

Elżbieta Skrzyńska, Jan Ogonowski

Politechnika Krakowska, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Kraków

Nowe drogi zagospodarowania ditlenku węgla. Część III – synteza węglowodorów z ditlenku węgla i wodoru

Wprowadzenie

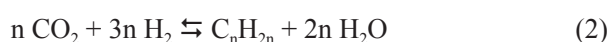
Zgodnie z aktualnymi doniesieniami, światowe zasoby ropy naftowej i gazu ziemnego (te, o których wiadomo, a także te, które można wydobyć i przetworzyć przy obecnym stanie technologii) wystarczą jedynie na najbliższe 45-60 lat. Niestety, zasoby te podlegają bardzo silnym wpływom politycznym i często stanowią kartę przetargową w rozgrywkach pomiędzy rządami państw – jako przykład można podać powtarzające się cyklicznie problemy z dostawą do Europy rosyjskiego gazu gazociągami biegnącymi przez Ukrainę [14, 23, 40].

Ponieważ węgiel w skali światowej jest jedynym surowcem pozwalającym na w miarę stabilne zaspokojenie potrzeb w perspektywie najbliższych 200 lat [12], uzasadnionym staje się rosnące zainteresowanie przetwórstwem tej kopaliny dla celów energetycznych, transportowych, a także chemicznych. Podstawą procesu jest zgazowanie węgla do gazu syntezowego i jego dalsza konwersja do węglowodorów – zgodnie z opracowaną w ubiegłym wieku syntezą Fischera-Tropscha (F-T). O skuteczności tej technologii świadczy chociażby sukces i rozbudowa zakładów Sasol, uruchomionych blisko 60 lat temu w RPA [12, 50].

Chociaż reakcja Fischera-Tropscha jest znana już prawie od wieku [16, 17, 26], po dziś dzień poświęca się jej wiele uwagi [8-12, 25, 29, 31, 33, 34, 37, 39]. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, iż w przykładowej instalacji (proces zgazowania Shell), na każde 800 ton zużywanego węgla oraz 2746 ton powietrza, otrzymuje się zaledwie 172 tony węglowodorów (LPG, frakcja naftowa, dieslowska i cięższe parafiny), 163 tony żużlu oraz blisko 855 ton ditlenku węgla, nie wspominając o innych, gazowych produktach spalania, siarce i ściekach [12]. Zgazowanie węgla oraz klasyczna reakcja Fischera-Tropscha są w stanie dostarczyć niezwykle cennych surowców energetycznych, transportowych oraz chemikaliów. Niestety, biorąc pod uwagę surową politykę Komisji Europejskiej odnośnie emisji CO₂ [2], proces ten (w swojej klasycznej formie) będzie narażony na rosnące z roku na rok koszty produkcji [49]. Stwarza to wszystko wyjątkowo sprzyjające warunki do rozwoju innowacyjnych technologii pozyskiwania węglowodorów z mieszaniny ditlenku węgla oraz wodoru, bowiem nie tylko otrzymywany jest w nim pożądaný produkt, ale również utylizowany jest jeden z szeroko dyskutowanych ostatnio "odpadów".

Termodynamika i kinetyka reakcji syntezy węglowodorów z ditlenku węgla i wodoru

Ogólnie reakcje konwersji ditlenku węgla i wodoru prowadzące do węglowodorów można opisać dwoma równaniami reakcji endotermicznych [54]:

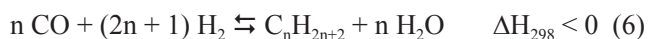
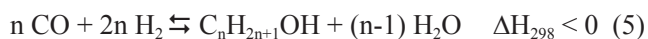


Dodatkowo, możliwe są również reakcje syntezy alkoholi (3) oraz reakcja tworzenia gazu wodnego (4), która jako jedyna z wymienionych wyróżnia się dodatnią wartością entalpii ($\Delta H_{298} = 41,19 \text{ kJ/mol}$) [54]:

