

# A folyékony üzemanyagok mesterséges előállítása Fischer–Tropsch-eljárással

*Kiss Ernő – Kiss Ferenc*

## 1. Bevezetés

A folyékony üzemanyagok mesterséges előállítása a Fischer–Tropsch-eljárásról alapszik. Iparilag az izzó szenet vízgőzzel reagáltatják, és így szintézisgázt kapnak (szén-monoxid és hidrogén keverékét), amely megfelelő hőmérsékleten és nyomáson, katalizátor jelenlétében, szénhidrogén-molekulákká kondenzálódik. (Ez az eljárás főként Dél-Afrikára jellemző.) Ugyanez a folyamat kivitelezhető akkor is, ha földgázt használnak kiinduló anyagként, ahogy jellemzően Malajziában, Katarban. A fenntartható fejlődés szempontjából a két említett folyamat nem elfogadható, mert mindkettő fosszilis nyersanyag felhasználásán alapszik, emellett még jelentős mennyiségű szén-dioxid és egyéb káros, üvegházhatást keltő gáz is a levegőbe kerülhet. A dolgozat végén rövid áttekintést adunk a Szerbiában végzett, Fischer–Tropsch-eljárást alkalmazó kísérletek eredményeiről.

## 2. Történelmi áttekintés

A folyékony üzemanyagok mesterséges előállítása Franz Fischer és Hans Tropsch nevéhez fűződik. A két kutató a Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr (az intézet mai neve Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) munkatársai voltak, akik a 20. század húszas éveiben sikeresen kidolgozták az eljárást. A szintézisgázt a szén elgázosításával kapták, mégpedig úgy, hogy az izzó szenet vízgőzzel reagáltatták. Az így nyert szén-monoxid és hidrogén keverékét megfelelő hőmérsékleten és nyomáson katalizátor jelenlétében reagáltatták. A kondenzációs folyamat termékei metán<sup>1</sup> és folyékony szénhidrogének voltak.<sup>2</sup> Az említett szénhidrogének mellett metanol is kimutatható mennyiségben keletkezett.<sup>3</sup> A kapott termékek keveréke alkalmas volt a belső égésű motorok működtetésére. A folyékony mesterséges üzemanyagok gyártásának technológiáját már

<sup>1</sup> FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1923): Über die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan am Eisenkontakt unter Druck. *Brennstoff-Chemie*, No. 4. 193–197.

<sup>2</sup> FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1923): Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. *Brennstoff-Chemie*, No. 4. 276–285.

<sup>3</sup> FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1925): Methanol und Synthol aus Kohlenoxyds als Motorbetriebstoff. *Brennstoff-Chemie*, No. 6. 233–234.

1926-ban megoldottnak tekintették.<sup>4</sup> Fischer és Tropsch vasalapú katalizátorokat alkalmaztak. Ezek stabilitása nem volt kielégítő. Helmut Pichler a problémát úgy oldotta meg, hogy magasabb nyomáson vezette a folyamatot. Az eljárás folyamán nemcsak alacsony szénatomszámú szénhidrogéneket kapott, hanem nagy molekulájú paraffinokat is.<sup>5</sup> A vasalapú katalizátorokat később felváltották a kobaltalapú katalizátorok, amelyek diatómaföld (elhalt kovamoszatok mikrokristályos vázai) hordozókra horgonyoztak le. Németországban 1940-ben 72 ezer, 1943-ban pedig 124 ezer barrel (~158,9 liter) műbenzint gyártottak le naponta. Ez az üzemanyag-mennyiség a háborús évek szükségleteinek 57%-át fedezte, valamint 92%-át a légi haderőnek.<sup>6</sup> A II. világháború után az USA, Nagy-Britannia, Kanada és a Szovjetunió a németországi műbenzint gyártó üzemeket ellenőrzésük alá vonták, egészen 1970-ig.<sup>7</sup> Az USA-ban az első műbenzinyártó üzem a texasi Brownsvilleben építették fel 1945 és 1950 között,<sup>8</sup> a Szovjetunióban pedig 1952-ben, Novocserkasszkban, Rosztov régióban.<sup>9</sup>

Mivel Dél-Afrika hatalmas mennyiségű és jó minőségű szénrel rendelkezik, Fischer–Tropsch-eljárással jelentős mennyiségű mesterséges üzemanyagot gyárt (CTL, Coal To Liquid). Malajzia és Katar pedig nagy földgáztartalékokkal rendelkeznek, ezért ebből a fosszilis nyersanyagból (GTL, Gas To Liquid) Fischer–Tropsch-eljárással ugyancsak mesterséges folyékony üzemanyagot gyártanak (1. táblázat).

1. táblázat

*Mesterséges folyékony üzemanyagok gyártása Fischer–Tropsch-eljárással*

Ország	Üzem	Kapacitás, barrel/nap
Dél-Afrika	Sasol I, Sasolburg	5 600–8 000
Dél-Afrika	Sasol II & Sasol III, Secunda	124 000–154 000
Dél-Afrika	Mossgas, Mossel Bay	22 500
Malajzia	Bintulu GTL, Bintulu	14 700
Katar	Oryx GTL	32 400
Katar	Pearl GTL, Rass Laffan	140 000
Összesen		339 200–371 600

*Forrás:* GLEBOVA, O. (2013): *Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects*. Oxford, University of Oxford, The Oxford Institute for Energy Studies alapján a szerzők szerkesztése

<sup>4</sup> FISCHER, F. – TROPSCHE, H. (1926): Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergangsprodukten der Kohlen. *Brennstoff-Chemie*, No. 7. 97–104.; FISCHER, F. – TROPSCHE, H. (1926): Über Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds. *Brennstoff-Chemie*, No. 7. 299–300.

