarbon gas]. A.s. 1560466 SSSR, C 01 B 3/38, Publ. 30.04.90. Bull. 16. (Rus.)
- Pat. 120194 Ukr., MPK C 01 B 3/00, B 01 J 8/00 (2006). [Method for catalytic conversion of hydrocarbon gas]. A.A. Nebesnyi, O.M. Svyatenko, V.G. Kotov, B.I. Bondarenko, D.S. Filonenko; Claimed 04.07.2017; Publ. 25.10.2019, Bull. 20. (Ukr.)
- Shmykov A.A., Malyshev B.V. [Controlled atmospheres during heat treatment of steel]. Moscow : Mashgiz, 1953. 372 p. (Rus.)
- Goldshtejn N.L., Hromchenko N.S. [The water gas reaction in a blast furnace]. *Stal [Steel]*. 1965. No. 6. pp. 197–200. (Rus.)
- Kotov V.G., Svyatenko A.M., Filonenko D.S., Nebesnyi A.A. [The prediction of reducing gas specific consumption for iron direct production process in shaft furnaces]. *Energotehnologii i resurso-sberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2012. No. 6. pp. 39–43. (Rus.)
- [Nitrogen handbook]. Ed. E.Ja.Melnikov. Moscow : Himija, 1986. 511 p. (Rus.)
- Jestrin B.M. [Production and uses of controlled atmospheres]. Moscow : Metallurgija, 1963. 343 p. (Rus.)
- Bondarenko B.I., Bezuglij V.K. [Potentials of components of physicochemical systems]. Kyiv : Akademperiodika, 2002. 125 p. (Ukr.)
- Atroshhenko V.I., Loboiko A.Ja., Jurchenko A.P., Zvjagincev G.L. [Study of the kinetics of methane and carbon monoxide conversion under pressure]. In: *Nauchnye osnovy kataliticheskoy konversii uglevodorodov [The scientific basis for the catalytic conversion of hydrocarbons]*. Kyiv : Naukova dumka, 1977, pp. 51–62. (Rus.)
- Karp I.N., Bondarenko B.I., Prazhennik Ju.G., Marchuk Ju.V. [Method for autothermal catalytic conversion of gaseous hydrocarbon and a reactor for its implementation]. A.s. 1716714 SSSR, MPK C 01 3/38, B 01 S 8/00. Bull. 8. (Rus.)
- Kotov V.G., Sviatenko A.M., Khovavko A.I., Nebesnyi A.A., Filonenko D.S. [Experimental researches of carbon-black formation process at high hydrogen concentration in gas which contains carbon monoxide]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2014. No. 2. pp. 33–38. (Rus.)
- Nebesnyi A.A., Kotov V.G., Sviatenko O.M., Filonenko D.S., Khovavko A.I., Bondarenko B.I. [Carbon nanomaterial formation at the processing of fresh-reduced iron by products of natural gas conversion]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2015. No. 5-6. pp. 34–42. (Rus.)
- Kubashevskij O., Olkock S.B. [Metallurgical thermochemistry]. Moscow : Metallurgija, 1982. 391 p. (Rus.)
- Ageenkov V.G., Mihin Ja.Ja. [Metallurgical calculations]. Moscow : Metallurgija, 1962. 207 p. (Rus.)

Received October 1, 2019