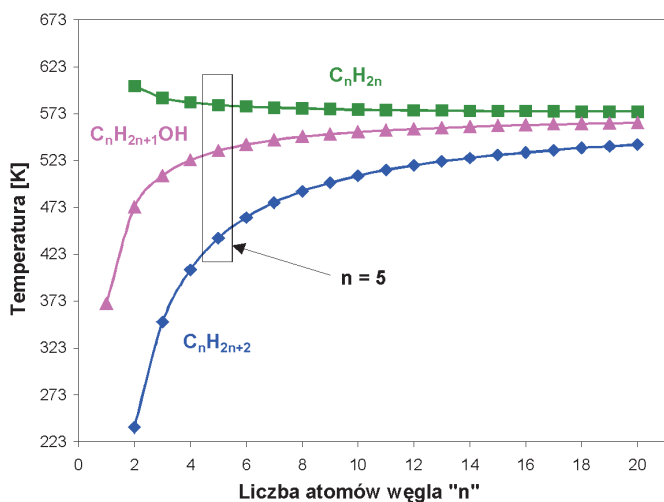




Obecność tlenku węgla w mieszaninie reakcyjnej może zapoczątkować szereg reakcji następczych, znanych doskonale z syntezy Fishera-Tropscha (5-7) [54]:



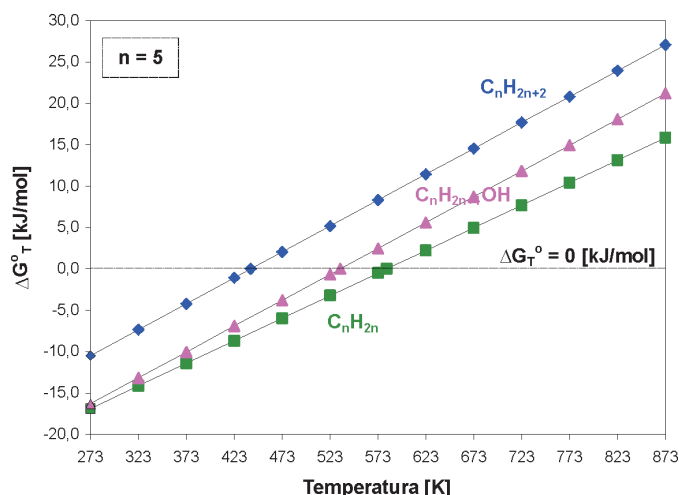
Poza wymienionymi, nie można również wykluczyć reakcji dysproporcjonowania CO oraz szeregu innych reakcji następczych, takich jak izomeryzacja, odwodornienie, uwodornienie, dehydratacja alkoholi do eterów lub olefin,



Rys. 1. Zależność pomiędzy liczbą atomów węgla w cząsteczce alkanu, alkenu bądź alkoholu od temperatury, powyżej której ΔG° [kJ/mol] przyjmuje wartość większą od zera. Obliczenia własne na podstawie [54]

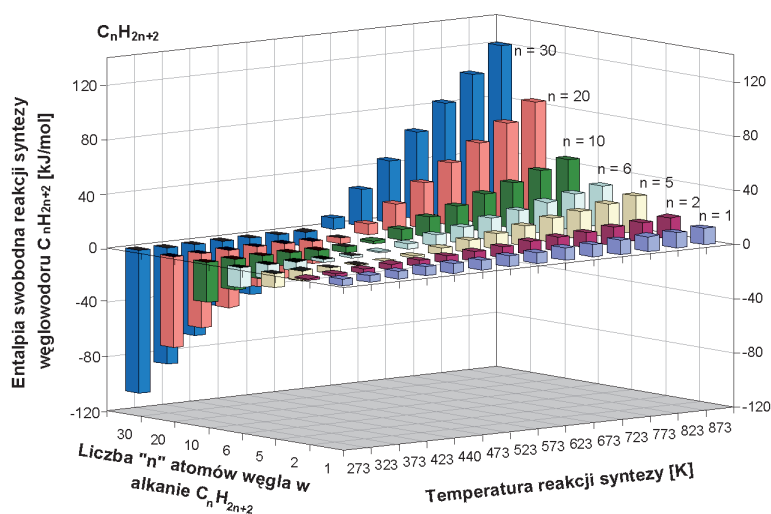
utlenianie, estryfikacja itp. W efekcie proces ten jest jednym z najbardziej złożonych i trudnych do kontrolowania. Nie mniej jednak, pomimo wysokiej wrażliwości wymienionych reakcji na warunki procesowe, w szczególności na temperaturę, ciśnienie oraz stosunek molowy reagentów, można ograniczyć liczbę prawdopodobnych produktów.