<sup>5</sup> PICHLER, H. (1938): Über die Auffindung und Synthese neuer höchstmolekularer Paraffine. *Brennstoff-Chemie*, No. 19. 226–230.

<sup>6</sup> Lásd: [www.angtl.com/pdfs/HistoryofF-T.pdf](http://www.angtl.com/pdfs/HistoryofF-T.pdf) (A letöltés dátuma: 2016. 03. 12.)

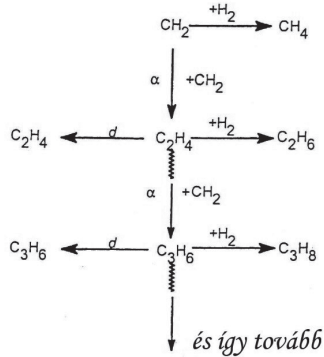
<sup>7</sup> Uo.

<sup>8</sup> Uo.

<sup>9</sup> GLEBOVA, O. (2013): *Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects*. Oxford, University of Oxford, The Oxford Institute for Energy Studies.

### 3. A Fischer–Tropsch-eljárás alapjai, állapota és tendenciák

A szintézisgázt a Fischer–Tropsch-eljárásnál szén-monoxid és hidrogéngázok keveréke képezi. A szénhidrogének keletkezése alkalmával a vegyi kötés a szén-monoxid-molekulában felszakad, a hidrogén a szénatomra kötődik, és ennek eredményeként metilénsoport ( $-\text{CH}_2-$ ) és víz keletkezik:  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow -(\text{CH}_2)- + \text{H}_2\text{O}$ . A reakció megismétlődése után újabb metilénsoport keletkezik, és ezek kondenzációjával kialakul a szénhidrogénlánc  $-(\text{CH}_2)_n-$ . A szénhidrogénlánc növekedése és terminációja az 1. ábrán látható.

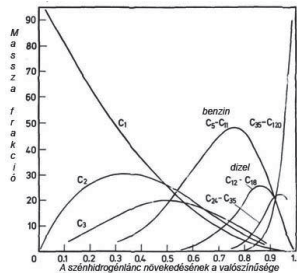


1. ábra

*A szénhidrogénlánc propagációja és terminációja*

*Forrás: DRY, M. E. (2002): The Fischer–Tropsch Process: 1950–2000. Catalysis Today, Vol. 71. No. 3–4. 227–241. alapján a szerzők szerkesztése*

Ha elfogadjuk, hogy a lánc növekedésének valószínűsége nem függ a lánc hosszától, akkor a termékek eloszlása kiszámolható lesz az Anderson–Schulz–Flory-féle eloszlási függvényből. A láncnövekedés valószínűségi értékeinek ( $\alpha$ ) függvényében a különböző szénhidrogéntermékek eloszlását a 2. ábra szemlélteti. A láncnövekedés valószínűségének értéke egyenesen arányos a szénhidrogénlánc propagációjának sebességével, és fordítottan arányos a szénhidrogénlánc-propagáció és -termináció sebességének összegével ( $\alpha = rp / rp + rt$ ).



2. ábra

*A Fischer–Tropsch-eljárással kapott szénhidrogéntermékek eloszlása*

*Forrás: www.tc2.ch.tum.de/fileadmin/tuchtc2/www/ICP1/ICP1\_1314/9-FT\_synthesis-2013\_PW.pdf (A letöltés dátuma: 2016. 03. 12.) alapján a szerzők szerkesztése*

A szénhidrogének eloszlását a szénatomok (C) számának (n) függvényében (Fn) ki lehet számítani minden ( $\alpha$ ) értékre, nulla és egy között, az említett Anderson–Schulz–Flory-féle eloszlási függvény alapján:  $F_n = n \cdot (1-\alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1}$ .

A Fischer–Tropsch-eljárás termékeinek elméleti eloszlása megegyezik a kísérleti úton kapott termékek eloszlásával. Eltérést csak a metán és az etán-/etén frakciók mutatnak.<sup>10</sup> Fontos megemlíteni, hogy a folyamatban nemcsak szénhidrogének keletkezhetnek, hanem alkoholok is. Ez akkor történik meg, hogyha a hidrogénmolekula rákapcsolódik a szén-monoxid-molekulára, mégpedig úgy, hogy a szén-monoxid-molekula nem szakad fel,  $-(\text{HCOH})-$ .<sup>11</sup>

