



УДК 544.342–13:550.43

А. В. Наумов

Камчатский филиал Геофизической службы РАН,  
г. Петропавловск-Камчатский  
e-mail: aither@bk.ru

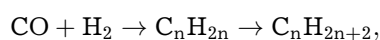
## Равновесие реакций синтеза метана: к вопросу об абиогенном происхождении углеводородов

Предприняты расчёты равновесного состава реагирующей газовой смеси, содержащей водород, оксиды углерода, воду, метан и низшие углеводороды. Показано выполнение нескольких предельных стехиометрий. Отмечены условия, при которых происходит полная конверсия синтез-газа в метан, выделены области доминирования углеводородов. Показано, что равновесный состав испытывает наибольшую зависимость от температуры в окрестности  $T \sim 1100$  К, но слабо зависит от давления.

### Введение

Одним из механизмов формирования углеводородов в недрах признается их синтез в газовой фазе из неорганических соединений (оксидов углерода и водорода) при участии твердофазных катализаторов (синтез Фишера-Тропша, 1913–1926 гг.) [1, 2]. Поскольку этот путь видится как альтернатива органическому происхождению углеводородов, в том числе компонентов нефтей, уже в середине прошлого века появились работы, ставящие целью расчёт термодинамического равновесия в «водород-карбонной» системе применительно к условиям, близким по температуре и давлению к условиям магматического очага [3]. С другой стороны, каталитический синтез Фишера-Тропша рассматривался как перспективный метод искусственного получения углеводородных топлив в промышленных условиях [2, 4]. В конечном счёте, именно этими интересами было обусловлено то, что термодинамические константы рассматриваемых ниже реакций подверглись тщательному определению, как для реакций, имеющих промышленное значение.

В литературе обсуждаются несколько возможных механизмов реакций Фишера-Тропша. В простейшем варианте этот синтез представляет собой гидрирование оксидов углерода (СО или СО<sub>2</sub>) на металлах VIIIb подгруппы в качестве катализаторов с образованием метана и воды (Сабатье, Сандеран, 1902) [1]. Применение гетерофазных катализаторов, содержащих переходные металлы (Mn–Cu) и оксиды металлов II–III групп (например, MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), направляет процесс по другому реакционному пути. Это синтез алканов и алкенов по общей схеме:



осложнённым образованием спиртов и карбонильных соединений. Предполагается, что первой стадией является хемосорбция молекулы СО, форми-

рующая поверхностное координационное соединение М–СО. Далее реакция имеет радикальный характер и состоит из актов гидрирования, дегидратации и карбоксилирования (атака новой молекулы СО) лиганда. Последнее приводит к росту углерод-углеродной цепи. Разработаны механизмы, при которых образование связи С–С происходит за счёт конденсации хемосорбированных структурных фрагментов [4]. При этом важно, что каталитическую активность проявляют материалы, содержащие переходные металлы, в особенности, металлы триады железа, для которых характерно образование карбониллов — нейтральных координационных соединений с СО. Вероятно также, что активация молекулы СО происходит с образованием многоядерного комплекса М<sub>х</sub>–СО, в котором молекула монооксида углерода координирована к металлическому кластеру М<sub>х</sub> (х, как правило, не выше 3).

Тем более интересно, что процесс Фишера-Тропша удаётся провести на природных диатомитах [2]. Аморфный (или скрытокристаллический) кремнезём легко допируется соединениями металлов, однако существенную роль, как и во всех подобных случаях, может играть сильно развитая поверхность. В связи с проблемой неорганического образования углеводородов в поле зрения исследователей попала возможность участия породообразующих силикатов в качестве катализаторов. Силикатные и алюмосиликатные фазы, в том числе магматического происхождения, в большинстве своём содержат примеси d-элементов и могут обладать высокой пористостью, то есть удовлетворяют условиям каталитической активности. Прямой эксперимент, поставленный в работе [5], показал, что длительное (в течение десятков часов) пропускание смеси СО и Н<sub>2</sub> в молярном отношении 1 : 1 над растолчёнными образцами вулканических базальтов и дацитов под давлением 50 атм. при температуре 350° С приводит к получению широкого спектра продуктов:

алканов и алкенов  $C_2-C_5$ , оксисоединений, карбонильных соединений, включая карбоновые кислоты и даже сложноэфирные соединения. Хотя фазовый состав образцов, использованных в этой работе как катализаторы, не указан, отмечены относительно высокое содержание в них железа (II) и железа (III), примеси марганца (II), титана (IV).

