

A Fischer-Tropsch szintézis

Motorhajtóanyagok gyártása Fischer—Tropsch-szintézissel

VARGA JÓZSEF

Nagyiparilag még ki sem alakult a Bergius-féle szénhidrogénező eljárás, amikor 1925-ben egy másik műbenzinkészítésre alkalmas munkamódszér vált ismerőssé, a Fischer—Tropsch-féle szintézis. Alapelve — miként a Bergius-féle eljárásnak — ennek sem új, a Sabatier és Senderens által 1902-ben ismertített metánszintézisből alakult ki. Ez a két kutató CO és hidrogén elegyet hajtott át 250°-ra hevített, nikkkel-katalizátorral töltött üvegesövön és a két gáz vízképzés közben $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ metánná egyesült. Fischer és Tropsch részletesen tanulmányozva a reakciót, megállapították, hogy ha a hőmérsékletet csak 50°-kal csökkentik, már nemcsak metán, hanem metánhomológok, nemcsak gáz, hanem folyékony, sőt szilárd halmazállapotú szénhidrogének is keletkeznek az $n/2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_n + n\text{H}_2\text{O}$ reakcióegyenlet szerint. A nikkelnél hatásosabb katalizátornak bizonyult a finoman eloszlított kobalt, sőt a vas is, amely utóbbi magasabb hőmérsékletnél mozdítja elő a reakciót mint a kobalt.

Évek munkája volt szükséges ahhoz, hogy a kobalt-katalizátort maximális aktivitására sikerüljön fejleszteni. A katalizátor teljes kialakítását csakis üzemi tapasztalatok alapján lehetett megvalósítani. Az 1935. és 36-ik évben megépített kísérleti üzem még csak thorium-oxid-promoteros kobaltsót vitt reá kovaföld hordozóra, de az 1938. óta fokozott ütemben megépített üzemek már MgO-t is tartalmazó katalizátort használtak a Co 10:ThO₂:MgO 8: kovaföld 200 keverési arány szerint. A katalizátort a három fém nitrátjának forró oldatából választották le forró szódaoldattal száraz kovaföldpor bekeverése közben. A szűrt és mosott iszapot szárítás után 1—3 mm-es darabnagyságúra granulálták. Legkényesebb a gyártás további művelete, a redukció amelyet úgy kell megvárosítani, hogy a kobalttartalom 60%-a fémalakban legyen a hordozó felületén. 100%-os hidrogén nem is előnyös erre a műveletre, az ammoniaszintézis 25% nitrogénnel hígított hidrogénjével kell a redukciót végezni a lehető legrövidebb idő alatt, a lehetséges legkisebb hőmérsékletnél (400—430°) szigorúan megszabott áramlási és térsébség mellett. A lehűtésre nitrogénáram szolgál, a raktározásra és szállításra széndioxidatmoszférájú tartályok. A kész katalizátor 31,9% kobaltfém, 1,6% thoriumoxidot, 2,6% magnéziumoxidot és 63,9% kovaföldet tartalmaz. A redukció hőmérséklete, időtartama és a redukáló gáz áramlási sebessége döntő hatásúak a kontaktanyag jószágára. 1938. után valamennyi üzem központi gyárelőpről szerezte be katalizátorát és oda küldötte vissza az elfáradt kontaktanyagot, amelyből salétromsavval oldották ki a Co-tartalmat, valamint a ThO₂ és MgO-t.

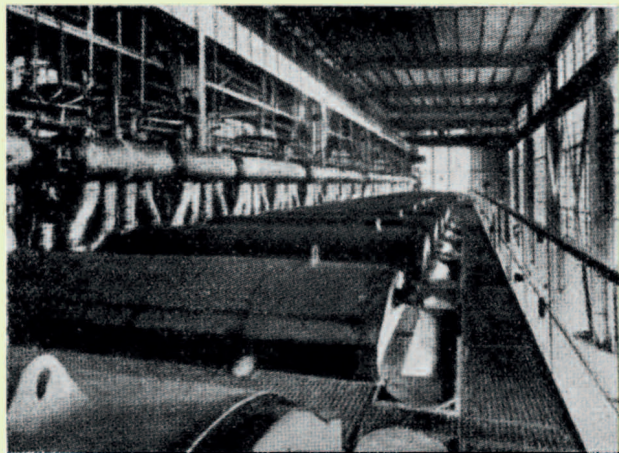
Benzint helyettesítő szénhidrogének kobalt-katalizátort felhasználó termelésre legalkalmasabbnak a hidrogént és szénmonoxidot 2:1

arányban tartalmazó gázelegy mutatkozott, amelyet legegyszerűbben vízgázból állítottak elő, a vízgáztermelés egy hányadának katalitikus konverziója úján a CO-tartalmat vízgőzzel égetve el széndioxid és hidrogénné. A későbbiek folyamán egyes üzemek vízgőzzel konvertált kokszkemencézt és különböző oxigén, meg vízgőzzel táplált generátorok gázát is felhasználták nyersanyagként. Bármely szénből, vagy kokszból előállított gáz, ha egyébként megfelelő arányban is tartalmaz hidrogént és szénmonoxidot, csak nyersanyag, amelyet a kénvegyület kontaktméregtől meg kell tisztítani, mert ezek rohamosan rontják le a katalizátor aktívítását. Kokszból előállított vízgázok m³-enként 2—5 g kénhidrogént és 100 m³-enként 10—20 g szerves vegyületekben kötött ként, főként szénkéneget és karbonilszulfidot tartalmaznak. Ezeket kelet, esetleg három fokozatban távolítják el a tisztítóművelet folyamán. A kénhidrogént túlnyomórészt (1 g/m³-ig) közönséges hőmérsékleten tartott vasoxiddal töltött tornyokban köttetik meg, a szerves vegyületekben kötött ként 30% nátronlúg és 70% Lux-massza keverékével töltött és a szintézis maradékával 180—250°-ra fűtött tornyokban. A fűtött tornyok után többnyire még egy további toronyrendszerű tisztítóberendezés következik. Ennek ugyanaz a töltőanyaga, mint az előző, de nem fűtik, mert az előző tisztítórendszer elhagyó gázok megtartalma elegendő ahhoz, hogy töltésüket 150—180°-on tartsák. Az utótisztítók 0,05—0,2 g/100 m³-re csökkentik a gáz összes kén-tartalmát.