A Fischer–Tropsch-szintézis alkalmával szerkezetérzékeny (structure sensitive) reakciók játszódnak le. Ezek olyan reakciók, amelyeknek sebessége változó a katalizátor kristályrácssíkjának vagy az aktív fém szemcsék méreteinek függvényében. De ez a szerkezeti érzékenység kevésbé kifejezett, mint az ammónia szintézisének esetében vas katalizátorokon.<sup>12</sup> A Fischer–Tropsch-reakciók mechanizmusa még ma sem teljesen világos, még a legrégebbi vas, illetve kobalt katalizátorok esetében sem.<sup>13</sup> A különböző komputer technikák a kutatók nagy segítségére lehetnek.<sup>14</sup>

Végül meg kell említenünk, hogy kísérleti szinten ma már biomasszából (fa, szalma, papíripari hulladék stb.) is állítanak elő folyékony üzemanyagot (BTL, Biomass to Liquid). Az így kapott üzemanyag előállításakor az üvegházhatást keltő gázok csökkennek, azonban ezek az eljárások nagyban hozzájárulnak az eutrofizációhoz, ami a folyó- és állóvizek állatvilágára káros hatással van.<sup>15</sup> Úgyhogy a folyékony üzemanyag gyártása Fischer–Tropsch-eljárással környezetvédelmi szempontból még vitatott kérdés. Alapos életciklus-elemzések (LCA, Life Cycle Assessment) a jövőben talán kedvező megoldást fognak adni erre a problémára is.

#### 4. A Fischer–Tropsch-eljárásban alkalmazott katalizátorok

A nagyiparban fém vas és kobalt katalizátorokat alkalmaznak, hogy a szintézisgázt átalakítsák szénhidrogénekké. Noha a nikkell katalizátor jelentősen olcsóbb a kobalt katalizátornál, a Fischer–Tropsch-eljárásban mégsem alkalmazzák, mert az így vezetett folyamatban jelentősen több metán keletkezik, mint a kobalt, illetve vas katalizátorok jelenlétében. Emellett a nikkell katalizátor erőteljesen végzi a keletkezett olefinek hidrogenolízisét. A ruténium

<sup>10</sup> DRY, M. E. (2002): The Fischer–Tropsch Process: 1950–2000. *Catalysis Today*, Vol. 71. No. 3–4. 227–241.

<sup>11</sup> SCHULZ, H. (1999): Short History and Present Trends of Fischer–Tropsch Synthesis. *Applied Catalysis: General*, Vol. 186. No. 1–2.

<sup>12</sup> BOUDART, M. – McDONALD, M. A. (1984): Structure Sensitivity of Hydrocarbon Synthesis from CO and H<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 88. No. 11. 2185–2195.

<sup>13</sup> DAVIS, B. H. (2009): Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction Mechanisms for Iron Catalysts. *Catalysis Today*, No. 141. 25–33.; BEZEMER, G. L. et alii (2006): Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128. No. 12. 3956–3964.

<sup>14</sup> FAJÍN, J. L. C. – CORDEIRO, M. N. D. S. – GOMES, J. R. B. (2015): Fischer–Tropsch Synthesis on Multicomponent Catalysts: What Can We Learn from Computer Simulations? *Catalysts*, Vol. 5. No. 1. 3–17.

<sup>15</sup> JUNGBLUTH, N. – BÜSSER, S. – FRISCHKNECHT, R. – TUCHSCHMID, M. (2008): *Life Cycle Assessment of Biomass-to-Liquid Fuels*. ESU-Services GmbH, Uster.

katalizátorok aktivitása és szelektivitása jó, de ezeket a katalizátorokat nem alkalmazzák, mert jelentősen drágábbak az imént említetteknél.

A Fischer–Tropsch-katalizátorokat leggyakrabban kicsapásos (precipitáció) módszerrel szintetizálják. A megfelelő aktív fémionokat (vas, kobalt) kicsapatják az oldatból leginkább valamilyen  $\text{SiO}_2$  vagy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alapú hordozóra. A kicsapásos módszer mellett ismert a megfelelő katalizátorkomponensek egybeolvasztása is. A vasalapú katalizátorokban alkálifémeket használnak, hogy stabilizálják a vasat a hordozó felületén, valamint hogy a katalizátor felülete bázisos kémhatású legyen.<sup>16</sup> A savas kémhatású katalizátorok felületére könnyen szénalapú tisztátalanságok válnak ki, amelyek elszennyezik a katalizátor felületét. A szénhidrogénlánc növekedésének valószínűsége az alkálifémek esetében a következő sorrendben nő: Li, Na, K, és Rb.<sup>17</sup> Az ipari katalizátorokban leggyakrabban a kálium szolgál promotorként, ami mindenekelőtt gazdasági szempontból nézve indokolt. Az elektronegatív anionok ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  stb.) csökkentik a katalizátorok aktivitását. A réz promotor elősegíti a vas-oxidok könnyebb redukcióját fémes vasra.<sup>18</sup> Kobalt katalizátorok esetében promotorként leggyakrabban nemesfémeket alkalmaznak (Pt, Ru, Re). Ezek megnövelik a katalizátorok aktivitását, valamint megkönnyítik a vas-oxidok redukcióját.<sup>19</sup> A kobaltalapú katalizátorok termékeiben kevesebb van az olefinekből és az oxigéntartalmú vegyületekből, mint a vas katalizátorok termékeiben. A kobaltalapú katalizátorok eredményesen működnek alacsonyabb hőmérsékleteken és alacsonyabb nyomásokon is, mint a vas katalizátorok. Ilyen körülmények között jelentősen csökken a metántermelés.<sup>20</sup>