Однако не следует ожидать, что участие катализатора как-либо повлияет на равновесные доли реагентов. Хорошо известно, что катализатор не изменяет химическое сродство, и роль его сводится лишь к управлению скоростями превращений. Отдельные реакционные пути могут оказаться кинетически разрешёнными, тогда как другие — остаться заторможенными, в чём и состоит селективный катализ. Этим объясняется появление при относительно низких температурах таких продуктов, как карбонильные и карбоксильные соединения, особенно в проточном реакторе в условиях, далёких от равновесия, и за продолжительное время. Поэтому не перестают быть актуальными исследования равновесного состава газовых смесей, компоненты которых участвуют в нескольких независимых химических реакциях.

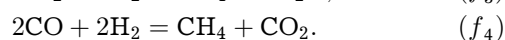
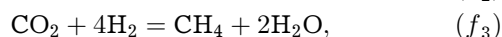
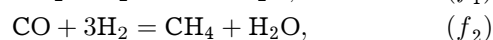
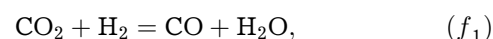
Равновесный состав реагирующей смеси в гомогенной закрытой термо- и баростатированной системе является решением прямой задачи химического равновесия. Молярные доли компонентов выступают как функции  $x_i(T, p, c)$  интенсивных переменных состояния и «начального условия» — совокупности переменных  $c$ , отражающих произвольно заданный исходный состав смеси. Последние, вообще говоря, представляют собой проективные координаты в пространстве количеств компонентов и задают стехиометрическое многообразие (семейство многообразий). Эти координаты не должны удовлетворять каким-либо дополнительным, например, целочисленным стехиометрическим условиям. Если речь не идёт об искусственно созданном реакторе, то начальное состояние приурочено к обстоятельствам, в известном смысле случайным. Поэтому необходимо получить решение либо в разумно выбранной области  $D \subseteq \mathbf{R}_+ \times \mathbf{R}_+ \times Y_0$  изменения переменных  $(T, p, c)$ , либо в окрестности какой-то особо интересующей точки  $(T_1, p_1, c_1)$ . Если же речь идёт о геохимических системах, то материалом для выбора области  $D$  могут послужить данные непосредственных наблюдений за составом вулканических газов, газов гидротерм и т. п. Когда, наконец, такие данные по тем или иным причинам недостаточны, нужно, по крайней мере, иметь в виду, что стехиометрическое многообразие, на котором лежат траектории системы, не определяется непременно какой-либо «начальной стехиометрией». Другой аспект относится к вопросу о полноте набора реагирующих компонентов. Этот вопрос часто представляет большие трудности, поскольку, даже если задан элементный (инвариантный) состав системы, полный набор компонентов бывает заранее не известен. Проблему

полноты можно решить либо снова эмпирически, либо оценивая наперёд, какими компонентами можно пренебречь ввиду малости их равновесных долей. Для этой цели можно использовать стандартные термодинамические данные, поскольку для оценок бывает достаточно одного сравнения констант равновесия.

### Равновесия образования метана

Прямая задача равновесия сводится к системе алгебраических уравнений относительно  $x_i$ , параметрами которой являются однородные координаты точки  $c$  и константы равновесий. Последние содержат зависимость от температуры и давления. Поскольку степень системы уравнений равна наибольшей из сумм стехиометрических коэффициентов линейно независимых реакций, решение приходится вести численно фактически уже, если эта сумма  $\geq 3$ . В многомерном ( $\dim D > 2$ ) случае решения  $x_i : D \rightarrow (0, 1)$  можно представить лишь в виде массива численных данных или совокупностью сечений по избранной сетке.

Рассмотрим образование метана в газовой фазе, для реакций между компонентами которой можно записать следующие стехиометрические уравнения:



Другими компонентами, существующими в системе, но появляющимися в малых количествах, мы в этом первом приближении пока пренебрежём.

