МЕХАНИЗМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ВОДОРОД*

Аман Ильясович Хасиетов,
Исполняющий обязонности начальника управлении Добыча газа, газового конденсата государственного концерна «Туркменгаз»

Дурдымурат Гурбанович Гадамов,
Директор Международного научно-технологического парка Академии наук Туркменистана, доктор химических наук

Аннамурат Аширов,
Начальник отдела Научно-исследовательского института природного газа государственного концерна «Туркменгаз», доктор технических наук, профессор

Аннотация

Подробно обоснована невозможность с термодинамической точки зрения прямого превращения метана с участием кислорода в углеводороды со связями С–С. Изложены механизмы физико-химических превращений метана в синтез-газы с различными молярными отношениями H_2/CO и H_2/CO_2, обоснована их научная и практическая ценность, разработана классификация промышленно значимых синтез-газов для получения жидких углеводородов и водорода.

Ключевые слова: метан, углеводороды, водород, карбонмонооксид, синтез-газ, карбондиоксид, энергия разрыва, адсорбция, конверсия.

Получение жидких углеводородов и водорода из природного газа (метана) является важной задачей.

Изучению физико-химических превращений метана в различные углеводороды и водород, совершенствованию их технологий и разработке инновационных технологий посвящены работы Д. Гадамова и Д. Сапбаева (Sapbaýew, Saparowa, Ataýewa, 2023; Sapbaýew, Aşyrow, 2019; Sapbaýew, Gadamow, 2024), А. Аширова (Aşyrow, 2015; Aşyrow, Babaýew, 2017), Г. Агаджанова (Agajanow, Aşyrow, 2020; Agajanow, Hasiýetow, Aşyrow, 2024; Agajanow, Gadamow, Aşyrow, 2020) и М. Бабаева (Babaýew, Aşyrow, 2018; Babaýew, Bäşimow, Aşyrow, Ataýewa, Bebitow, 2022; Babaýew, Aşyrow, 2023; Babaýew, Sapbaýew, Aşyrow, Ataýewa, 2023). В то же время, изучение механизмов физико-химических превращений метана в углеводороды и водород остаётся важной задачей.

Метан (CH_4) является самым простым углеводородом, молекула которого состоит из одного атома углерода и четырёх атомов водорода.

Молекулы жидких углеводородов, например, высших парафинов (CH_3– CH_2–$(CH_2)_{n–3}$–CH_3) и высших олефинов (CH_2=CH–$(CH_2)_{n–3}$–CH_3), как видно из их формул (в этих формулах n - число метиленовых групп), состоят из цепей метиленовых групп =CH_2.

* Хасиетов А.И. e-mail: haxiaman@gmail.com
Гадамов Д.Г. e-mail: gadamov@gmail.com

Если изобразить формулу метана в виде (H_2=CH_2), можно увидеть, что в его молекуле содержится метиленовая группа =CH_2 и излишний водород. Другими словами, метан является важным потенциальным источником для получения водорода и углеводородов.

Для получения жидких углеводородов из метана, т.е. для создания цепи метиленовых групп, необходимо возникновение углеродных связей С–С.

При поверхностном рассмотрении кажется вероятной димеризация метана с участием кислорода и возникновение углеродной связи С–С:

$$2CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_3–CH_3 + H_2O - ?$$

Однако, для осуществления этой реакции в первую очередь придётся разорвать С–Н связи в молекуле метана и получить метиловый радикал:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$$

Средняя энергия разрыва С–Н связей метана 415 кДж/моль [15].

Молекула метана – тетраэдр, угол между валентностями 109°28’. Метиловый радикал – плоская частица, обладает сильным электроотрицательным свойством, угол между валентностями 120° (Рябов, 2012).

Энергия разрыва первой С–Н связи в молекуле метана 428 кДж/моль.