A Fischer–Tropsch-katalizátorok elöregedése (aktivitás és szelektivitas csökkenése) magyarázható az aktív katalitikus centrumok kémiai összetételének megváltozásával a termelés folyamán (az atomos fém oxidálódik, rossz összetételű vaskarbidok alakulnak ki), valamint fizikai változásokkal is. Utóbbiak közé tartozik a kristályszemcsék megnövekedése, ami a katalizátorok aktív felületének csökkenéséhez vezethet. A katalizátormérgezés lehet mechanikai eredetű, mikor a katalizátor felülete elszennyeződik a kiváló koromtól ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  vagy  $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ ), vagy kémiai eredetű: például a kénvegyületek erős mérgeknek számítanak, ha a vas centrumokra kötődnek.<sup>21</sup>

## 5. A Fischer–Tropsch-eljárás feltételei a nagyiparban és az alkalmazott reaktor típusok

A nagyiparban a hőmérséklet függvényében a Fischer–Tropsch-eljárásnak két változata ismeretes: a magas hőmérsékletű (HTFT, High Temperature Fischer–Tropsch, 300–350 °C) és az alacsony hőmérsékletű (LTFT, Low Temperature Fischer–Tropsch, 200–240 °C). A magas hőmérsékletű eljárásban vas katalizátorokat alkalmaznak benzin és kis molekulatömegű olefinek gyártására. Az alacsony hőmérsékletű eljárásban kobalt (ritkábban

<sup>16</sup> DRY 2002, SCHULZ 1999.

<sup>17</sup> DRY 2002.

<sup>18</sup> SCHULZ 1999.

<sup>19</sup> DRY 2002.

<sup>20</sup> DRY 2002.

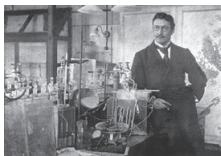
<sup>21</sup> DRY 2002.

vasalapú) katalizátorokat alkalmaznak nagy molekulatömegű lineáris láncú viaszok előállítására.<sup>22</sup>

Minél alacsonyabb a szén-monoxid parciális nyomása a szintézisgázban, annál kisebb a katalizátor felületének befedése a metilénsoportokkal, úgyhogy a szénhidrogénlánc növekedésének a valószínűsége kisebb lesz, a metilénsoport deszorpciójának, vagyis a rövidebb szénhidrogéntermékek deszorpciójának valószínűsége pedig nagyobb. A szintézisgázban a hidrogén parciális nyomásának növekedésével a telített szénhidrogének keletkezésének a sebessége nőni fog, akárcsak a folyamat terminációja is (1. ábra). Ezek szerint a H<sub>2</sub>/CO arány növekedésével a Fischer–Tropsch-eljárás szelektivitása eltolódik a nagy tömegű telített szénhidrogének irányába. Mégis a folyamat helyes kiértékelése nem ilyen egyszerű, mivel a folyamatban szén-dioxid és vízgőz is keletkezik, ami szintén kihatással van a termékek, valamint az egyensúlyi állapot kialakulására.<sup>23</sup>

A szénhidrogének keletkezése hőfelszabadulással jár. A jelentős mennyiségű hő elvezetése a reaktorokból nem egyszerű folyamat. Ugyanakkor a felszabaduló hő lokális gócpontokat alakíthat ki, ami a katalizátor szintereződéséhez vezethet. A katalizátor apróbb pórusai eldugulnak, és a metántermelés jelentősen megnövekszik. A nagy mennyiségű felszabaduló hő elvezetését részben el lehet érni azzal is, hogy a szintézisgázt nagy sebességgel áramoltatják a reaktorok csöveiben, valamint a katalizátorszemcsék helyes pakolásával, hogy elősegítsék a gázok turbulens mozgását (többcsövű reaktorok, amelyekben a katalizátorszemcsék nyugvó helyzetben vannak). Hőelvezetés szempontjából nagyon előnyösnek bizonyultak a fluidizációs (a katalizátorszemcsék lebegnek a szintézisgáz áramlatában) rendszerű reaktorok.<sup>24</sup> A fluidizációs reaktorok közül a kétfázisú (szintézisgáz és szilárd katalizátor), valamint a háromfázisú (szintézisgáz, szilárd katalizátor, amely megfelelő folyadékban van szuszpendálva) reaktorokat alkalmazzák.<sup>25</sup> Legeredményesebbeknek a háromfázisú reaktorok mutatkoztak. Ezeket követik a Kellogg-reaktorok, amelyekben a szintézisgáz, valamint a szilárd katalizátorszemcsék sokszoros körforgást végeznek (recirkuláció). Az ipari termelés körülményei között a rögzített katalizátorrétegű reaktorok bizonyultak a legkevésbé hatékonyak. Ezért Dél-Afrikában a Kellogg-reaktorokat (Sasol II & Sasol III, Secunda) 1995 és 1999 folyamán lecserélték a háromfázisúakra.<sup>26</sup>

A 3. és 4. ábra szemlélteti a Fischer–Tropsch-eljárás fejlődését az elmúlt száz év folyamán, Franz Fischertől kezdve a Dél-Afrikában működő nagyipari üzemekig.