Уравнения  $f_1, \dots, f_4$  не независимы, в чём можно убедиться, подсчитав ранг матрицы стехиометрических коэффициентов:

$$\text{rank} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ -3 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ -4 & 2 & 0 & -1 & 1 \\ -2 & 0 & -2 & 1 & 1 \end{pmatrix} = 2$$

(столбцы упорядочены в последовательности:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ). Тем самым алгебраическая компонентность  $N = 5 - 2 = 3$ , причём любые три компонента из пяти независимы. В качестве независимых реакций, в свою очередь, выступает любая пара из  $f_1, \dots, f_4$ . Выбор должен быть обусловлен наиболее надёжными экспериментальными данными о константах равновесия.

Возьмём как независимые реакции  $f_1$  и  $f_2$ , тогда  $f_3 = f_1 + f_2$ ,  $f_4 = f_2 - f_1$ . Константа равновесия реакции  $f_1$  по справочным данным [6, 7] удовлетворяет уравнению Габера:

$$\ln K_{p(1)} = -\frac{A}{T} + B + C \ln \frac{T}{T_0} + DT$$

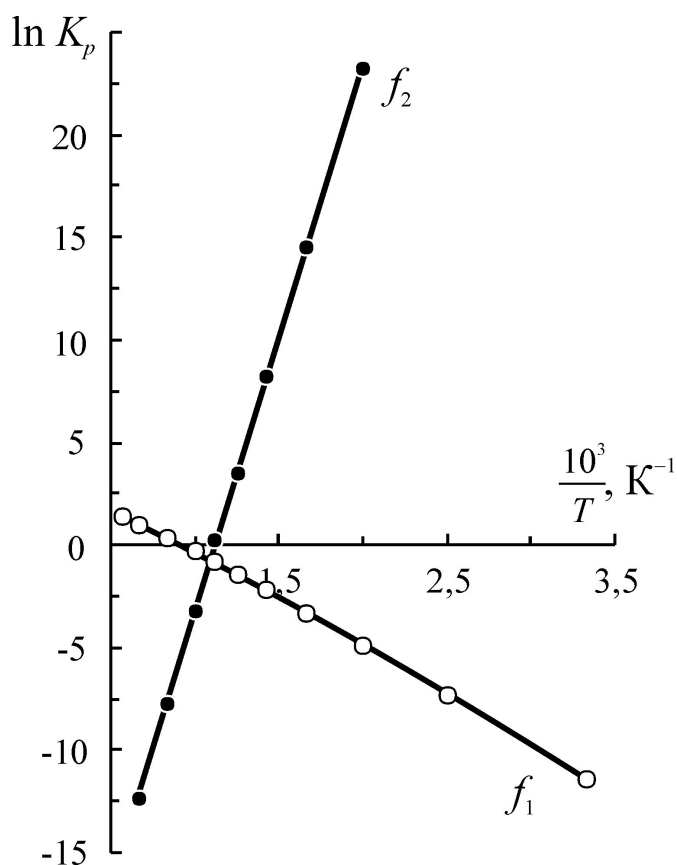


Рис. 1. Температурные зависимости констант равновесия ( $K_p$ ) базисных реакций  $f_1$  и  $f_2$ .

с параметрами, указанными в табл., в температурном интервале 300 – 1750 К при реперных  $p_0 = 1$  атм. и  $T_0 = 1$  К. Температурная зависимость константы равновесия  $f_2$  хорошо подчиняется уравнению

$$\ln K_{p(2)} = -\frac{A}{T} + B$$

в интервале 500 – 1500 К. Обе зависимости приведены на рис. 1. Как и следовало ожидать, реакция  $f_1$  эндотермическая (среднее значение стандартной теплоты  $\Delta H_1^\circ = 38,5$  кДж/моль), реакция  $f_2$  – экзотермическая ( $\Delta H_2^\circ = -221,3$  кДж/моль).