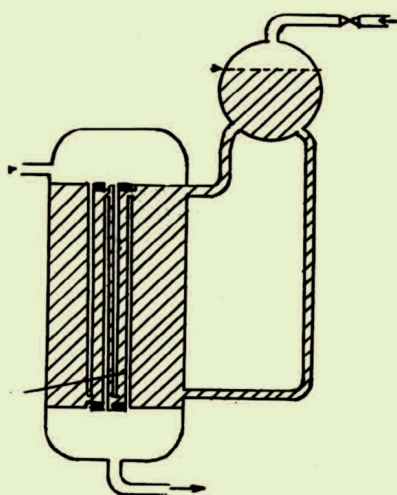
A 2:1 arányú hidrogént tartalmazó szintézisgáz elméletileg 208 g súlyú szénhidrogént szolgáltathat köbméterenként. Ennyi szénhidrogén-termelést semmiféle reaktorszerkezetben nem sikerült elérni, legfeljebb 165 g-ot, de ezt az értéket sem átlagosan és különösen nem a reaktorok kezdeti szerkezeteinél és az eleinte alkalmazott kezdetleges munkamódszer mellett. A fejlődés későbbi szakaszán az atmoszferikus reaktorokat középnyomásra méretezettek váltották fel (10—30 atm.), ezekben már 180 g összes terméket is sikerült 1 m³ H₂+CO-ból gyártani. A termelési adatok nem magára a szintézisgázra értelmezendők, hanem csakis a benne lévő 2:1 arányú hidrogén-szénmonoxid-mennyiségre. A gyakorlati szintézisgáz ugyanis nemcsak hidrogént és szénoxidot, hanem a reakció szempontjából indifferens gázokat, széndioxidot, metánt és nitrogént is tartalmaz. Ez utóbbi, nem káros szennyezések mennyiségét kívánatos minél kisebb értéken tartani. Gazdaságos gáztermelés végett a gyakorlat kénytelen 14—20% „inert-gázi” tartalmazó szintézisgázt felhasználni. A kokszvízgázból nagyüzemben gyártott szintézisgázok átlagosan 55% hidrogén és 27,5% szénhidrogén mellett 17,5% inert-gázt tartalmaznak, amelyből 14%-a széndioxid, 2,7% nitrogén, 0,6% metán és 0,2% az oxigén.

A kontaktmérgektől mentesített gázt eleinte atmoszferikus nyomáson reagáltatták a reaktorokban felhalmozott katalizátoron, később 10–30 atm.-ra sűrített állapotban. A nyomásnövelés nemcsak készülékterület-megtakarítással jár, hanem a reakciótermék összeételére is befolyással van. 2,5 atm. üzennyomáson pl. a gázolinhányad, 16 atm. nyomáson a szilárd parafinoké nagyobb. A nyomásnövelés egyre inkább a szilárd parafinok keletkezését mozdítja elő. Nagyobb, pl. 150 atm. nyomáson már csak azért sem tanácsos a gyártást végezni, mert ezen a nyomáson a katalizátorok aktivitása rohamosan csökken, fémtartalmuk illan el fémkarbonil alakban. Benzín-ermeles végeit az üzennyomást legfeljebb 20 atm.-n tartják.

Mind az atmoszferikus, mind a középnyomású konverterek szerkesztésénél az volt a leg-



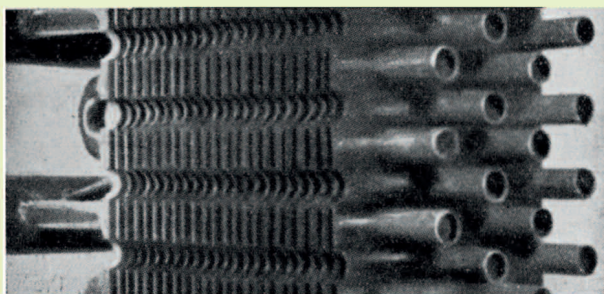
3. ábra.



1. ábra.

fontosabb feladat, hogy a $H_2 + CO$ -köbméterenként felszabaduló mintegy 600 kg.-kal.-nyi reakcióhőt úgy lehessen a katalizátortérrel elvezetni, hogy kontakttöltésük fel ne melegedjen, mert már néhány foknyi túlmelegedés is káros hatású a folyékonytermék hozamra; ezek helyett főleg metán keletkeznék a gázból. A túlmelegedést ezidőszerint úgy hárítják el, hogy a reaktorokat vízcsöves kazánokhoz hasonlóvá építik meg és a reakcióhőt gőztermelésre hasznosítják.

Az atmoszferikus reaktorok 5 m hosszú, 2,5 m magas, 1,5 m széles, fémlémezből épített, közelítően 19 m³ űrtartalmú kamrák. 600 db 4 cm



2. ábra.

átmérőjű acélcsovot építenek egymástól mintegy 4 cm távolságban beléjük és az egyes csöveket könyökcsovokkal kötik össze egységessé rendszerre. A vízszintes csőrendszerre 555 darab 16 mm vastagságú fémlémez van merőlegesen, egymástól 74 mm távolságban ráerősítve, hogy minél több hőt tudjanak a lemezek közé öntött katalizátortömegből elvonni és a vízszintes csövekben áramló víznek átadni. Egy-egy reaktor kamra összes hűtőfelülete közelítően 4000 m², katalizátort befogadó űrtartalma 12 m³. Ebbe a térfogatba 3000 kg katalizátor tölthető be, amelynek hordozóanyagán 850–950 kg a fémkibált mennyiség.

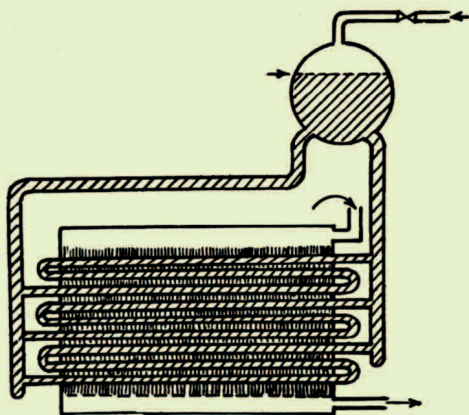
Amennyiben egy-egy kontaktkamra vízcsöveiben a gőz nyomását 185°-nyi hőmérsékletnek megfelelően 10–10,5 atm.-n tartjuk, a csövekben annyi víz alakult át gőzzé, hogy a katalizátortömeg hőmérséklete nem emelkedhetik 190° fölé. A gőzfejlesztés szabályozásával tehát a katalizátor hőmérsékletét is érzékenyen változtathatjuk. Az 1. sz. rajz az atmoszferikus nyomású kontaktkamra szerkezeti vázlatát tünteti fel, a 2. sz. fénykép a kamrákba beépítendő csőrendszer egy tagját és a csövekre ráépített fémlémezeket mutatja.