3. ábra

*Franz Fischer a laboratóriumában 1918-ban*

*Forrás: [www.google.com/search?q=Franz+Fischer+at+work+1918](http://www.google.com/search?q=Franz+Fischer+at+work+1918) (A letöltés dátuma: 2016. 03. 12.)*

<sup>22</sup> DRY 2002.

<sup>23</sup> DRY 2002.

<sup>24</sup> DRY 2002.

<sup>25</sup> DRY 2002.

<sup>26</sup> DRY 2002.



4. ábra

*A Dél-Afrikában működő Sasol II & Sasol III ipari művek, ahol naponta 124 000–154 000 hordó folyékony üzemanyagot termelnek*

*Forrás: [www.google.com/search?q=Sasol+II+%26+Sasol+III](http://www.google.com/search?q=Sasol+II+%26+Sasol+III) (A letöltés dátuma: 2016. 03. 12.)*

A Sasol-művektől kapott információk szerint a folyékony üzemanyag termelése a Fischer–Tropsch-eljárás szerint gazdaságos, ha a világpiacon a nyers kőolaj ára meghaladja a 30–40 USA dollárt hordónként (barrel). A tapasztalat azt mutatja, hogy a Fischer–Tropsch-eljárással kapott dízelolaj alkalmazása esetén kevesebb az el nem égett szénhidrogén maradék (HC), szén-monoxid (CO), nitrogén-oxidok (NO<sub>x</sub>), oldódó szerves frakciók (SOF), könnyen illanó szerves frakciók (VOF), korom részecskék (PM), policiklusos aromás szénhidrogének (PAH), mint a fosszilis dízel alkalmazásának esetében. A környezet elsavasodása és az eutrofizáció 5–40%-kal csökkenhet a fosszilis üzemanyagok alkalmazásához viszonyítva.<sup>27</sup> Természetesen ezek az adatok kizárólag a belső égésű motorokban felszabaduló anyagokra érvényesek, de nem azok előállítására. Egy teljes életciklus-elemzés esetében elképzelhető, hogy a kapott eredmények környezetvédelmi szempontból nem is olyan kedvezőek.

## 6. A Fischer–Tropsch-eljárás tanulmányozásának eredményei Szerbiában

A mesterséges folyékony üzemanyagok előállítása Fischer–Tropsch-eljárással Szerbiában 1981-ben kezdődött el. Ezek a kutatómunkák az Újvidéki Egyetem Technológiai Kara, valamint a Stanford University (California) közös projektjének Supported Iron Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis keretében folytak. A pénzügyi kereteket a National Scientific Foundation (Washington, USA), valamint a Vajdasági Tudományos Érdekközösség (Újvidék, Szerbia) biztosították.<sup>28</sup> A projekt kutatási ideje formálisan négy esztendeig tartott. Ennek elteltével a kutatások tovább folytatódtak, mégpedig a Szerb Tudományos és Művészeti Akadémia Katalízis Munkabizottságának és a Magyar Tudományos Akadémia Izotóp-kutató Intézetének keretében. A kutatások kerete legszűkebben szemlélve a vas katalizátor magnézium-oxid hordozóra korlátozódott, Fe/MgO. A kutatások folyamán tanulmányoztuk a magnézium-oxid eredetének a hatását, valamint különböző promotorok (Cu, Co, Mo, K, Al, Ca) hatását a katalizátor fázisainak kialakulására, a szintézis, a szárítás, a redukció és a katalizátor alkalmazásának idején. A katalizátorminták kicsapásos, valamint impregnálási eljárási módszerekkel készültek el. A promotorok a katalizátorokba mindig impregnálási módszerrel lettek beépítve. A katalizátorminták rendszeresen ~10 massa % vasat,

<sup>27</sup> *Annex XXXI. Synthetic Gasoline and Diesel Oil Produced by Fischer–Tropsch Technology. A Possibility for The Future?* (2007). Göteborg. Elérhető: [www.iea-amf.org/app/webroot/files/file/Annex%20Reports/AMF\\_Annex\\_31.pdf](http://www.iea-amf.org/app/webroot/files/file/Annex%20Reports/AMF_Annex_31.pdf) (A letöltés dátuma: 2016. 03. 12.)

<sup>28</sup> PUTANOV, P. et al. (1981–1982.; 1983–1984): *Supported Iron Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis*. Washington–Novi Sad, National Scientific Foundation.



illetve ~1 massa % promotort tartalmaztak. A prekursorok sóinak termikus lebontását rendszerint 350–450 °C hőmérséklet tartományban végeztük, még a vasvegyületek redukcióját 430 °C-on. Ezeket a viszonylag alacsony hőmérsékleteket azért alkalmaztuk, hogy a katalizátorban lehetőleg a legkevesebbre csökkentjük a szinterezést, és hogy finom, apró méretű vasfémszemcsék alakuljanak ki a magnézium-oxid hordozó felületén a redukció folyamán. A szintézisgáz összetétele  $H_2/CO = 2$  volt. Magát a Fischer–Tropsch-szintézist rendszerint 250 °C és 1 légkör természetes nyomásán végeztük el. A katalizátorminták aktivitását és szelektivitását gázkromatográfias műszerrel végeztük. A kutatások eredményeit a következő fontosabb dolgozatainkban jelentettük meg, amelyek kronológiai sorrendben vannak feljegyezve.<sup>29</sup>