Составим уравнения закона действующих масс:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = K_{p(1)}, \\ K_2 &= \frac{x_{\text{CH}_4}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2}^3} = p^2 K_{p(2)}, \end{aligned} \quad (1)$$

(газ считается идеальным) и уравнения сохранения по элементам:

$$\begin{aligned} c_{\text{C}} &= n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4}, \\ c_{\text{H}} &= 2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 4n_{\text{CH}_4}, \\ c_{\text{O}} &= n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}, \end{aligned}$$

где  $c_k$  – количество элемента;  $n_i$  – количество компонента (моль). Вводя далее молярные отношения  $M_1 = c_{\text{H}}/c_{\text{C}}$  и  $M_2 = c_{\text{O}}/c_{\text{C}}$ , запишем:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{2x_{\text{H}_2} + 2x_{\text{H}_2\text{O}} + 4x_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}}, \\ M_2 &= \frac{x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}}, \end{aligned} \quad (2)$$

Система уравнений дополняется естественным условием  $\sum_i x_i = 1$ . Задавшись теперь определенными значениями температуры, давления и молярных отношений  $M_1$ ,  $M_2$ , нужно решить систему (1)–(2), отыскивая корни  $x_i \in (0, 1)$ .

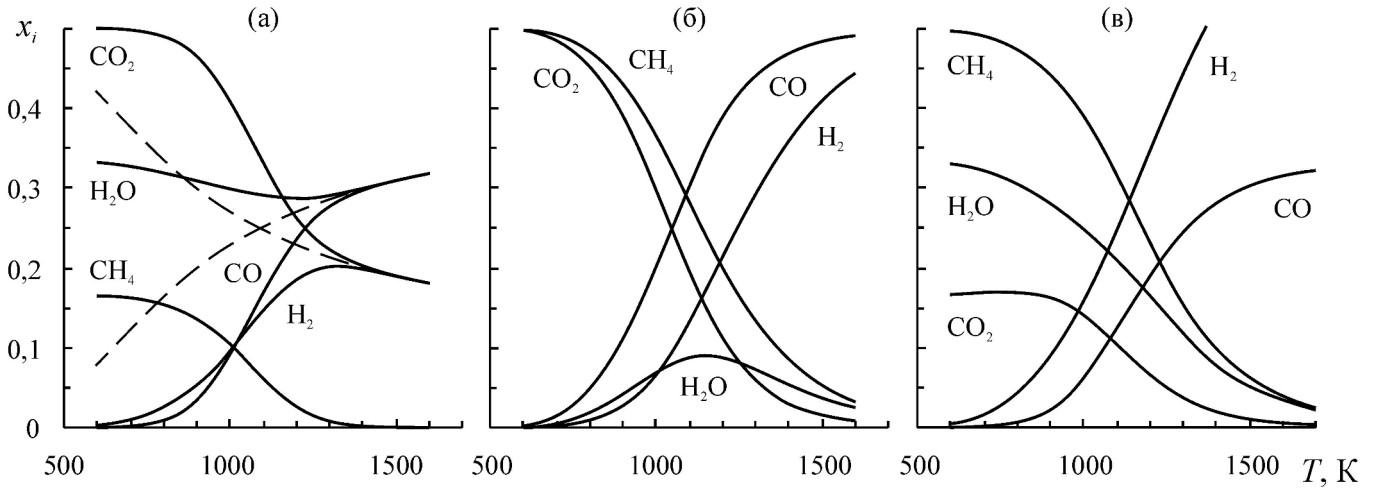
Система имеет четвертую степень, поэтому решение в каждой точке  $(T, p, M_1, M_2)$  представляется возможным получить численно. Для этого использованы метод наименьших квадратов с оптимизацией функции невязок методом присоединённого градиента либо модифицированный метод Ньютона.

Рассмотрим результаты при нескольких разных значениях молярных отношений  $M_1$ ,  $M_2$  и давлении  $p = 100$  атм. Пусть  $M_1 = M_2 = 2$ . В этом случае начальное состояние отвечает, например, одному из условий:  $c_{\text{CO}_2} : c_{\text{H}_2} = 1 : 1$ ,  $c_{\text{CO}} : c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 1$ ,  $c_{\text{CO}_2} : c_{\text{H}_2\text{O}} : c_{\text{CH}_4} = 3 : 2 : 1$  и т. д. Через точки, координаты которых соотносятся указанным образом, в пространстве  $Y_0 = \{(n_{\text{H}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}, n_{\text{CO}}, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{CH}_4})\} = (\mathbb{R}_+)^5$  проходит семейство смежных двумерных стехиометрических многообразий, на которых ищутся состояния равновесия.