Számottevő napi termelés elérésére az atmoszferikus munkamódszer nagyszámú reaktort kénytelen építeni, 80, 100 és ennél is több egységből álló telepeket. A 3. sz. kép Fischer-Tropsch féle műbenzint atmoszferikus munkamódszerrel gyártó telep „kontakt-épületének” belsejét mutatja. A kamrasorozat egyes tagjainak csak a teteje látható a fényképen. Valamivel a kamrák teteje alatt munkapadozat van mind az egyes kamrák között, mind a kamrasorozat hossza mentén.

A kamrák három csoportban működnek: egyik csoportba a kamrák 5–10%-a tartozik; ezek átmenetileg nincsenek használatban, mert katalizátorukat vagy magukban az egyes kamrákban regenerálják (benzinnel oldják le róluk a reájuk tapadt szilárd parafinlepedéket), vagy a kamrákat új katalizátorral töltik meg. Az összes kamramennyiség kétharmadát a termelési állapotú n. n. „I. fokozatban”, vagy „szakaszban” tartják, a többit a „II. fokozatban”. A regenerált vagy frissen töltött katalizátort tartalmazó kamrákat a termelés II.-nak nevezett sza-

kaszában működtetik és csakis részben már át-
 alakult „fáradt“ szintézisgázzal táplálják. Az
 „I. szakasz“ kamrai vizsnt katalizátorölté-
 sükre vonatkozóan „fáradtak“ és ezért ezeket
 — egy-egy gyártelep kamra-„létszámának“ két-
 harmadát — friss a hidrogént és szénmonoxidot
 legtöményebben tartalmazó szintézisgázzal táp-
 lálják. A frissen töltött vagy regenerált katali-
 zátort tartalmazó kamrák, illetve kamracso-
 port, vagy csoportok a II. fokozat termelési ál-
 lapotátan 1 hónaptól 3 hónapig vannak ennyi
 idő eltelte után már „fáradni“ kezd katalizá-
 toruk, nem készít elegendő folyékony reakció-
 terméket az amúgy is „fáradt“ gázból és ezért
 a tcvábbiakban az I. fokozatban a „friss“, tehát
 tömény hidrogén és szénmonoxidtartalmú szin-
 téziszgáz átalakítására használják őket. Egy-
 egy katalizátoröltés összes „életartama“ 4—6
 hónap között váltakozó, aszerint, hogy milyen
 termelési célzatnak megfelelően készült a katali-
 zátor, tehát milyen az összetétele, mennyire
 tér el a szintézisgáz összetétele a $2:1=H_2:CO$
 aránytól és milyen hőmérsékleten „dolgoztat-
 tuk“ az egyes kamrákat. Az „I. fokozat“ kam-
 ráinak katalizátorhőmérséklete 195° , a „II.
 fokozat“ kamráié 190° körüli. Új katalizátorral
 töltött kamrák hőmérsékletét csak 180 — 185° -on
 tartják. A megadott méretű kontaktkamrában
 — amennyiben katalizátoröltésüket „fáradt“
 állapotban, tehát az I. fokozat termelési álla-
 potában használjuk — óránként 1000 m^3 friss szin-
 téziszgázt hajtanak át, míg a II. fokozatban mű-
 ködtetett kamrákra egyenként csak $660\text{ m}^3/\text{óra}$
 „fáradt“ gáz jut.

Azáltal, hogy a gázból folyékony és szilárd
 halmazállapotú reakciótermék keletkezik, térfoga-
 ta megszökken. Az I. fokozat termelési álla-
 potában lévő friss szintézisgázzal táplált kam-
 rákban a betáplált gáz térfogata 50%-ra zsugo-
 rodik, mindkét fokozatban együttesen 70—75%
 a térfogatesökkenés. A kamracsoportokat el-

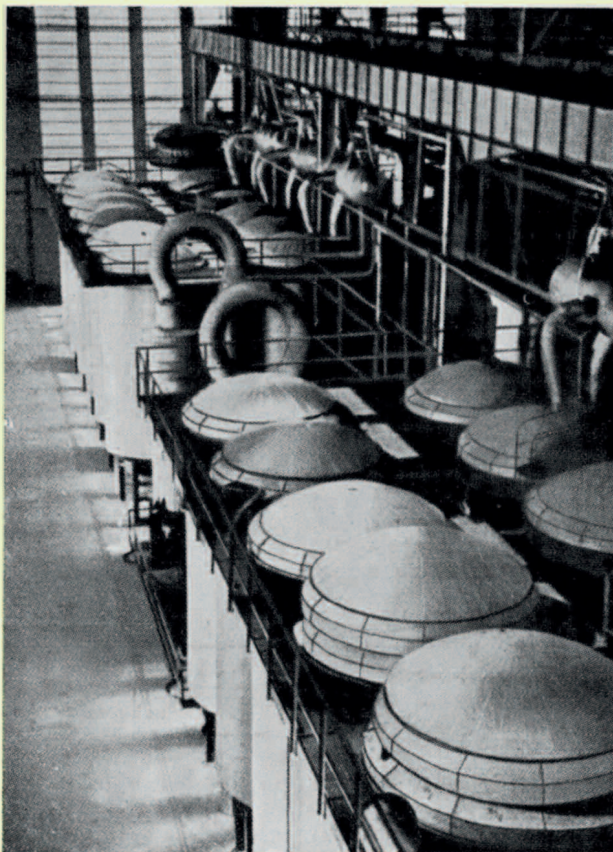


4. ábra.

hagyó maradék gáz „inert“ gázok mellett főként
 metánt tartalmaz és többnyire eltüzelik.

Egy-egy előzőkben megadott méretű at-
 moszferikus nyomáson működtetett kontak-
 tkamra tapasztalt üzemvezetés mellett 2 tonna
 összes reakcióterméket szolgáltat naponta, tehát
 havi 60 tonnát, évi átlagban pedig 600—720
 tonnát.

A Fischer—Tropsch féle mübenzint gyártó
 telep üzemének vezetése nehézkes művelet. Az



5. ábra.