Димеризация метиловых групп и возникновение углеродной связи С–С возможны, если энергия разрыва этой связи выше энергии разрыва С–Н связи в молекуле метана. На самом деле, энергия разрыва С–С связи равна 352 кДж/моль, т.е. меньше энергии разрыва С–Н связи, разница 428 – 352 = 76 кДж/моль.

Поэтому возникновение связи С–С термодинамически невозможно.

На самом деле при парциальном окислении метана кислородом происходит лёгкий с термодинамической точки зрения процесс, в результате которого образуется смесь карбонмонооксида и водорода с молярным отношением 2:1 (синтез-газ):

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

Процесс проходит в термической печи при 1200-1300°С. Степень превращения метана в синтез-газ достигает 98%, в малом количестве образуется карбондиоксид.

В этом процессе сначала метан распадает на радикалы с отрывом водородных атомов.

При разрыве первой С–Н связи образуется метиловый радикал:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$$

Энергия разрыва первой С–Н связи 428 кДж/моль.

При разрыве второй С–Н связи образуется метиленовый радикал:

$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$$

Энергия разрыва второй С–Н связи 452 кДж/моль.

При разрыве третьей С–Н связи образуется метилиновый радикал:

$$CH_2 \rightarrow CH + H$$

Энергия разрыва третьей С–Н связи 348 кДж/моль.

При разрыве четвёртой С–Н связи образуется атом углерода:

$$CH \rightarrow C + H$$

Атом углерода соединяется с радикалом кислорода и образуется карбонмонооксид с сильной тройной С≡О связью в молекуле:

$$C + O \rightarrow C{\equiv}O$$

Энергия разрыва этой связи 1072 кДж/моль, что в 2,6 раза больше средней энергия разрыва С–Н связей метана (415 кДж/моль). Поэтому процесс проходит успешно и образуется стойкий карбонмонооксид.

Свободные водородные атомы рекомбинируются и выделяется водород:

$$4H \rightarrow 2H_2$$

Суммарное уравнение:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

Таким образом, конверсия метана в синтез-газ с молярным отношением 2:1 является первым этапом превращений метана в жидкие углеводороды и водород.

Недостатком парциальной кислородной конверсии метана в синтез-газ является большой расход кислорода (1 кг кислорода на 1 кг метана). Получение кислорода из воздуха требует больших капитальных вложений и энергетических затрат.

Большое значение имеет замена кислорода на водяной пар и карбондиоксид в качестве окисляющих агентов метана. В этом способе путём сжигания воздухом определённого объёма метана получают водяной пар и карбондиоксид и в то же время теплоту, нужную для эндотермических реакций конверсии метана (автотермический способ конверсии).

Полученную горячую смесь водяного пара и CO_2 смешивают с основным объёмом метана в молярном отношении $CH_4/H_2O/CO_2$ = 3:2:1. Смесь подвергается конверсии на катализаторе ($NiO \cdot MgO \cdot Al_2O_3$) при 650°С и получают синтез-газ с молярным отношением 2:1.

Уравнения реакций:

1. Полное сжигание метана (экзотермическая реакция):

$$0{,}25CH_4 + 0{,}5O_2 \leftrightarrows 0{,}25CO_2 + 0{,}5H_2O \qquad (+\ 890\ \text{кДж/моль}) \qquad (1)$$

2. Конверсия в каталитическом реакторе (эндотермические реакции):

- конверсия метана водяным паром:

$$0{,}5CH_4 + 0{,}5H_2O \leftrightarrows 0{,}5CO + 1{,}5H_2 \qquad (-\ 206\ \text{кДж/моль}) \qquad (2)$$

- конверсия метана карбондиоксидом:

$$0{,}25CH_4 + 0{,}25CO_2 \leftrightarrows 0{,}5CO + 0{,}5H_2 \qquad (-\ 248\ \text{кДж/моль}) \qquad (3)$$

(1), (2) и (3) реакции в суммарном виде:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \leftrightarrows CO + 2H_2 \quad (-57{,}5\ \text{кДж/моль})$$

Теплота экзотермической реакции расходуется на эндотермические реакции.