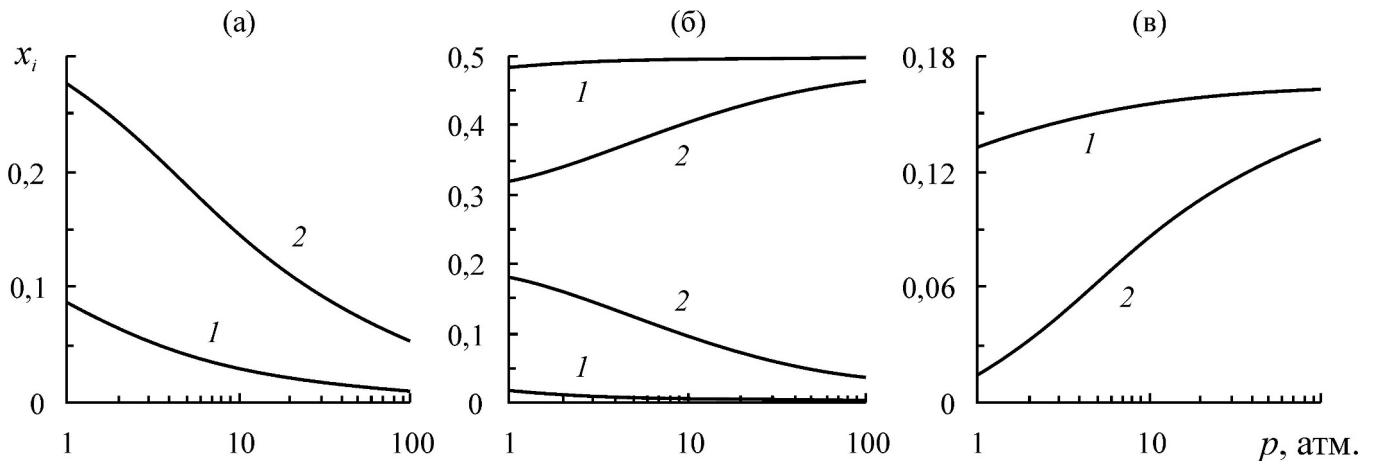
Результаты вычислений приведены для этого случая на рис. 2(a). Следует обратить внимание на то, что зависимость  $x_{\text{CH}_4}(T)$  ограничена сверху значением  $1/6$ , зависимости  $x_{\text{CO}_2}(T)$ ,  $x_{\text{CO}}(T)$  и  $x_{\text{H}_2\text{O}}(T)$  – значением  $1/2$ , причём доля воды проходит через минимум, стремясь при  $T \rightarrow 0$  к  $1/3$ , а доля водорода – через максимум. Предельные состояния отвечают смещению равновесий следующим образом. При увеличении температуры константа равновесия реакции  $f_2$  быстро уменьшается, так что эта реакция становится почти необратимой влево уже при  $T > 1400$  К. Поэтому дальнейшее смещение равновесия связано почти целиком с реакцией  $f_1$ . При  $T \rightarrow \infty$  функции  $x_{\text{CO}_2} \sim x_{\text{H}_2}$  и  $x_{\text{CO}} \sim x_{\text{H}_2\text{O}}$  асимптотически равны, отвечая стехиометрическому условию, заданному соотношением элементов. В этой области температур нетрудно получить аналитическое решение:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\sqrt{K_1} - 1}{2K_1 - 1}, \quad x_{\text{CO}} = \sqrt{K_1}x_{\text{CO}_2}.$$

Оно показано на рис. 2(a) штрихованными кривыми. Заметим, что для стехиометрической связи  $f_1$  удобно выбрать инварианты  $X = \text{CO}$ ,  $Y = \text{H}_2\text{O}$  (для системы в целом, очевидно,  $\text{CO} \neq \text{inv}$ ). Напротив, при  $T \rightarrow 0$  реакция  $f_1$  становится почти необратимой влево, а  $f_2$  – вправо, причём произведение  $K_1K_2 \rightarrow \infty$ . Поскольку же  $f_2$  в этом направлении связывает водород и монооксид углерода, предельное состояние будет соответствовать стехиометрии  $f_3 = f_1 + f_2$  с четырёхкратным избытком  $\text{CO}_2$ , то есть молярному отношению компонентов  $n_{\text{CO}_2} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{CH}_4} = 3 : 2 : 1$ .