első telepek kezdetleges üzemvezetési és termé-
 lesi állapotán nem sokat lendített a reaktortér-
 fogatok kapacitásnövelésének az a módzata
 sem, amely a szintézist 5—15 atmoszfára nyo-
 más mellett valósította meg. A nyomás mellett
 működtetett reaktorok nem termeltek több vagy
 jobb összetételű terméket, mint az atmoszferi-
 kus nyomásúak, de szerepük még sem lebecsü-
 lendő, mert a készüléképítés helyesebb módjára
 terelték reá a szerkesztők figyelmét. A sűrített
 gázzal táplált reaktorok hengeres keresztmet-
 szetűek, a reakcióhőt ugyanúgy vezetik el beő-
 lük, mint az atmoszferikus nyomására szerkesz-
 tettekből. Ezek is tulajdonképpen vízesőves kaz-
 ánok, de vízesőveik függélyes helyzetűek és
 kettősfalúak, katalizátoröltésüket befogadó ter-
 rük T-csővel van összefüggő rendszerre kap-
 csolva. A reaktorok általában 7 m magas és 2,7
 m átmérőjű hengerek. 5—15 atm. nyomásig 31 mm
 falvastagsággal és belsejükbe 2100 db 44/48 mm
 átmérőjű, 4,5 m hosszúságú vízeső van beépítve,
 amelyekbe ugyanannyi 22/24 mm átmérőjű cső
 illeszkedik koncentrikusan. A katalizátort a két
 csőfal közé töltik. Egy-egy reaktor 50 t súlyú,
 katalizátortérfogata mintegy 10 m^3 és hűtőfel-
 lete 2100 m^2 . Többnyire három termelési foko-
 zatban működtetik őket, de általában nem 2:1
 arányú szintézisgázzal, hanem fokozatonként
 más-más, egymástól csak kissé eltérő 14—18:1
 változó $H_2:CO$ arányú eleggyel. Katalizátorölté-
 sük életartama is nagyobb valamivel, mint
 az atmoszferikus reaktorok katalizátoraié, 6—9
 hónap közötti. A 4. sz. ábra középnyomású
 reaktor vázrajza, az 5. sz. fénykép pedig közép-

nyomáson működtetett reaktorcsoporthoz mutat. Építettek olyan üzemeket is, amely a gyártás I. szakaszában atmoszferikus, a II. szakaszban középnyomáson működtette a reaktorokat.

Mind az atmoszferikus, mind a középnyomású reaktorok (5–15 atm.) a háború alatt közel azonos összetételű terméket szolgáltatottak. A termék főtömege gőzhalmazállapotban szállt el a reakciótérből, a 200°-nál nagyobb hőmérsékletnél forró szénhidrogének és a bennük oldott szilárd vegyületek pedig a reaktorok alján folytak el folyadékzárón át gyűjtőtartályokba. A gőztartalmú meleg gáztömeget kiskeresztmetszetű magas tornyokba táplálták be, melyeken víz, vagy mosóolaj permeteztetés alá. A mosótornyok hőmérsékletét az előálított termék minősége szerint változtatták. Benzint atmoszferikus munkamódszer szerint termelő üzemek vizet permetező tornyokban hűtik le a forró gáztömeget, ügyelve arra, hogy a hűtőtornyok alján elfolyó vízzel csak 145° felett forró vegyületek távozzanak. A „könnyű benzin” tovább száll a mosótornyok tetejét elhagyó gázzal. Ebből már aktív szénrel töltött hengerekben távolítják el a benzengyűjtőt. Az aktív szénoszlopok telítődését úgy irányítják, hogy a gáz propánbután, továbbá propén- és buténtartalma (propilén és butilén) szóval a C₃+C₄ szénatomszámú szénhidrogének elszálljanak az aktív szén hengerekből távozó gázzal és más üzemi feltételek mellett működtetett hengerekben legyenek — ugyancsak aktív szénrel — megkötve.

Atmoszferikus nyomás mellett működtetett üzemek ugyanazzal a kobaltkatalizátorral több benzint tartalmazó folyékony terméket szolgáltatottak, mint a középnyomásúak. Az 1. sz. táblázat atmoszferikus és középnyomáson működtetett két üzem reakciótermékének súlyszázalékában kifejezett párlatmennyiségeit tünteti fel.

1. táblázat

Atmoszferikus és középnyomáson működtetett két mübenzinüzem súlyszázalékban kifejezett párlatmegoszlása

	Atm. nyomás		Középnyomás	
	súly % összes termék	Olefin tart. térf. %-ban	súly % összes termék	Olefin tart. térf. %-ban
Cseppfolyósítható gázok (C ₃ +C ₄)	14	45	10	40
Benzin 25–165 °C-ig	47	37	26	24
Középolaj 165–230 °C-ig	17	18	37	9
Fűtőolaj 230–320 °C-ig	11	8	—	—
Lágy parafin 320–460 °C-ig	8	—	17	—
Kemény parafin >460 °C felett	3	—	10	—

A táblázat adatai meggyőzően tanúsítják, hogy egymagában az üzemi nyomás változtatásával is eléggé tág határok között változtatható a kisebb és nagyobb hőmérsékletnél forró szénhidrogének aránya, egyúttal a reakciótermékek többé vagy kevésbé telített volta is. A középnyomású reaktorok tehetősebb terméket szolgáltatnak, mint az atmoszferikus nyomásúak. Fontos jellemzője a folyékony reakciótermékeknek, hogy olefin szénhidrogénjei „gum”-képzésre nem hajlamosak de katalitikus reakciókkal nagyon értékes termékekké polimerizálható mono-olefinek.

Benzintömegtermelés szempontjából kétségtelen fogyatékosága volt a háború tartama alatt használt munkamódszernek, hogy a folyékony reakciótermék csak mintegy 60% benzinpárlatot tartalmazott s ennek is mindössze 53 volt az oktánszáma. 20% benzint és némi ólomtetraetilt (0,02–0,04%-ot) kevertek hozzá, hogy 72–78 oktánszámúra javíthassák. A középnyomású munkamódszer még ennél is kisebb, 45-ös oktánszámú benzint adott, mert kevesebb mono-olefin van benne, mint az atmoszferikus nyomáson gyártottban. De csak maga a primer-benzinpárlat silány motorüzélszer. Mint nyersanyag, már sokkal értékesebb, mert polimerizáló, vagy alkilező-eljárással 80-as oktánszámú tüzelőszerré nemesíthető.

A reakciótermék nagyobb hőmérsékletnél forró párlatai jól beváltak Diesel-motor hajószernek bizonyultak, a parafinok meg helyettesítették a kőolaj és barnaszénkátrány parafinokat.

A szintézis három különböző üzemre vonatkozó és a nyers primer-termék 1 kg-jára számított költségeit a 2. és 3. táblázatok tüntetik fel. Ezek adatai szerint a gázhalmazállapotú C₃ és C₄ szénhidrogéneket is beleértve, 1 kg primer-termék termelési költsége 23,5–25,8 háború-