### 6.1. A katalizátorhordozó szerepe

A magnézium-oxid hordozó szerepe meglehetősen összetett. Tulajdonságait jelentősen meghatározza eredete. A hidroxid eredetű prekursor magnézium-oxid-szemcséi nagyon kisméretűek és a kristályszemcsék nem orientálódnak semmilyen irányba. A bázikus hidroxikarbonátból keletkezett magnézium-oxid szemcséi lapocskákra, a magnézium-oxalátból keletkezett magnézium-oxid szemcséi pedig apró kockákra emlékeztetnek.<sup>30</sup> A különböző magnézium-oxid-alakzatok kihatnak nemcsak a vas-oxid redukciós tulajdonságaira, hanem a katalizátor katalitikus tulajdonságaira is. Hogyha a magnézium-oxid hordozót magnézium-oxalátból készítjük, amelynek prekuzora magnézium-nitrát volt, a redukált mintákban Mössbauer-spektroszkópiával kimutattuk a nulla vegyértékű vasszemcsék mellett az  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , valamint az  $Fe^{4+}$  ionokat is. A négy vegyértékű vasionok valószínűleg nem aktívak a szénhidrogének szintézisében. A vasionok és a magnézium-oxid egymással szilárd oldatokat képeznek.<sup>31</sup> Azt, hogy mekkora kihatással van a katalizátorhordozó tulajdonságaira a magnézium-oxid eredete, a következő példa jól illusztrálja. Mikor a magnézium-oxidot oxalátból készítettük el, amelynek prekuzora magnézium-nitrát volt, a katalizátor aktivitása egy teljes nagyságrenddel nagyobb volt, mint mikor olyan oxalátból készítettük el, amelynek a prekuzora magnézium-acetát volt, noha az inaktív (passzív)  $\theta$ - $Fe^3C$  vaskarbid mind a két katalizátormintában jelen volt. Ellenben, az aktív  $\chi$ - $Fe^5C^2$  vaskarbidfázis nem volt kimutatható a katalizátormintában, ahol a hordozó ősprekuzora magnézium-acetát volt.<sup>32</sup>

<sup>29</sup> BOŠKOVIC, G.; VLAJNIC, G.; KIŠ (KISS), E.; PUTANOV, P.; GUCZI, L.; LAZAR (LÁZÁR), K. szerzőcsoport munkái.

<sup>30</sup> PUTANOV, P. – KIŠ, E. – ZUPKOV, R. (1986): *SEM ispitivanje procesa formiranja MgO iz različitih prekursora*. Zbornik radova, 59–60. V. Jugoslavenski simpozij iz elektronske mikroskopije, Plitvička jezera.

<sup>31</sup> LAZAR, K. – KIŠ, E. – PUTANOV, P. – GUCZI, L. (1990): Stabilization of Intermediate Phases at Preparation of Fe/MgO Catalysts. *Hyperfine Interactions*, No. 57. 1975–1982.

<sup>32</sup> PUTANOV, P. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. – LAZAR, K. (1991): Effects of the Method of Preparation of  $MgC_2O_4$  as a Support Precursor on the Properties of Fe/MgO Catalysts. *Applied Catalysis*, Vol. 73. No. 1. 17–26.



## 6.2. A redukálható promotorok szerepe (Cu, Co, Mo)

Noha a réz nem mutat semmilyen aktivitást a Fischer–Tropsch-szintézisben, mégis jelentős szerepe van a vasionok redukálásában.<sup>33</sup> A kobalt maga is aktív a Fischer–Tropsch-szintézisben. A vassal a kobalt promotor vas és kobalt ötvözetet alkot, és ennek az ötvözetnek az aktivitása nagyobb, mint a két tiszta fémé.<sup>34</sup> A vaskarbidfázisok kialakulása ebben a mintában elmaradt, a termékek között jelentős mennyiségű oxigént tartalmazó molekulák (alkoholok) jelentek meg.<sup>35</sup> A molibdén promotor ugyancsak ötvözetet alkot a vassal. A molibdént tartalmazó katalizátorok aktivitására jelentős hatással van a katalizátorminta szárításának a feltételei. Ha a katalizátormintát vákuumban szárítjuk, akkor az könnyebben redukálható, mint azok a minták, amelyek szabad atmoszférikus körülmények között lettek szárítva.<sup>36</sup>