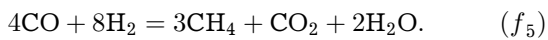


**Рис. 2.** Равновесные молярные доли компонентов в зависимости от температуры при давлении 100 атм. и молярных отношениях:  $M_1 = M_2 = 2$  (а);  $M_1 = 2, M_2 = 1$  (б);  $M_1 = 4, M_2 = 1$  (в).



**Рис. 3.** Равновесные молярные доли водорода (а), оксида (б, нижние кривые) и диоксида (б, верхние кривые) углерода и метана (в) в зависимости от давления при молярных отношениях  $M_1 = M_2 = 2$  и температурах: 1-700 К; 2-900 К.

Изменим теперь начальное условие. Пусть  $M_1 = 2, M_2 = 1$ , тогда равновесный состав изменяется с температурой по рис. 2(б). Как видно, в этих условиях происходит полное превращение равных количеств монооксида углерода и водорода (синтез-газа) в метан, а предельные состояния при  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$  могут быть описаны с помощью линейной комбинации  $f_4 = f_1 - f_2$ . Доля воды невелика и составляет 0,089 в максимуме. Явление «предельной стехиометрии» можно наблюдать, выбирая и другие целочисленные начальные условия. При  $M_1 = 4, M_2 = 1$  температурные зависимости имеют вид, показанный на рис. 2(в), а предельные состояния отвечают комбинации  $f_5 = 3f_2 - f_1$ :



Подчеркнём, что подобные линейные комбинации отражают ситуацию, при которой состояние равновесия лежит на краю стехиометрического многообразия. Самый вид уравнения  $f_5$ , приведённого,

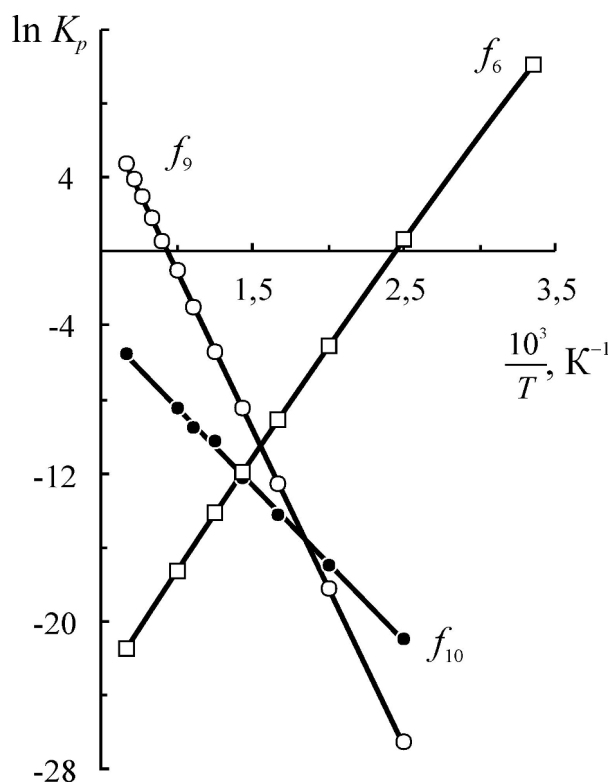
например, в [3], показывает, что оно распадается на несколько линейно независимых: число инвариантов больше числа  $N = 5 - 1 = 4$ .

В целом о влиянии температуры можно сказать следующее. Во-первых, увеличение температуры приводит к уменьшению доли метана — метан, как и диоксид углерода, является низкотемпературной формой. Напротив, CO и, в ряде случаев, водород, выступают как высокотемпературные формы. Во-вторых, влияние температуры на равновесный состав реакционной смеси наиболее существенно в окрестности 1100 К — при этих температурах производные  $\partial x_i / \partial T$  велики по значению и достигают максимума. При  $T < 700$  К это влияние почти незаметно.

Зависимость от давления оказывается слабой при 50–100 атм., особенно при низких температурах. На рис. 3 приведены примеры такой зависимости, рассчитанные для  $M_1 = M_2 = 2$ .

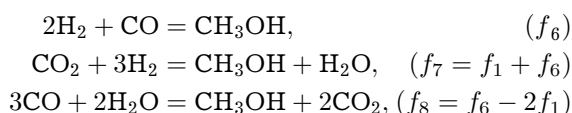
Параметры температурных зависимостей констант равновесия Кр.