2. táblázat

Két üzem (A és B) egyhavi termeléséből számított termelési költségek

Munkamódszer	A Norm. nyomás	B Kis nyomás (10 at.)
Összes primer-termékhozam g/m ³ H ₂ +CO	163,5	164,5
Termelési hónap	7000,3	4272,0
Termelési év	1944	1942
Nyersanyag	Összes primer- termék ára Pfg/kg	Összes primer- termék ára Pfg/kg
Koksz	7,70*	7,80***
Kokszkemencegáz	4,75**	—
Tüzelőszel, energia, víz	2,46	5,35
Munkabér	1,08	1,20
Anyagok:		
Szintézis-katalizátor	1,71	1,90
Egyéb anyagok	0,71	1,15
Javítás és fenntartás	0,42	1,60
Egyéb költségek	1,77	1,98
	Összesen:	20,98
Bevétel gőz és maradékgáz eladásából	4,37	3,48
	Összesen:	16,23
Tőkeköltség	7,48	8,31
Összes termelési költség	23,71	25,81
A gyártás egyes termelési ágazatainak költsége:		
Szintézisgáztermelés költsége	13,25	13,74
Szintézisgáz tisztítási költsége	2,45	1,41
Gázfűtés és CO ₂ eltávolítás költsége	—	2,88
A primertermék szintézisköltsége	6,55	5,42
A primertermék kivonásának és finomításának költsége	1,46	2,36
	23,71	25,81

* 3,75 kg á 20,68 RM/t.
** 2,5 m³ á 1,9 Pfg/m³.
*** 4,38 kg á 17,79 RM/t.

előtti értékű pfennignek adódik. A főtermék ára mindenképpen nagy és lényegesen nem változhatik a meléktermékek értékesítési lehetőségével. A Fischer—Tropsch-féle benzin is, mint valamennyi szénből készített szintetikus benzin, a háború előtti termelési viszonyok szerint legalább 100%-kal drágább, mint az ásványolajból párolt. Jellemző a szintézisre, hogy magának a szintézisgáznak a termelési költsége az önköltségnek mintegy 60%-át teszi ki, viszont egy kg termékre jutó beruházási költség alig felénél több 1 kg termék gyártásához szükséges szintézisgáz áránál. Az eddig épített telepek évi 40, 60, 80 ezer tonna termelési kapacitásúak (beleértve a C_3+C_4 szénhidrogéneket), csak egynek a kapacitása évi 160 000 tonna.

A telepek építési költségeit 100% nál is nagyobb eltéréssel adja meg az irodalom, régebbi építésű telepekre vonatkozóan az évi termelés 1 tonnájára jutó tökeköltséget atmoszferikus nyomáson működtetett telepeknél 800 márkára, középnyomású telepeknél 850—900 márkára. Közvetlenül a háború kitörése előtt épített telepek tökeköltsége már kisebbnek adódott: 650, sőt egy esetben 400 márkára.

A szintetikus benzin túl nagy termelési költsége arra sarkalta a kutatókat, hogy a termelést olcsóbbá tegyék. Eleinte a termékhozamnövelés volt a cél, bár ez a törekvés már eleve nem sok reménnyel kecsegtetett. E téren a középnyomás alkalmazása sem járt jobb ered-

3. táblázat

Évi 58,728 t. primerterméket (beleértve a C_3+C_4 szénhidrogéneket) gyártó telep egyévi átlagos termelési költsége 1939—40-ben
A primertermékhozam (beleértve C_3+C_4)
134,4 g/m³ H₂+CO

Vizgázgyártás	Pf/g·m ³
Kokszt 0,680 kg/m ³ (á RM 19,5/t)	1,326
Energia	0,071
Munkabérek	0,066
Javítások, karbantartás és általános munkaköltség	0,170
	1,633
Szintézisgázgyártás és tisztítás	Pf/g·m
Vizgáz: 0,915 m ³ , m ³ szintézisgáz	1,495
Energia	0,080
Munkabérek	0,024
Gáztisztító massa	0,056
Javítás, karbantartás és általános munkaköltség	0,047
	1,702
A primertermék szintézise	
Szintézisgáz: 7,44 m ³ H ₂ +CO=9,49 m ³ szintézisgáz á 1,702 Pf/g·m ³	16,160
Energia	0,131
Munkabérek	0,310
Katalizátor	3,789
Különféle anyagok	0,291
Javítás, karbantartás, labor. és általános munkaköltség	1,076
	21,757
Termékkivonás:	
Kondenzáció, aktiv-szenes mosás, állandósítás (stabilizáció)	1,809
	23,566

ménnyel, mert mind az atmoszferikus, mind a középnyomású üzemek legjobbjai egyformán 165 g maximális terméshozamot adtak. Várhatóan kevésbé hatásos módszernek mutatkozott a reakciót befolyásoló több egyéb tényező változtatása is. Komoly javítást csak új promotóroktól, méginkább új, elhanyagolt főkatalizátoroktól és a H₂:CO-arány megváltoztatásáról lehetett várni. Utóbbiról ismeretes volt már, hogy változtatása letérti a szintézist a benzin, általában a szénhidrogéntermelés útjáról az aldehidek, alkoholok, zsírsavak termelésének irányába, úgyhogy benzintermelésre új katalizátor keresése mutatkozott a legreményteljesebb újító tevékenységnek. Erre biztató támpontot nyújtott az a nagyszámú kísérlet, amelyet sok kutató végzett a legkülönbözőbb összetételű katalizátorokkal. E vizsgálatok mindegyike arról tett biztosságot, hogy a szintézis rendkívül érzékeny a katalizátorösszetétel legcsekélyebb megváltoztatására. Ruthenium-tartalmú katalizátorokról pl. megállapították, hogy 10 atm. nyomáson olyan szilárd parafinok keletkezését mozdítják elő, amelyek közül eddig ismeretlen, igen nagy, C 170 szénatomszámút is sikerült elkülöníteni.

A katalizátorvizsgálatok összereedménye azonban nem arra mutatott, hogy valamely ritkább, vagy ritka elem, vagy ezek oxidja lesz a közeljövő szintetikus benzintermelésének katalizátora, sokkal inkább a technikai kémia legfontosabb katalizátorának, a vasnak a felhasználására terelte a figyelmet. A háborús kobalhiány méginkább arra serkentette a kutatást, hogy fémkobalt helyett fémvasat használhasson a szintetikus benzint gyártó ipar. A nagyfelületű fémvasat már Fischer és Tropsch is alkalmasnak találták a szintézisre, de atmoszferikus nyomású kísérleti telepük számára annakidején a kobaltnál kevésbé alkalmasnak ítélték. A nyomás alkalmazása azonban a vaskatalizátorok eddig nem ismert képességeinek felderítését tette lehetővé. Több mint 2000 fémvas katalizátorkombinációval 50 cm³-től 1000 l. térfogatig terjedő készülékekben végzett kísérletek eredményei tanuskodtak amellett, hogy a vas a kobaltnál hatásosabb és a termékösszetétel elváltozását sokkal erélyesebben előmozdító hatóanyag. A kobaltkatalizátorok 185—200°-os hőmérsékletigényével szemben 200—300° közötti hatásuk hőmérséklete és összetételük készítmódjuk, redukálásuk feltételeinek változtatásával, valamint az üzemtartás egyéb tényezőinek variálásával nemcsak gáz, folyékony és szilárd halmazállapotú szénhidrogénvegyületek csaknem tetszesszerű arányú főermékeinek képzésére alkalmas, hanem alkoholok és zsírsavak előállítására is. Készíthetünk velük olyan reakcióterméket, amely főleg kisebb hőmérsékletnél forró benzinszénhidrogénekből tevődik össze, de előállítható több mint 60% kemény parafint tartalmazó termék is. Szabályozhatjuk a termékek olefin- és alkohol-tartalmát is: előbbi 30—80% között, utóbbit 2—60% között. Vaskatalizátorok jelenlétében a H₂:CO-arány is tágabb határértékek között módosítható, mint kobaltjellegű katalizátorokkal.