Jak widzimy na rysunku 1, wraz ze zwiększeniem liczby atomów węgla w cząsteczce rośnie temperatura, powyżej której wartość energii swobodnej odpowiedniej reakcji syntezy przyjmuje wartość dodatnią, czyli reakcja przestaje być samorzutna. Przykładową zmianę zależności wartości energii swobodnej reakcji syntezy od temperatury przedstawiono na rysunku 2 – dla składnika o pięciu atomach węgla.



Rys. 2. Zmiana energii swobodnej ΔG_T° [kJ/mol] w funkcji temperatury, odpowiedniej reakcji syntezy alkanu ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), alkenu (C_nH_{2n}) bądź alkoholu ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$) dla $n = 5$. Obliczenia własne na podstawie [54]

Z obu wykresów wynika wprost, iż w niskich temperaturach równowagowa wydajność olefin będzie wyższa w odniesieniu do reakcji syntezy alkoholi, natomiast powstawanie parafin będzie najmniej faworyzowane w tych samych warunkach procesowych. Co więcej, jak pokazano na przykładzie syntezy węglowodorów nasyconych z mieszaniny H_2/CO_2 (rysunek 3), w wysokich temperaturach otrzymywanie lżejszych związków w obrębie jednej grupy homologów będzie bardziej uprzywilejowane od cięższych produktów syntezy, w przeciwieństwie do niskich temperatur, w których tendencja będzie odwrotna. Analogiczne relacje występują również w obrębie szeregu alkenów i alkoholi.

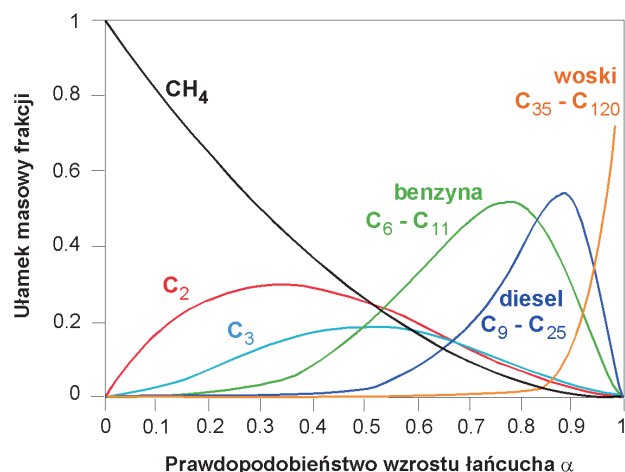


Rys. 3. Zależność pomiędzy temperaturą oraz liczbą atomów węgla w cząsteczce alkanu, a wartością entalpii swobodnej odpowiedniej reakcji syntezy. Obliczenia własne na podstawie [54]

