

A kémia újabb eredményei

1988

Guczi László • Margitfalvi József • Schay Zoltán

A szén-monoxid katalitikus aktiválása

Akadémiai Kiadó • Budapest

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

68. kötet

Szerkeszti

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BECK MIHÁLY, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS,
MARKÓ LÁSZLÓ, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZÁNTAY CSABA, TÚDÓS FERENC



AKADÉMIAI KIADÓ · BUDAPEST 1988

A KÉMIA
ÚJABB EREDMÉNYEI

68



AKADÉMIAI KIADÓ · BUDAPEST 1988

A SZÉN-MONOXID KATALITIKUS AKTIVÁLÁSA

GUCZI LÁSZLÓ

a kémiai tudomány doktora

MARGITFALVI JÓZSEF

a kémiai tudomány kandidátusa

SCHAY ZOLTÁN

a kémiai tudomány kandidátusa

ISBN 963 05 4911 5

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1988

TARTALOM

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | Bevezetés | 9 |
| 2. | Szén-monoxid adszorpciója | 13 |
| 2.1. | A szén-monoxid-molekula szerkezete | 13 |
| 2.2. | A szén-monoxid-adszorpció általános jellemzői | 14 |
| 2.3. | Az adszorbeált CO-rétegek szerkezete | 23 |
| 2.4. | A szén-monoxid disszociációja | 28 |
| 2.5. | A szén-monoxid adszorpciója a VIII. periódus fémjein | 29 |
| 2.5.1. | CO adszorpciója vason | 29 |
| 2.5.2. | CO adszorpciója ruténiumon | 33 |
| 2.5.3. | CO adszorpciója kobalt-, ródiom- és irídiumfelületen | 35 |
| 2.5.4. | CO adszorpciója nikkel-, palládium- és platinafelületen | 38 |
| 2.5.5. | CO adszorpciója promoteált felületeken | 39 |
| | Irodalom | 41 |
| 3. | Az aktivált szén-monoxid hidrogénezése szénhidrogének előállítása céljából. Lehetséges mechanizmusok | 44 |
| 3.1. | Történeti áttekintés | 46 |
| 3.2. | A Fischer—Tropsch-reakció kinetikája | 52 |
| 3.2.1. | Schulz—Flory-szabály | 52 |
| 3.2.2. | Sebességi egyenletek | 57 |
| 3.3. | A Fischer—Tropsch-reakció mechanizmusa | 65 |
| 3.3.1. | Adszorpciós lépések | 66 |
| 3.3.1.1. | Hidrogénadszorpció | 66 |
| 3.3.1.2. | Szén-monoxid-adszorpció | 67 |
| 3.3.1.3. | Szén-monoxid disszociációja | 70 |
| 3.3.2. | Az adszorbeált képződmények reakciói | 72 |
| 3.3.2.1. | Különböző mechanizmuselképzések | 73 |
| 3.3.3. | Oxigéntartalmú vegyületek képződése | 82 |
| 3.3.4. | Kombinált Fischer—Tropsch-mechanizmus | 84 |
| 3.3.5. | Fém-karbidok és fém-oxidok szerepe a Fischer—Tropsch-reakció mechanizmusában | 90 |
| | Irodalom | 92 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4. | A nemdisszociált szén-monoxid katalitikus reakciói | 98 |
| 4.1. | Metanol előállítása hordozós katalizátorokon | 98 |
| 4.1.1. | Metanolképződés oxidtartalmú katalizátorokon | 99 |
| 4.1.2. | Adszorpció, valamint reakciókinetikai és mechanizmus vizsgálatok | 102 |
| 4.1.3. | Metanolképződés hordozós nemesfém-katalizátorokon | 107 |
| 4.1.4. | A metanolképződés mechanizmusa | 110 |
| 4.2. | Szén-monoxid homogén katalitikus aktivitása karbonil-klaszter komplexek jelenlétében | 117 |
| 4.2.1. | Vízgázreakció | 118 |
| 4.2.2. | Szénhidrogének képződése szintézisgáz-elegyből | 127 |
| 4.3. | Oxigéntartalmú vegyületek előállítása szintézisgázelegyből | 132 |
| | Irodalom | 145 |
| 5. | Szén-monoxid katalitikus aktiválása hordozóra felvitt átmenetifém- klaszter katalizátorokon | 149 |
| 5.1. | Fém-karbonilok, klaszterek és hordozók között végbemenő felületi reakciók | 150 |
| 5.1.1. | Adszorbeált fém-karbonilok dekarbonilezése | 153 |
| 5.1.2. | Adszorbeált fém-karbonilok CO ligandumának oxidációja | 157 |
| 5.1.3. | Hidrogénképződés | 158 |
| 5.1.4. | Szénhidrogének képződése karbonilvegyületek termikus bomlása- kor | 160 |
| 5.2. | Klaszter-hordozó közötti kölcsönhatások vizsgálata | 163 |
| 5.3. | Fischer—Tropsch-reakciók hordozóra felvitt karbonilklaszter alapú katalizátorokon | 171 |
| 5.4. | Következtetések | 177 |
| | Irodalom | 178 |