Mindezek a megállapítások inkább laboratóriumi kísérletek eredményein nyugvók és kevésbé üzemi tapasztalatokra támaszkodók.

A kísérleteket azonban a háború után is folytatták s úgy látszik, hogy a Fischer—Tropsch-szintézis üzemének munkaközössége jelentős eredményt ért el a vaskatalizátorok felhasználása terén. Erre a feltevésre két tény enged következtetni. Egyik a „Ruhrechemie-Lurgi“ munkaközösség néhány hónapja megjelent ismertető füzeté, amelynek állítása szerint a folyékony tüzelőszertermelést újszerű szerkezetű reaktorokban 10—30 at. és 200—300° között vaskatalizátorral hajtják végre, amelyel a termék a réginél sokszorosára fokozható és a termékösszetétel két határérték között változtatható. Termelhetünk olyan folyadékot, amelyben csak 8% a szilárd parafin, a többi főként gázolin és olaj, de gyárthatunk olyan anyagot is, amelyben 65% a szilárd parafin és 35% a közelítően 1:1 arányú gázolin és olaj. A másik tény ugyanennek a munkaközösségnek a megszálló angol hatóságokhoz intézett az a kérelme, hogy a nyugat-német területen megmaradt üzemekben engedélyezzék a szintetikus parafingyártás megkezdését annál is inkább, mert újabb módszerrel a parafin mint főtermék gyártható, „kevés és amúgy is silány minőségű benzinhozám“ mellett.

Tudományos folyóiratokban a háború után közzétett tanulmányok nagy száma tanuskodik amellett, hogy a Fischer—Tropsch-szintézis munkamódszereinek megjavítása sok kuttatóintézmény programját alkotja. Valamennyiük csaknem kivétel nélkül vaskatalizátorkombinációk hatását vizsgálja. A kutatók egy része a nagyfelületű vasat oxidvegyületéből redukálta, mások vaspentakarbonilból készített vasat zsugorítottak némi alkáli, esetleg borax jelenlétében. Olyan vizsgálatok is ismertek, amelyek az ammoniaszintézis vaskatalizátorának magatartását tanulmányozták és azt benzinszintézisre is alkalmasnak találták. Készülék-szerkesztők a reaktorok szerkezetén igyekeztek előnyös változást eszközölni. Nyugalmi állapotban lévő katalizátor használatánál a fáradt gázt visszatáplálták a kontakanyagra néha 100 térfogat fáradt gáz 1 térf. friss szintézisgáz recirkuláció arányában. Mások zömök hengerek helyett kétoldalsó vízzel hűtött csőreaktorokban szintézisgázáramban lebegtetik a katalizátort. Ezzel a módszerrel a vaskatalizátor élettartamát a ko-

baltkatalizátorok 5000—6000 órás élettartamával szemben 11000 óra fölé sikerült növelni. Meglepő, hogy a lebegtetett vaskatalizátort működtetésnek első időszakában aránylag gyakran kell benzinnel mosni, hogy a ráakodott parafinlepedőket lecluják. Megkísérelték a fempert olajban is elcszlanis a gázkeveréket olajban lebegtetett katalizátoros folyadékoszlopon át-hajtani.

Mindezek a tanulmányok és törekvések azt bizonyítják, hogy sem a tudomány, sem a készülőképző gyakorlat a szintézist még nem tartja kellőképpen kialakult jellegűnek. Még inkább ez a helyzet a szintézis irányát illetően. Többen már régebben nyilvánították azt a nézetüket, hogy a szintézisnek nem a benzintermelés az elsődleges hivatása, sokkal inkább a kémiai ipar egyes alapanyagainak előállításá. Magát a munkamódszert is drágának tartották és tartják ma is olyan, a gazdasági élet által nagymennyiségben igényelt fogyasztási cikk gyártására. aminő a benzin. A szintézis közeljövőjét inkább a továbbalakításra alkalmas monoolefinek, vagy alkoholok, zsírsavak termelésében látják. Benzintermelés szempontjából a szakértők legtöbbször a szénalapanyagot ma még túldrága nyersanyagforrásnak tartja, inkább olcsó földgázt javasolnak alapanyagként felhasználni. Különösen az Egyesült Államok egyes technikusai foglalkoztak behatóan a földgázfelhasználásra alapozó Fischer—Tropsch-szintézis gazdaságosságának tanulmányozásával. Hamarosan meg kellett azonban állapítani, hogy benzintermelésre a földgáz sem minden közgazdaságban alkalmas nyersanyag. Az Egyesült Államokban pl. azért nem, mert a napi földgáztermelés benzinnéalakítása a napi benzinfogyasztásnak csak 15%-át szolgáltatná.

Mi sem természetesebb, hogy a szintézis mai gazdasági értékéről nem lehet minden állam gazdaságára általánosan érvényes szabályt alkotni.

A kutatók és technikusok azonban változatosan, sőt egyre növekvő érdeklődéssel kísérik ennek a sokoldalúan felhasználható, valóban szép szintetikus eljárásnak jelenét és jövőjét, mert már eddigi ismereteik alapján is tudják, hogy a vegyi ipar nyersanyaghiányának leküzdésére még sokféle lehetőséget rejt magában.

Szintetikus kenőolajok gyártása a Fischer—Tropsch eljárással és más úton

Dr. FREUND MIHALY

Köztudomású, hogy a kenőolajfogyasztás igen csekély a motorhajtóanyagokhoz, a motor-tüzelőszerekhez képest a gépjárművek üzeménél. Normálisan nem több, mint a motorhajtóanyagok 3—5%-a. Mindazonáltal világos, hogy kenőanyag nélkül nincsen gépjármű, tehát ott, ahol az ásványolajból készült motortüzelőanyag pótlásáról kellett gondoskodni, ott felmerült a motorolajok kérdése is, — mint pl. a háború alatt Németországban. Ugyanaz a szempont teszi továbbá érdekessé a szintetikus kenő-

olajok problémáját, amely szükségessé tette, hogy ma jóformán az összes országok szintetikus benzinnel foglalkozzanak, t. i. a földben lévő ásványolajnyersanyagkészletek kimerülésének a veszélye.