Powyższe rozważania dotyczą jedynie mieszanin o składzie stechiometrycznym w warunkach standardowego ciśnienia, a jak można wnioskować na podstawie równań reakcji oraz różnic w ich kontrakcji, istotne znaczenie dla wartości równowagowego stopnia konwersji będzie miało ciśnienie parcjale oraz stosunek molowy reagentów. Zarówno wzrost ciśnienia jak i zwiększenie proporcji H₂/CO₂ będzie sprzyjać powstawaniu cięższych produktów syntezy [19, 54]. W warunkach procesowych większe cząsteczki nie powstają bezpośrednio z mieszaniny H₂/CO₂, lecz na skutek stopniowego wzrostu łańcucha węglowodorowego. W rezultacie, syntezę można rozpatrywać jako kinetycznie kontrolowaną reakcję polimeryzacji grup –[CH₂]– na powierzchni katalizatora, dla której w sprzyjających warunkach finalny skład produktów syntezy będzie korespondował z tzw. rozkładem ASF (Anderson-Schulz-Flory), opisywanym równaniem (8), gdzie W_n oznacza procent wagowy produktu o n atomach węgla, natomiast α to prawdopodobieństwo wzrostu łańcucha [6, 48].

$$W_n = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1} \quad (8)$$

Graficzne przedstawienie tego równania pokazuje przewidywany rozkład najważniejszych produktów (rysunek 4).



Rys. 4. Rozkład produktów syntezy według modelu Anderson-Schulz-Flory [6]

Postulowane mechanizmy

Model ASF jest powszechnie stosowany dla opisu reakcji syntezy węglowodorów z mieszaniny CO/H₂ (syngazu), jednak równie często stosuje się go dla mieszaniny CO₂/H₂. Nie mniej jednak, w literaturze odnotowuje się również przypadki procesów (zarówno tych bazujących na CO₂ jak i CO), w których produkty nie spełniają powyższego rozkładu. Wyjaśniając te pozorne niezgodności można się oprzeć na analizie termodynamicznej, uzupełnionej o prawdopodobne (tj. postulowane w literaturze) mechanizmy procesu syntezy węglowodorów z mieszaniny ditlenku węgla i wodoru.

Jak wykazano w poprzednich artykułach [45, 46], do dziś istnieje spór w środowisku naukowym odnośnie

tego, który z tlenków węgla jest faktycznym surowcem w procesie syntezy alkoholi oraz węglowodorów. Przebieg reakcji gazu wodnego dodatkowo komplikuje wyjaśnienie tego problemu. Zestawienie wykonane w 1987 roku przez Xiaodinga [54] dla reakcji syntezy węglowodorów i alkoholi z mieszaniny CO/H₂ jednoznacznie dowiodło, iż proces taki jest bardziej uprzywilejowany w odniesieniu do rozważanych w niniejszym opracowaniu reakcji syntezy węglowodorów z mieszaniny CO₂/H₂. Nie wyklucza to jednak udziału ditlenku węgla w procesie, bowiem – jak dowodzą Freud i Roberts w swoim obszernym opracowaniu [18] – CO₂ może być adsorbowany i aktywowany na powierzchni szeregu metali lub tlenków metali (tablica 1).

Tablica 1. Typy adsorpcji CO₂ na powierzchniach metali i tlenków [18]

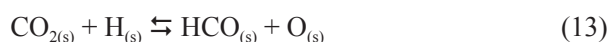
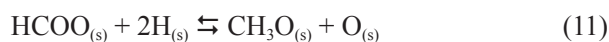
Powierzchnia	Postać	CO ₂ fizysorpcja	CO ₂ ^{δ-} chemisorpcja	Dysocjacja do CO + O	Węglan	Szczawian
Ag (110)		+				
Ag (110), (proszek) + O		+			+	
Al (folia)		+		+	+	
Al (100) + K		+			+	+
Au (poli), (100)		+				
Au (poli) + Na		+			+	
Bi (0001)		+	+	+	+	
Cu (film)		+	+			
Cu (poli)		+	+	+		

Tablica 1. Typy adsorpcji CO₂ na powierzchniach metali i tlenków [18] (cd.)