Параметр	Реакция				
	$f_1$	$f_2$	$f_6$ [7]	$f_9$	$f_{10}$
$A, K$	5383,35	-26 619,45	-8947,85	8444,39	17 104,95
$B$	14,09	-29,84	24,93	$93,67 \cdot 10^{-3}$	16,06
$C$	-1,34		-18,75		
$D, K^{-1}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$		$5,69 \cdot 10^{-3}$		
$E, K^{-2}$			$-6,22 \cdot 10^{-7}$		
$F, K^2$			$-3,22 \cdot 10^3$		

Рис. 4. Температурные зависимости констант равновесия ( $K_p$ ) базисных реакций  $f_6$ ,  $f_9$  и  $f_{10}$ .

#### Образование этана, этилена и метилового спирта

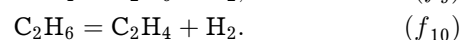
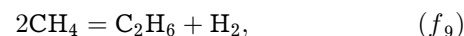
В литературе имеет место некоторое несоответствие между константами равновесий, связанных с синтезом метанола. Следующие стехиометрические уравнения являются комбинациями друг друга:



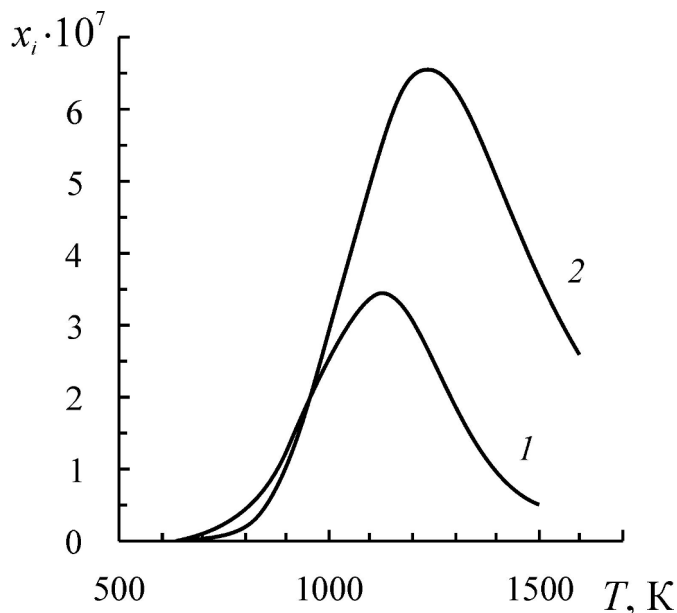
однако соответствующее комбинирование констант равновесия по данным [6–8] не приводит к их хорошему согласованию между собой. В настоящей работе использованы данные [7], по которым константа  $K_{p(6)}$  описана уравнением Габера, включающим члены  $\sim T^2$  и  $\sim T^{-2}$  (табл., рис. 4). Расчёт системы

равновесий с независимыми реакциями  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_6$  показывает, что доля метилового спирта весьма мала. Для  $M_1 = M_2 = 2$  и  $M_1 = 1$ ,  $M_2 = 2$  появление метилового спирта не изменяет доли остальных компонентов (они соответствуют рис. 2(a) и 2(б)). Доля же самого спирта в зависимости от температуры показана на рис. 5 и имеет порядок  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} \sim 10^{-7}$  в максимуме. В ещё меньших количествах, если судить по константам равновесия, должны образовываться такие продукты как метаналь, муравьиная и уксусная кислоты.

Большой интерес представляет образование углеводородов. В качестве независимых были выбраны реакции



Температурные зависимости констант равновесия  $K_{p(9)}$ ,  $K_{p(10)}$  [6] хорошо линеаризуются в логарифмически-гиперболических координатах (рис. 4, пара-

Рис. 5. Равновесная молярная доля метанола в зависимости от температуры при давлении 100 атм. и молярных отношениях: 1 –  $M_1 = M_2 = 2$ ; 2 –  $M_1 = 2$ ,  $M_2 = 1$ .