## 6.3. A nem redukálható promotorok szerepe (K, Al, Ca)

A kálium promotort alkalmazták leggyakrabban a Fischer–Tropsch katalizátorokban. Háttípusok szerint a kálium elektronikus, az alumínium pedig texturális promotor.<sup>37</sup> A mi kutatásaink eredményei nem támasztják alá azt az elméletet, hogy a káliumionok egyszerű elektrondonorként viselkednek, és így hatnak a katalizátor aktivitására és szelektivitására. A mi eredményeink arra a lehetőségre is rámutattak, hogy a káliumionok csökkenthetik a CO és H<sub>2</sub> molekulák adszorpciós lehetőségeit a katalizátor felületén, mivel kálium promotor jelenlétében a katalizátor aktív felülete könnyen lecsökkenhet.<sup>38</sup> Az alumínium a magnézium-oxiddal spinelvegyületeket alkothat, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ez a stabil vegyület pedig elfedheti a katalizátor felületén elhelyezkedő aktív centrumokat (skin effect, „bőreffektus”), ami a katalizátor aktivitásának a csökkenéséhez vezethet.<sup>39</sup> A kalcium-oxid promotor a mi katalizátormintáinkban előidézte a kialakult fázisok szegregációját, ami a katalizátor aktivitásának a csökkenéséhez vezetett.<sup>40</sup>

Áttekinthető adatokat kutatásainkról egy következő dolgozat nyújt.<sup>41</sup> Kísérleteket a kobaltalapú katalizátorokkal, a Fischer–Tropsch-eljárást illetően, Szerbiában nem végeztünk.

<sup>33</sup> BOŠKOVIC, G. – VLAJNIC, G. – PUTANOV, P. (1991): HT-XRD, DSC And X-Ray Microprobe Analysis of Cu and Al Promoted Fe/MgO Catalysts. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 45. No. 2. 313–318.

<sup>34</sup> LAZAR, K. – PUTANOV, P. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. – VLAJNIC, G. (1991): Structural Effects of Various Promoters on M-Fe/MgO Catalysts. *Hyperfine Interactions*, No. 69. 751–754.

<sup>35</sup> PUTANOV, P. et alii (1992): Promoter Effect of Cu, Co and K on Fe/MgO in CO Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 71. No. 1. 81–92.

<sup>36</sup> PUTANOV, P. et alii (1992): Iron-Support Interactions in the Sequence of Preparation of Fe/MgO Catalysts for CO Hydrogenation. *Indian Journal of Technology*, Vol. 30. 156–160.

<sup>37</sup> BOŠKOVIC, G. et alii. (1994): Geometric Factors in K and Al Promoting of the Fischer-Tropsch Catalyst. *Industrial Engineering & Chemical Research*, No. 9. 2090–2095.

<sup>38</sup> Uo.

<sup>39</sup> Uo.

<sup>40</sup> GUCZI, L. et alii (1991): Promoter Effects of Ca, Mo, Al on Fe/MgO Catalyst on CO Hydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, No. 61. 251–256.; PUTANOV, P. et alii (1992): Effects of Preparation on the Properties of Mo, Al and Ca Promoted Fe/MgO Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, No. 97. 41–47.

<sup>41</sup> KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. (1995 – 1996): *Magnesia Supported Fischer-Tropsch Iron Catalyst*. Novi Sad, Proceedings-Faculty of Technology. 26–27; 165–174.

Ezeket a kutatásokat a Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézetében végezték. A kapott eredmények feldolgozásában azonban szerbiai kutatók is részt vettek.<sup>42</sup>

## 7. Összegzés

A dolgozat rövid történelmi áttekintést nyújt a folyékony üzemanyagok előállításáról napjainkig. A dolgozat továbbá bemutatja a Fischer–Tropsch eljárás alapjait, a szénhidrogének szintézisének mechanizmusát, és a keletkező termékek elméleti eloszlását. A Fischer–Tropsch eljárásban alkalmazott katalizátoroknak a szerzők külön fejezetet szentelnek, ahol kitérnek a hordozók és egyes promotorok szerepére.

A folyékony üzemanyagok gyártása gazdaságos, ha a nyers kőolaj ára nem haladja meg a 30–40 USA-dollárt.

Szerbiában a Fischer–Tropsch eljárást 1981-ben kezdték tanulmányozni. A szerzők tanulmányozták a katalizátorok aktivitását, szelektivitását, a különböző hordozók és promotorok szerepét. A kutatások a Stanford University (California) munkatársaival kezdődtek, és a Magyar Tudományos Akadémia katalitikusaival folytatódtak. Az együttműködés során a szerbiai és a magyarországi kutatók több közös dolgozatot jelentettek meg tekintélyes nemzetközi folyóiratokban, mint ahogyan ezt a felhasznált irodalom is szemlélteti.

## Felhasznált irodalom

- Annex XXXI. Synthetic Gasoline and Diesel Oil Produced by Fischer–Tropsch Technology. A Possibility for The Future?* (2007). Göteborg.
- BEZEMER, G. L. – BITTER, J. H. – KUIPERS, H. P. C. E. – OOSTERBEEK, H. – HOLEWIJN, J. E. – XU, X. – KAPTEIJN, F. – VAN DILLEN, A. J. – DE JONG, K. P. (2006): Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128. No. 12. 3956–3964.
- BOŠKOVIC, G. – VLAJNIC, G. – KIŠ, E. – PUTANOV, P. – GUCZI L. – LÁZÁR, K. (1994): Geometric Factors in K and Al Promoting of the Fischer–Tropsch Catalyst. *Industrial Engineering & Chemical Research*, No. 9. 2090–2095.
- BOSKOVIC, G. – VLAJNIĆ, G. – PUTANOV, P. (1991): HT-XRD, DSC and X-ray Microprobe Analysis of Cu and Al Promoted Fe/Mgo Catalysts. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 45. No. 2. 313–318.
- BOUDART, M. – McDONALD, M. A. (1984): Structure Sensitivity of Hydrocarbon Synthesis from CO and H<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 88. No. 11. 2185–2195.
- DAVIS, B. H. (2009): Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts. *Catalysis Today*, No. 141. 25–33.
- DRY, M. E. (2002): The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, No. 71. 227–241.
- FAJÍN, J. L. C. – CORDEIRO, M. N. D. S. – GOMES, José R. B. (2015): Fischer–Tropsch Synthesis on Multicomponent Catalysts: What Can We Learn from Computer Simulations? *Catalysts*, Vol. 5. No. 1. 3–17.