Экзотермическая теплота: 0,25 моль·890 кДж/моль = 222,5 кДж.

Эндотермическая теплота: 0,5 моль·206 кДж/моль + 0,25 моль·248 кДж/моль = 165 кДж.

Суммарная теплота: 222,5 – 165 = 57,5 кДж – общий процесс немного экзотермичен.

В этом способе образуется синтез-газ с молярным отношением 2:1.

Изучен второй способ снижения расхода кислорода – замена определённого количества кислорода на водяной пар.

Например, при конверсии паро-газовой смеси с молярным отношением $CH_4/H_2O/O_2$ = 2:1:0,5 возможно протекание в реакторе следующих реакций:

1. Парциальное окисление метана:

$$CH4 + 0{,}5O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2 \qquad (+\ 35{,}6\ \text{кДж/моль})$$

2. Окисление метана водяным паром:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \qquad (-\ 206\ \text{кДж/моль})$$

В суммарном виде:

$$CH_4 + 0{,}5H_2O + 0{,}25O_2 \rightleftarrows CO + 2{,}5H_2$$

Как видно из суммарного уравнения, образуется синтез-газ с молярным отношением H_2/CO = 2,5:1, расход кислорода уменьшается в 2 раза.

Синтез-газы с молярными отношениями H_2/CO=2:1 и H_2/CO=2,5:1 являются важным сырьём для получения жидких углеводородов.

Разделяя эти синтез-газы на водород и карбондиоксид можно получить водород как товарный продукт, однако для этого потребуется сжигать токсичный карбонмонооксид кислородом воздуха и выбрасывать образующийся карбондиоксид в атмосферу:

$$CO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2$$

Вторая причиной, ограничивающей использование синтез-газов H_2/CO=2:1 и H_2/CO = 2,5:1 для получения водорода, является малая молярная доля водорода в их составе.

Для получения из метана синтез-газа с более высокой долей водорода (H_2/CO = 3:1) конверсия осуществляется с использованием водяного пара при 800-900°С на никелевом катализаторе, нанесённом на оксиды $Al_2O_3 \cdot MgO$:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2 \qquad (-206 \text{ кДж/моль})$$

Реакция – эндотермическая, требуется подвод тепла извне.

В соответствии с радикальным механизмом конверсии метана водяным паром, метан через атомы углерода и водорода адсорбируется на катализаторе и образует сначала метиловый, затем метиленовый радикалы с выделением 1 моли водорода; молекула воды адсорбируется через атом кислорода, при взаимодействии адсорбированной воды и метиленового радикала выделяются 2 моли водорода и карбонмонооксид:

$$CH_4 + 2\underline{Kt} \leftrightarrows \underline{Kt}..CH_3 + \underline{Kt}..H$$

$$\underline{Kt}..CH_3 + \underline{Kt} \leftrightarrows \underline{Kt}..CH2 + \underline{Kt}..H$$

$$2\underline{Kt}..H \leftrightarrows 2\underline{Kt} + H_2$$

$$H_2O + \underline{Kt} \leftrightarrows Kt..OH_2$$

$$\underline{Kt}..C(H_2)..O(H_2)..\underline{Kt} \leftrightarrows 2\underline{Kt} + CO + 2H_2$$

Суммарное уравнение:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2$$

Как видно, образуется синтез-газ-1 с молярным отношением H_2/CO = 3:1.

С целью повышения молярной доли водорода в синтез-газе и превращения токсичного карбонмонооксида в нейтральный карбондиоксид, синтез-газ-1 с молярным отношением H_2/CO = 3:1 подвергается дополнительной конверсии водяным паром при 350-400°С на катализаторе и получается синтез-газ-2 с молярным отношением H_2:CO_2= 4:1:

$$CO + (3H_2) + H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 \qquad (+40{,}9 \text{ кДж/моль})$$

Синтез-газ-2 охлаждается и способом этаноламиновой абсорбции разделяется на водород и карбондиоксид, водород получают как товарный продукт, карбондиоксид выбрасывается в атмосферу.