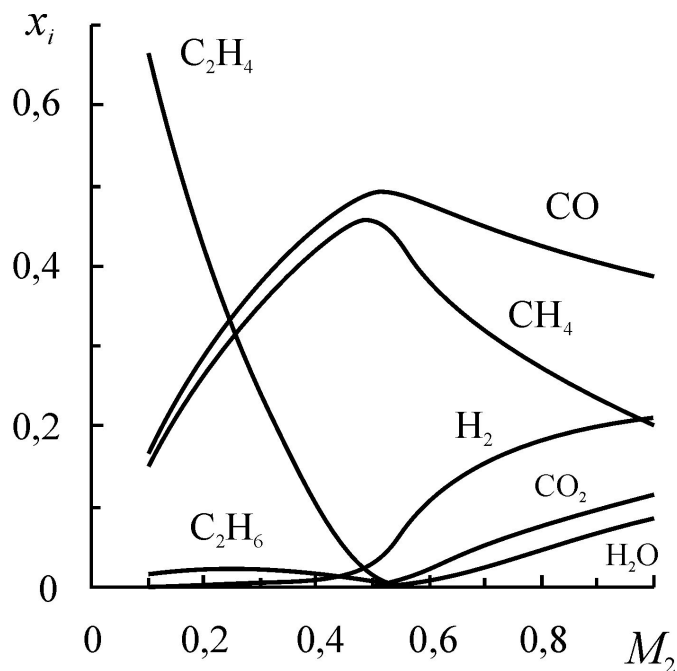


Рис. 6. Равновесные молярные доли компонентов в зависимости от молярного отношения  $M_2$  при  $T = 1200$  К,  $p = 100$  атм. и молярном отношении  $M_1 = 2$ .

метры даны в табл.). Обе реакции эндотермические ( $\Delta H_1^\circ = 60,9$  кДж/моль,  $\Delta H_{10}^\circ = 142,2$  кДж/моль), тогда как метан является в данной системе экзотермическим соединением. Поэтому для этана и этилена ожидается экстремальное поведение с температурой, как и для метилового спирта. Вычисление показывает что при рассматриваемых до сих пор молярных отношениях доли и этих компонентов остаются малы (не более  $\sim 10^{-4}$   $C_2H_6$  и  $\sim 10^{-5}$   $C_2H_4$ ). Однако углеводороды появляются в значительных количествах при  $M_2 < 0,5$ , то есть при недостатке кислородсодержащих соединений.

Рассмотрим, как меняются доли компонентов в зависимости от молярного отношения  $M_2$  при  $T = 1200$  К,  $p = 100$  атм. и  $M_1 = 2$ . Как видно из рис. 6,

характер этих зависимостей резко меняется при  $M_2 \approx 0,5$ . Если после этой точки доли этана и этилена практически пренебрежимо малы, то слева от неё оба компонента существуют в заметно больших количествах, а этилен при малых  $M_2$  начинает даже преобладать. Напротив, при  $M_2 > 0,5$  возрастают доли кислородсодержащих соединений, кроме CO, зависимость для которого немонотонна. Такой же характер имеет эта зависимость для метана. Вообще, около точки 0,5 сгруппированы экстремумы и перегибы функций  $x_i(M_2)$  и их производных. Заметим, что все зависимости являются гладкими, и точки, аналогичные  $M_2 = 0,5$ , не следует рассматривать как точки излома.

Таким образом, имеет место очевидная закономерность: ожидать образования заметных количеств углеводородов можно лишь в условиях общего недостатка кислорода (речь идёт о его соединениях, а не о свободном кислороде), когда основную роль начинают играть реакции дегидрирования углеводородов.

#### Список литературы

1. Нейланд О. Я. Органическая химия. М.: «Высшая школа», 1990. 751 с.
2. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа. Пер. с англ. М.: «Химия», 1987. 248 с.
3. Алексеев Ф. А., Войтов Г. И., Лебедев В. С. и др. Метан. М.: «Недра», 1978. 310 с.
4. Катализ в C1-химии. Под ред. В. Кайма. Пер. с англ. Л.: «Химия», 1987. 296 с.
5. Таран Ю. А. О каталитических свойствах изверженных пород // Вулканология и сейсмология. 1980. № 5. С. 89 – 93.
6. Справочник химика. Ред.: Никольский Б. П. и др. В 7-и тт. Т. III. М., Л., Химия, 1965. 1008 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А. А., Пономаревой А. М.. СПб.: «Специальная литература», 1999. 232 с.
8. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 272 с.