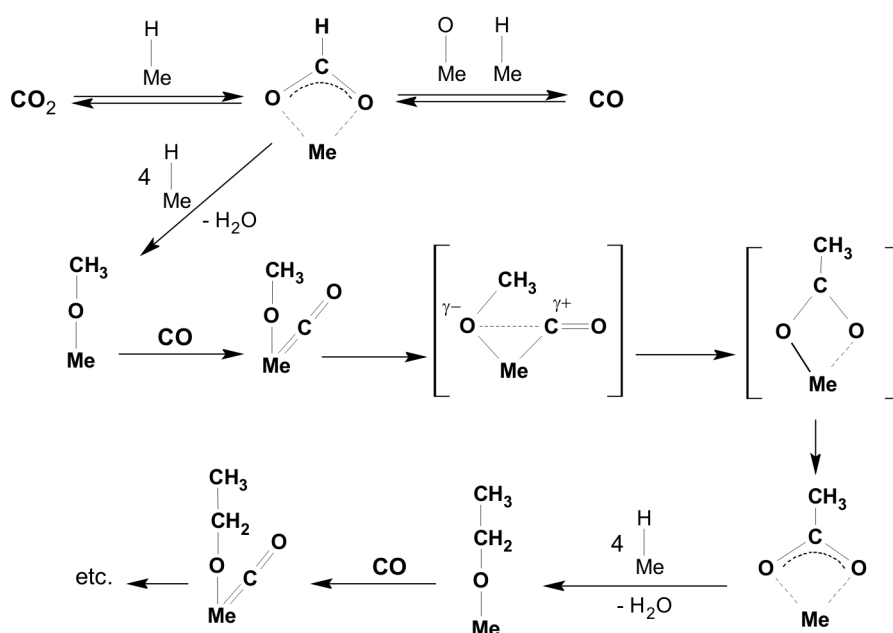
Powierzchnia	Postać	CO ₂ fizySORPCJA	CO ₂ ^{δ-} chemisorpcja	Dysocjacja do CO + O	Węglan	Szczawian
Cu (100)		+	+ (w reakcji)	+ (wys. ciśn.)		
Cu (110) + O		+				
Cu (110) + Cs		+	+	+	+	
Cu (110) + K		+	+	+	+	+
Cu (211)		+	+	+		
Cu (211) utleniony		+	+			
Cu (311), (332)		+	+ (?)	+		
Fe (film wyżarzony)		+	+			
Fe (film) + O		+				
Fe (100)		+	+			
Fe (110)		+		+		
Fe (111)		+	+	+		
Fe (100), (110) + K		+	+	+	+	+
Ir (110)		+				
Mg (0001)		+	+	+	+	
Ni (100)		+		+		
Ni (100) + O		+			+	
Ni (110)		+	+	+		
Ni (110) + O		+			+	
Ni (111)		+				
Ni (111) utleniony		+	+	+	+	
Pd (100)		+				
Pd (100), (111) + K		+	+	+	+	
Pd (111)		+				
Pd (111) + Na		+		+ ($\theta < 0,25$)	+ ($\theta > 0,25$)	
Pt (folia), (111)		+				
Pt (111) + K		+	+		+	
Re (0001)		+	+	+		
Re (0001) + Cu		+		+		
Rh (film), (poli), (111)		+				
Rh (111) + K		+	+	+	+	
Ru (0001) + K		+	+	+	+	+
BaO (poli)		+			+	
CaO (100)		+			+	
Cr ₂ O ₃ (111)		+			+	
MnO (100)		+			+	
MgO (100)		+			+	
Na ₂ O (100)		+				
NiO (100)		+				
TiO ₂ (110)		+			+	
ZnO (1010)		+	+		+	
ZnO (0001)		+	+		+	
ZnO (4041), (5051)		+				

Należy zaznaczyć, iż w większości przypadków tlenek węgla jest znacznie silniej adsorbowany na powierzchni kontaktu niż ditlenek węgla – sytuacja taka ma miejsce m.in. dla katalizatorów rutenowych [51], żelazowych [5] oraz niklowych [7], a ostatnie z wymienionych metali mogą dość łatwo przechodzić w umiarkowanych temperaturach w stosunkowo nietrwałe, lotne karbonyliki $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oraz $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [5, 24]. A zatem, pomimo użycia mieszaniny CO_2/H_2 , adsorpcja CO_2 na centrach aktywnych będzie inhibitowana przez CO , powstający np. w reakcji RWGS (4). W przypadku syntezy z CO_2 oraz H_2 obserwowana będzie bardzo wysoka selektywność do metanu – tak jak to ma miejsce w przypadku kontaktów Ru [52], Ni [1, 13], oraz Cu-Ni [32] – bądź też synteza cięższych węglowodorów będzie następować poprzez uwodornienie tlenku węgla zgodnie z rozkładem ASF [21].