<sup>42</sup> GUCZI, L. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. (2010): Bimetallic Cobalt Based Catalysts. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, Vol. 52. No. 2. 133–203.

- FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1923): Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. *Brennstoff-Chemie*, No. 4. 276–285.
- FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1923): Über die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan am Eisenkontakt unter Druck. *Brennstoff-Chemie*, No. 4. 193–197.
- FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1925): Methanol und Synthol aus Kohlenoxyds als Motorbetriebstoff. *Brennstoff-Chemie*, No. 6. 233–234.
- FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1926): Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergangsp-  
produkten der Kohlen. *Brennstoff-Chemie*, No. 7. 97–104.
- FISCHER, F. – TROPSCH, H. (1926): Über Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds. *Brennstoff-  
Chemie*, No. 7. 299–300.
- GLEBOVA, O. (2013): *Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects*. Oxford, Univer-  
sity of Oxford, The Oxford Institute for Energy Studies.
- GUCCI L. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. (2010): Bimetallic Cobalt Based Catalysts. *Catalysis Reviews,  
Science and Engineering*, Vol. 52. No. 2. 133–203.
- GUCCI L. – LÁZÁR K. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. – PUTANOV, P. (1991): Promoter Effects of Ca, Mo,  
Al on Fe/MgO Catalyst on CO Hydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, No.  
61. 251–256.
- JUNGBLUTH, N. – BÜSSER, S. – FRISCHKNECHT, R. – TUCHSCHMID, M. (2008): *Life Cycle Assessment  
of Biomass-to-Liquid Fuels*. ESU-Services GmbH, Uster.
- KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. (1995 – 1996): *Magnesia Supported Fischer–Tropsch Iron Catalyst*. Novi  
Sad, Proceedings–Faculty of Technology. 26–27; 165–174.
- LÁZÁR K. – KIŠ, E. – PUTANOV P. – GUCCI L. (1990): Stabilization of Intermediate Phases at Pre-  
paration of Fe/MgO Catalysts. *Hyperfine Interactions*, No. 57. 1975–1982.
- LÁZÁR K. – PUTANOV, P. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC G. – VLAJNIC, G. (1991): Structural Effects of Various  
Promoters on M-Fe/MgO Catalysts. *Hyperfine Interactions*, No. 69. 751–754.
- PICHLER, H. (1938): Über die Auffindung und Synthese neuer höchstmolekularer Paraffine. *Brenns-  
toff-Chemie*, No. 19. 226–230.
- PUTANOV, P. – BOŠKOVIC, G. – KIŠ, E. – LÁZÁR K. – GUCCI L. (1992): Effects of Preparation on the  
Properties of Mo, Al and Ca Promoted Fe/MgO Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*,  
No. 97. 41–47.
- PUTANOV, P. – BOŠKOVIC, G. – VLAJNIC, G. – KIŠ, E. – LÁZÁR K. – GUCCI L. (1992): Promoter Effect of Cu,  
Co and K on Fe/MgO in CO Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 71. No. 1. 81–92.
- PUTANOV, P. – BOŠKOVIC, G. – VLAJNIC, G. – KIŠ, E. – LÁZÁR K. – GUCCI L. (1992): Iron-Support  
Interactions in the Sequence of Preparation of Fe/MgO Catalysts for CO Hydrogenation. *Indian  
Journal of Technology*, Vol. 30. 156–160.
- PUTANOV, P. – BOUDART, M. et al. (1981–1982.; 1983–1984): *Supported Iron Catalyst for Fischer–  
Tropsch Synthesis*. Washington–Novi Sad, National Scientific Foundation.
- PUTANOV, P. – KIŠ, E. – BOŠKOVIC, G. – LÁZÁR K. (1991): Effects of the Method of Preparation of  
MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Support Precursor on the Properties of Fe/MgO Catalysts. *Applied Catalysis*,  
Vol. 73. No. 1. 17–26.
- PUTANOV, P. – KIŠ, E. – ZUPKOV, R. (1986): *SEM ispitivanje procesa formiranja MgO iz različitih  
prekursora*. Zbornik radova, 59–60. V. Jugoslavenski simpozij iz elektronske mikroskopije,  
Plitvička jezera.
- SCHULZ, H. (1999): Short History and Present Trends of Fischer–Tropsch Synthesis. *Applied Cataly-  
sis: General*, Vol. 186. No. 1–2. 3–12.