Процесс происходит по радикальному механизму: карбонмонооксид через атом углерода, молекула воды через атом кислорода адсорбируются на бифункциональном катализаторе, адсорбированные активные радикалы взаимодействуют с выделением водорода и карбондиоксида:

$$\underline{Kt} + C{\equiv}O \leftrightarrows \underline{Kt}..C{=}O$$

$$\underline{Kt} + H_2O \leftrightarrows \underline{Kt}..OH_2$$

$$\underline{Kt}...C{=}(O)..O(H_2)..\underline{Kt} \leftrightarrows 2\underline{Kt} + CO_2 + H_2$$

Суммарное уравнение: $CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$

Конверсия синтез-газа-1 водяным паром проходит успешно при 350-400°С. Процесс нельзя совмещать с конверсией метана, потому что метан способен конвертироваться только при высоких температурах (800–900°С).

Синтез-газ-2 с молярным отношением H_2:CO_2= 4:1 является важнейшим сырьём для получения водорода, однако связан с выбросом CO_2 в атмосферу.

По результатам выполненных исследований разработана классификация промышленно значимых синтез-газов (таблица).

Таблица

Классфикация синтез-газов

Синтез-газы			
№	**Вид синтез-газа**	**Основной способ получения синтез-газа**	**Основное направление использования синтез-газа**
1	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO =1:1	Конверсия метана карбондиоксидом	Производство карбонмонооксида
2	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO =1,5:1	Конверсия метана карбондиоксидом и кислородом	Производство карбонмонооксида
3	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO = 2:1	Автотермическая конверсия метана карбондиоксидом и водяным паром	Производство жидких углеводородов
4	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO = 2,5:1	Конверсия метана кислородом и водяным паром	Производство жидких углеводородов и водорода
5	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO = 3:1	Конверсия метана водяным паром	Производство жидких углеводородов и водорода
6	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO_2 = 3,5:1	Конверсия H_2/CO=2,5:1 синтез-газа водяным паром	Производство водорода Производство карбондиоксида
7	Синтез-газ с молярным отношением H_2/CO_2 = 4:1	Конверсия H_2/CO=3:1 синтез-газа водяным паром	Производство водорода Производство карбондиоксида

Для получения приведённых в таблице синтез-газов подвергаются конверсии следующие газовые смеси:

1. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO =1:1 конвертируется газовая смесь с молярным отношением CH_4/CO_2 =1:1.

2. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO =1,5:1 конвертируется газовая смесь с молярным отношением $CH_4/CO_2/O_2$= 3:1:1.

3a. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO=2:1 конвертируется газовая смесь с молярным отношением CH_4/O_2=1:0,5.

3b. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO=2:1 конвертируется газовая смесь с молярным отношением $CH_4/H_2O/CO_2$=3:2:1.

4. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO=2,5:1 конвертируется газовая смесь с молярным отношением $CH_4/H_2O/O_2$=2:1:0,5.

5. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO=3:1 конвертируется газовая смесь с молярным отношением CH_4/H_2O =1:1.

6. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO_2=3,5:1 на первом этапе конвертируется газовая смесь с молярным отношением $CH_4/H_2O/O_2$ = 2:1:0,5 и получают синтез-газ-2 с молярным отношением H_2/CO=2,5:1, на втором этапе синтез-газ-2 конвертируется водяным паром.