A szintetikus kenőolajoknak azonban nemcsak az előállítása, hanem a minősége is fontos kérdés. T. i. a nagy kompresszióval, nagy fordulatszámmal működő motorok, főleg a repülőgépmotorok mind kényesebb igényeket támasztanak a kenőolajjal szemben. Bátran elmond-

hatjuk, hogy szintetikus kenőolajoknál a felsorolt szempontokból (aránylag kis togyasztás, megkövetelt különleges minőség, ásványolaj pótlása) a gazdaságossági tényező, a gyártás költségessége nem túl fontos, nem érdekes, ami viszont nem vonatkozik minden tekintetben a motortüzelőanyagokra.

A szintetikus kenőolajok gyártása másrészt tisztán kémiai szempontból is érdekelhet bennünket, mert bizonyos tekintetben fényt derít az ásványi kenőolajok szénhidrogénjeinek sokat vitatott szerkezetére, a kémiai összetétel és a minőség, ill. a kenőolajok tulajdonságainak összefüggésére.

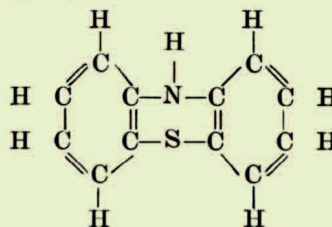
A Fischer—Tropsch—Orlov-eljárással kapcsolatban a háború alatt Németországban tekintélyes szintetikus kenőolajipar fejlődött ki, melynek a megszállott területeken, főképpen Franciaországban is voltak üzei. Kiindulási anyagul olefinek szolgáltak, melyeket a Fischer—Tropsch—Orlov-eljárással gyártott parafinból, vagy katalizátorparafinból, ill. gázolajtól állítottak elő hőbontási eljárásokkal (krakkolással), vagy azokból az egyéb termékekből, melyek a szintézis folyamán keletkeznek.

T. i. különleges olefindús közvetlenül nyert szintetikus benzinpárlatok olefinjeit is felhasználják. Tudvalevően a középnyomáson, vagyis 10 atm.-nál végrehajtott szintézisnek volt egy olyan változata, mely főképpen folyékony olefineket, ill. általában olefindús termékeket adott, többszörös gázrecirkuláció és olyan CO:H₂ arány alkalmazásával, mely 1:1—1,2:1-nek felelt meg.

Az olefineket alumíniumklorid alkalmazásával polimerizálták és a késztermékeket megtisztítva, frakcionálták, finomították. A gyártás céljára különösen jól feleltek meg a Fischer—Tropsch-termékek, melyeknek tudvalevően összes szénhidrogénjei és így olefinjei is egyenesláncúak és amelyeknél a lánc végén van a kettős kötés. Az ásványolajtermékek hőbontási párlatai általában nem ilyen szerkezetűek és ezért nem feleltek meg, vagy pedig különleges előkezelést igényeltek.

Mivel ennél a kenőolajsintézisnél olefin a kiinduló anyag, abból következik az, hogy a kenőolajvégtermék is részben olefin-jellegű, vagyis tartalmaz még kettős kötéseket. Ennek megfelelően ezek az olajok eleinte nem is voltak állékonyak hővel, oxidációval szemben, de később sikerült a polimerizálás megfelelő vezetésével teljesen stabilis termékeket is előállítani, melyek repülőkenőolajnak is egészen jól megfelelnek. Ez a módszer abban állott, hogy a

nyersanyaghoz polimerizálás előtt 0,2—0,5% ként, vagy pedig fentiazint



adtak, mely eddig fel nem derített vegyfolyamatokat idéz elő a polimerizálásnál. Megjegyzendő, hogy a kénvegyületek az utókezelésnél maradéktalanul elávoztak e termékből, ami fontos is, mert újabb vizsgálataink kimutatták, milyen károsan befolyásolja a kéntartalom a kenőolajok állékonyosságát. E vegyületek tehát itt nem mint inhibitorok szerepeltek és nem polimerizálás előtt, hanem a kész kenőolajba adagolva, teljesen hatástalannak bizonyultak.

Motorkenőolajok céljára az ásványolajpárlatokból használt módon nyert elágazóancú olefinek nem voltak alkalmasak, mert ezeknek a kenőolajtermékeiknél a viszkozitási index és a stabilitás sem volt kielégítő.

Hogy a polimerizálás körülményeinek mily nagy a szerepe a szóbanforgó kenőolajsintézisnél, azt a következő példa mutatja. Ha tiszta Al₂Cl₆-ot használunk, akkor 100° C-nál 4° E viszkozitási és —14° C fagypontú olajat nyerünk, míg 2% Fe-tartalmú katalizátor ugyanilyen viszkozitású, de —35° C fagypontú terméket ad.

Ami az olefinek gyártását illeti, az I. G. Stettin-Pölitzen lévő telepén Fischer—Tropsch parafin krakkolásával, a Rhenania-Ossag gyárában különböző parafineket, a Ruhrchemie-nél Fischer—Tropsch gázolaj és izzasztott parafinolaj krakkolásával állították elő az olefineket a polimerizálás céljára.

Az alumíniumkloridos polimerizálás üzemi bevezetése után ugyanilyen vagy használt módon tiszta etilénből is gyártottak az I. G. telepei a háború alatt kenőolajokat 60 atm. nyomáson, 110—120° C hőfokon.

Az etilént erre a célra a különböző gyártelepeken vagy acetilén hidrogénezésével, vagy etán hőbontásával, vagy hőbontótelepek hulladékgázaiból, vagy pedig koksizolók gázából állították elő. Többnyire hengerohajféséseket gyártottak ilyen módon, melyeknek tulajdonságai végeredményben hasonlítottak az olefinek egyéb kenőolaj polimerizátumaihoz, amint az I. táblázatból látható.