1. BEVEZETÉS

A kőolaj világgiazi árának 1973-ban és 1978-ban történt ugrásszerű emelkedésével ismét előtérbe került a szén mint energia-hordozó forrás, sőt az energiaellátáson túl mint kémiai nyersanyag-forrás. Már korábban is történtek próbálkozások, különösen a második világháború előtt és alatt, hogy a szenet kémiai energia-forrássá, elsősorban motorhajtó anyaggá alakítsák át. Az egyik eljárás felfedezése részben éppen magyar tudós, Varga József nevéhez fűződik. 1928-ban ő fedezte fel, hogy eocénkori barnaszene-
net 750 K hőmérsékleten, 100 bar hidrogénnyomáson, 15 súly% vas-oxid jelenlétében hidrogénezni lehet. Bár a szén ként is tartalmazott, kénmentes szénhidrogéngáz, valamint kis kéntartalmú olaj képződött. Felfedezésének különleges jelentősége az, hogy a folyamatot a reakció körülményei között képződő vas-szulfid katalitikus hatásának tulajdonította, mivel vas jelenlétében a reakció hőmérséklete kb. 50 K-nel csökkent, és a folyékony termékek aránya megnövekedett a nemkatalizált folyamathoz képest. Akkor sokan, például Hugh Taylor, valamint Bergius is kétségbe vonta a folyamat katalitikus voltát, a későbbi vizsgálatok azonban Varga Józsefet igazolták.

A második világháború alatt Németországban a Fischer—Tropsch-eljárással már nagyüzemi méretekben állítottak elő benzint szintézisgázból vas-kobalt katalizátorral. Az olcsó kőolaj korszakában azonban az eljárások gazdaságtalannak bizonyultak, és a kutatásokat nem folytatták.

Az 1973-ban bekövetkezett olajárrobbanás után a szén ismét előtérbe került. A szén kémiai feldolgozására jelenleg négy eljárás jön számításba:

— szén pirolízise;

- szén közvetlen hidrogénezése;
- oldószeres szénextraktum hidrogénezése;
- szintézisgáz előállítása szén elgázosításból.

Az említett négy eljárás közül a szén pirolízise elsősorban gáznemű termékeket, kátrányt és kokszot szolgáltat. Ezek közül kémiai célokra csak a kátrány felel meg, aminek hidrogénezése, illetve hidokrakkolása kis molekulású aromás termékekhez vezet. A szén közvetlen hidrogénezése technológiai szempontból drága hidrogént és többszáz atmoszférán működő berendezéseket kíván. A jelenlegi elképzelések szerint a közeljövő leggazdaságosabb eljárásának a szintézisgáz előállítása és annak továbbalakítása ígérkezik. Itt ugyanis a jelenleg használatos technológiai berendezések rendelkezésre állnak, a katalitikus reakció gázfázisú, ellentétben a szén közvetlen hidrogénezésével, ahol háromfázisú — szilárd, folyékony és gázfázisú — rendszerrel van dolgunk. A módszer rendkívül nagy hátránya azonban az, hogy a folyamat termikus szempontból rendkívül kedvezőtlen a $C + H_2O = CO + H_2$ folyamat nagy endotermicitása miatt ($\Delta H = 131$ kJ/mól). Igaz, hogy a folyamat hőigénye magas hőmérsékletű atomreaktorokkal fedezhető, ez azonban még nem ment át a gyakorlatba.

Kémiai folyamatoknak szintézisgázra történő alapozása más szempontból is jelentős lehet. Ökológiai felmérések szerint Magyarország növényi termelése lényegesen meghaladja a szén-, a gáz- és a kőolajtermelést, azaz: a karbontartalomra számított növénytermelés mintegy évi 35 millió tonna, szemben az egyéb mintegy 25 millió tonna karbont kitevő egyéb energiahordozókkal. A növényi anyagoknak mintegy 42%-a nem hasznosítható közvetlenül élelmezés, fermentáció és egyéb élelmiszeripari eljárások útján. Az így megmaradt növényi nyersanyagok elgázosítása ugyanakkor megfelelő módszerekkel, a szénből készítetthez képest rendkívül tiszta, elsősorban kén- és nitrogénmentes szintézisgázt ad.