7. Для получения синтез-газа с молярным отношением H_2/CO_2 = 4:1 на первом этапе конвертируется газовая смесь с молярным отношением CH_4/H_2O=1:1 и получают синтез-газ-2 с молярным отношением H_2/CO = 3:1, на втором этапе синтез-газ-2 конвертируется водяным паром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berkarar döwletiň täze eýýamynyň Galkynyşy: Türkmenistany 2022–2052-nji ýyllarda durmuş-ykdysady taýdan ösdürmegiň Milli maksatnamasy. – Aşgabat: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2022, 328 s.

2. *Aşyrow A.* Tebigy gazyň konwersiýa hadysalarynyň mehanizmleri. Nebitgaz pudagy ösüş ýolunda. – Aşgabat: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2015, 381–394 s.

3. *Aşyrow A., Babaýew M. M.* Gazy we kondensaty gaýtadan işlemegiň himiýasy we tehnologiýasy. – Aşgabat: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2017, 836 s.

4. *Agajanow G.W, Aşyrow A.* Tebigy gazdan metanoly, winilasetaty we poliwinilspirti almak usuly. № 926 çäklendirilen Patent. 29.12.2020.

5. *Agajanow G.W., Hasiýetow A., Aşyrow A.* Metandan ýokary olefinleri we wodorody almagyň innowasion tehnologiýasy. //Türkmenistanda innowasiýa tehnologiýalary. Ylmy-amaly elektron žurnal. – 2024. – 1 (5). S.– 13–24. https://journal.scitech.gov.tm

6. *Agajanow G.W., Gadamow D.G., Aşyrow A.* Tebigy gazyň metanola we benzine konwersiýasynyň mehanizmleri we innowasion tehnologiýalary. Himiýa institutynyň ylmy işleriniň ýygyndysy.VIII goýberiliş. – Aşgabat: Ylym, 2020, 15–22 s.

7. *Sapbaýew D., Saparowa A., Ataýewa A.* Tebigy gazdan ýokary hilli benzini almagyň fiziki-himiki esaslary we innowasion tehnologiýasy. Himiýa institutynyň ylmy işleriniň ýygyndysy. XI goýberiliş. – Aşgabat: Ylym, 2023, 164–168 s.

8. *Sapbaýew D., Aşyrow A.* Tebigy gazdan suwuk gidrokarbonlary almagyň usuly. Türkmenistanyň çäklendirilen patenti № 881. C07C 15/00. 04.10.2019.

9. *Sapbaýew D., Gadamow D.G.* Tebigy gazdan ýokary hilli benzini almagyň innowasion tehnologiýasy. //Türkmenistanda innowasiýa tehnologiýalary. Ylmy-amaly elektron žurnal. – 2024. – 1 (5). S.– 25–37. https://journal.scitech.gov.tm

10. *Babaýew M. M., Aşyrow A.* Tebigy gazdan ýokary oktanly suwuk gidrokarbonlary almak usuly. № 825 çäklendirilen patent. 11.04.2018.

11. *Babaýew M, Bäşimow A., Aşyrow A., Ataýewa A., Bebitow U.* Tebigy gazdan wodorody almagyň fiziki-himiki aýratynlyklary we tehnologiýalary. Himiýa institutynyň ylmy işleriniň ýygyndysy. X goýberiliş. – A.: Ylym, 2022, 234–260 s.

12. *Babaýew M., Aşyrow A.* Türkmenistanda tebigy gazdan wodorod ýangyjyny öndürmegiň mümkinçilikleri, şertleri we wajyp meseleleri. Türkmenistanyň nebiti, gazy we mineral serişdeleri. 2023. – № 3.– S. 2-6.

13. *Babaýew M.M., Sapbaýew D. I., Aşyrow A., Ataýewa A.* Tebigy gazdan ýokary oktan sanly gidrokarbonlary we alkanollary almagyň innowasion tehnologiýasy. Himiýa institutynyň ylmy işleriniň ýygyndysy. XI goýberiliş. – A.: Ylym, 2023, 124–129 s.

14. *Рябов В. Д.* Химия нефти и газа. – М.: ИД «Форум», 2012. 336 с.