1. táblázat

Különböző gyártású, azonos viszkozitású motorolajok

	Magyar motorolaj		Pennsylvániai olaj		Polimerizált olefin	Polimerizált etilén	Alkilezett naftalin	Polialkilen glükolszármarék
	Kénsavas finomítvány	Szolvens finomítvány	Kénsavas finomítvány	Szolvens finomítvány	Fischer-Tropsch paraffinból (I. G. Stettin-Pölitzen)	(I. G. Lenna, Heydebreeck)	(Rheinpreussen-Homburg)	(„Ucon-olaj”)
V ₂₀ E°	10,70	10,87	11,15	11,00	11,26	11,00	12,15	11,19
Fajsúly 20° C°	0,912	0,894	0,881	0,878	0,860	0,850	0,930	1,001
V. I.	+67	+94	+106	+110	+115	+115	+88	+140
Fagypont C°	-2	+5	+0	-18	-30	-30	-26	-29
Lobbp. C°	270	250	244	250	220	220	230	254
Conradson	0,68	0,59	0,94	0,35	0,21	0,15	0,54	<0,01

2. táblázat

Nyersanyag 280—320° C párlat, 20%-ra klórozva, naftalinhoz kapcsolva

	Ásványolaj-párlatból	Fischer-Tropsch párlatból (Kogasin)
Fajsúly 20° C . . .	0,960	0,920
V ₅₀ ° E	8,2	12,0
V. I.	-16	+91
Fagypon ^t ° C . . .	+2	-25
Conradson	1,4	0,5

parafineket tartalmazó Fischer—Tropsch-párlatból készült termék fizikai tulajdonságaiban a jó ásványi kenőolajok mellé sorakozik és ezenkívül stabilitása is teljesen kielégítő. Összetétele tehát nagyjában megfelel az ásványi kenőolajoknak, ill. ezek gyűrűkből és oldallán-cokból összetevődő szénhidrogénmolekuláinak.

Ebből a szempontból is érdekesekek a vizsgálatok, amelyeket e szintétikus olajtermékekkel végeztek a kémiai szerkezetre vonatkozóan. A motorolajat 0,05 Torr nyomásnál molekuláris desztillálóberendezéssel párlatokra bontották és szintétikus úton előállított alkilnaftalinnal hasonlították össze. Az eredményeket továbbá Raman-spektrumanalízissel is ellenőrizték.

Az az eredmény adódott, hogy az előpárlat 250—430° C-ig főképpen β -alkilnaftalint 6—12 szénatomos elágazatlan oldallánccokkal, a főpárlat 430—460° C között β -alkilnaftalint 16—18 szénatomos, elágazatlan oldallánccokkal, míg a 460° C fölött forró maradvány valószínűleg dinaftilszármazékokat és magas kondenzációs termékeket tartalmazott.

Az összes párlatokban kisebb mennyiségben α -alkilnaftalint és diszubsztituált alkilnaftalint is foglaltattak. Érdekes, hogy az olaj alkotórészeinek több mint 50%-ában megtalálták a szintézisnél felhasznált eredeti 16—18 szénatomos egyenesláncú szénhidrogénmolekulát a naftalinhoz kapcsolva. Tehát bomlás csak aránylag kis mértékben következett be, a naftalin és parafin kapcsolódása a várt módon ment végbe.

Ha az 1. táblázatban vizsgáljuk ezen olaj tulajdonságait, egyéb származású olajokkal egybevetve, akkor láthatjuk, hogy az aromás magnak megfelelő nagyobb fajsúly és mély fagypon^t, a parafinoldallánccokból kiadódó nagy viszkozitási indexszel párosul. Ebből látható, hogy szintétikus úton a különböző természetes ásványolaj típusok tulajdonságait tetszőlegesen lehet egyesíteni, párcsítani.

A technika azonban tovább megy és a nagykompressziójú, gyorsjáratú, túltöltött repülőgépmotorok olyan igényeket támasztanak a kenőanyaggal szemben, melyeket szénhidrogénolajokkal semmiképpen sem lehet maradéktala-

nul teljesíteni. Sok kísérletezés, magasabb savak észtereknek és egyéb anyagoknak kipróbálása után előállították a polialkilén-glükol-származékokból álló, eddig legtökéletesebb motorolajokat, melyek a motorüzemnél iszap- és kokszképződést egyáltalán nem mutatnak.

Ezeknek tulajdonságai is az 1. táblázatban láthatók. A nagy fajsúly is jelzi, hogy itt már nem szénhidrogénolajok szerepelnek. Látjuk, hogy a viszkozitási index minden várakozáson felül nagy, a fagypon^t, lobbanáspont mindenképpen kitűnő. Conradson-számuk gyakorlatilag nincsen ezen olajoknak és, amint említettük, ennek megfelelően a motorban kokszeleválás nem is mutatkozik.

Tehát új irányban adva van a kutatás útja. Jobb kenőolajokat kell és lehet ma előállítani, mint amilyenek az ásványolajtermékek. A gépkonstruktorok azonban mind nagyobb igényekkel állnak elő, de az bizonyos, hogy a gépek szerkezeti anyagával, a vassal egyenértékűen hőálló kenőanyagokat nem lehet majd sohasem előállítani.

Másrészt amikor a gépészek állandóan a kenőolajra hátrálnak minden géphibának, minden üzemzavarnak az okát, akkor meg kell gondolni, hogy a gépkonstrukció, a gépek szerkezeti anyaga is hibás lehet. Pl. a rossz dugattyúgyűrűk nagy fogyasztást, végül elkocszosodást okozhatnak és emellett teljesen ugyanolyan jelenségek léphetnek fel mint a rossz hőállékony-ságú kenőolajok használatánál. Tehát ezen a téren is helye van a kísérleti munkának.

A gépkenés és ennek legfontosabb ága, a motorkenés problémáinak a megoldásánál, akár szintétikus olajok gyártásáról, akár minőségjavításról van szó, a gépkonstruktornek, az ásványolajtechnológusnak és a kenőtechnikusnak együtt kell dolgoznia.

I R O D A L O M :

1. Kaftanov: „Obscsaja chim. tehnologija toplival“ 713 o. (Moszkva, 1941).
2. Volkovics: „Obscsaja chimicseszakaja tehnologija“, I. k. (Moszkva, 1941).
3. Freund: II. Congrès Mondial du Pétrole. (Paris, 1937). Magy. Mérn. és Ép. Egtl. Közl. 71, 356 (1937).
3. Freund: „Az ásványolajipar legújabb gyártási módszerei.“ (Budapest, 1947.)
4. Ministry of Fuel: „Report on the Petro'eum and Synthetic Oil Industry in Germany.“ (London, 1947.)
5. Kölbl: Erdöl und Kohle, 1, 308 (1948).
6. Salusinszky: Magyar Kémikusok Lapja 5, 207 (1950.)
7. Kratzer, Green, Williams: Petroleum Refiner 25, Nr. 2 (1946).
8. CIOS Report, 30—XXXII—107.: „I. G. Farbenindustrie A. G. Works, Leuna.“ (London, 1945).
9. CIOS Report, 30—XXXII—96.: „Ruhrchemie A. G., Sterkrade-Holten.“ (London, 1945).
10. CIOS-Report, 30—XXIV—9.: „Synthetic Lubricating Oil Oil Plant, Rheinpreussen-Homburg.“ (1945).

„A szocialista versenyben minden perc drága és éppen ezért a sztahanovistáknak külön figyelmet kell fordítaniok a helyes időbeosztásra, munkahelyeik, munkaeszközeik rendbentartására.“ (Zsurávljev)