Vizsgáljuk meg milyen előnyökkel és hátrányokkal jár a szintézisgáz, $CO + H_2$, katalitikus átalakítása?

— Technológiailag egyszerű folyamat, viszonylag közepes nyomáson és hőmérsékleten játszódik le, tehát a jelenlegi katalitikus technológiák használhatók.

— Környezetvédelmi problémák nincsenek, olyanok, mint például a kátrányos anyagok feldolgozásánál, ahol rákkeltő anyagokat kezelnek.

— A folyamat gázfázisú, tehát nem kell három fázisú technológiákkal foglalkoznunk, ami nemcsak katalitikus szempontból nehéz a katalizátorok gyors dezaktiválódása miatt, hanem a rendszer technológiai kivitelezhetőségét is megnehezíti.

— Kémiai szempontból jó minőségű termékek készíthetők.

— Amint láttuk, szintézisgáz előállítható nemcsak szénből, hanem más széntartalmú anyagokból is. A szintézisgáz hasznosításának hátránya elsősorban az előállításnál jelentkezik, mivel az előállítás nagymértékben endoterm folyamat. Az energiamérleget tovább rontja az a tény, hogy a geológiai értelemben vett szén policiklusos aromás vegyületeket tartalmaz, így elégetésekor a rezonancia energiát is be kell táplálnunk a rendszerbe.

Magyarországon a szintézisgáz előállításának egy további útja is kínálkozik, mikoris CO_2 tartalmú földgázt bontanak hordozott nikkeltalízátoron. Az eljárást már félüzemi méretben is kipróbálták az alföldi CO_2 tartalmú földgázzal és az eredmények biztatóak. Nyugatnémetországban a Caloric GmbH üzemi méretekben is termel CO -ot a $CO_2 + CH_4$ reakcióval. Adataik szerint a keletkező CO tisztaság és ár szempontjából jobb, mint a szokásos vízgőzös reformálásból előállított.

Néhány évvel ezelőtt a Fischer—Tropsch-folyamat volt az egyetlen ismert kémiai reakció, melyben a szintézisgázt szénhidrogénekké lehetett átalakítani. Ugyanakkor a szintézisgázra alapozott folyamatok nagy száma és skálája azt mutatja, hogy az elmúlt 6-8 év során a világ katalitikus szakemberei éppen ebbe az irányba folytattak kutatásokat, és ezt a folyamatot tekintették a közeljövő kémiai szempontból legkönnyebben megvalósítható technológiájának. Az eljárások gazdaságosságáról megoszolóak a vélemények. Jelenleg 45—60 \$ hordónként nyersolajár esetén látszik gazdaságosnak a szintézisgázon alapuló szénhidrogén-előállítás. Mivel a nyersolajár 1982—83-ban hordónként \$ 30—35 között stabilizálódott, az eljárás iránti érdeklődés fokozatosan csökkent. A kőolaj árának 1986-ban bekövetkezett zuhanása pedig azt eredményezte, hogy az elkövetkező évtizedben a szintézisgázon alapuló szénhid-

rogén-szintézis csak rendkívüli körülmények esetén lesz gazdaságos. A szerzők tudomása szerint 1986-ban csak az NDK-ban terveztek ipari mértékben szénhidrogén-előállítását szintézisgáz bázison, de ott is valószínűleg a metanolszintézisre, majd a metanol további átalakítására fognak koncentrálni. Így a Fischer—Tropsch-folyamat további kutatása jelenleg lezártnak tekinthető, annak ellenére, hogy a folyamatot még nem ismerjük minden részletében.

A jelen munkában össze kívánjuk foglalni mindazokat a legújabb ismereteket, amelyek a szén-monoxidból kiinduló szintézisekre, elsősorban szénhidrogén előállítására vonatkoznak. Elsősorban itt a szén-monoxid és hidrogén közötti katalitikus reakciókra koncentrálnunk, és nem tárgyaljuk a CO és olefin között lejátszódó, ugyancsak katalitikus hidroformilezési reakciót. A szén-monoxid oxidációs átalakítását sem szerepeltetjük itt, tehát nem foglalkozunk a környezetvédelmi szempontból jelentős gépkocsi kipufogógáz tisztítással a $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ és a $\text{CO} + \text{NO}_x \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ reakciókkal.

A jelen összefoglalásban először a szén-monoxid kemisorpciójával kapcsolatos legújabb ismereteinket tárgyaljuk, majd a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakciók közül a két legjelentősebbet, a Fischer—Tropsch (továbbiakban FT) átalakulást és a metanolképződést. A mechanizmus jobb megértéséhez fejtegetéseinket a CO és átmenetifémek közötti kötés analóg vegyületeinek, a fém-karbonil klaszterek néhány átalakulásának bemutatásával zárjuk.