Dysocjacja ditlenku węgla na powierzchni katalizatora prowadzi do otrzymania zaadsorbowanych form $\text{CO}_{(s)}$ oraz $\text{O}_{(s)}$ (9), co skądinąd jest kluczowym etapem reakcji RWGS (4). Jak wspomniano, umożliwia to zachodzenie dalszych reakcji zaadsorbowanego tlenku z wodorem w sposób analogiczny jak w przypadku syntezy F-T [8]. Z kolei chemisorpcja cząsteczki z utworzeniem intermediatu $\text{CO}_2^{\delta-}$ jest uprzywilejowana w przypadku możliwości przeniesienia ładunku z powierzchni metalu. Nie wyklucza to powstawania jonów węglanowych CO_3^{2-} oraz szczawianowych $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [5]. Zaadsorbowane formy węglanowe są następnie uwodorniane do mrówczanowych oraz metoksyloowych (10, 11) [43], dających w wyniku dalszego uwodornienia metanol (12) [53] lub metan [41]. Podobną ścieżkę reakcji można zaproponować dla reakcji prowadzących poprzez C-związane intermediały, tj. postać formylową bądź też hydroksymetylenową (13-15), aczkolwiek reakcja ta jest częściej postulowana dla procesu konwersji tlenku węgla i wodoru (16) [43, 53].



Zgodnie z doniesieniami [41, 43], analogiczną ścieżkę reakcji mamy w przypadku konwersji ditlenku węgla w kierunku syntezy metanu, natomiast dalszy wzrost łańcucha węglowego następuje poprzez addycję $\text{CO}_{(s)}$ generowanego z ditlenku węgla w reakcji RWGS, zgodnie z mechanizmem zaproponowanym po raz pierwszy przez Kolbela i Tillmetza [28] dla katalizatora żelazowego (rysunek 5).

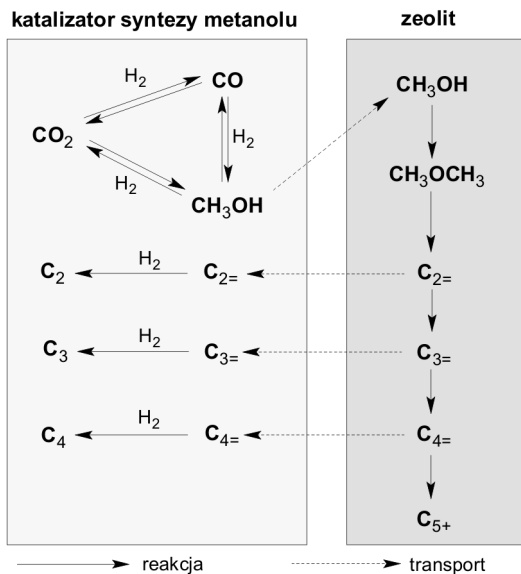


Rys. 5. Jeden z możliwych mechanizmów reakcji uwodornienia ditlenku węgla, zaproponowany dla katalizatorów żelazowych oraz kobaltowych (Me = Fe lub Co) [4, 9, 28]

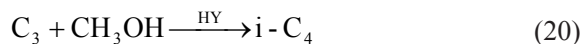
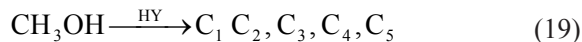
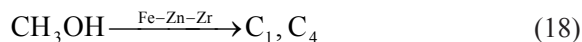
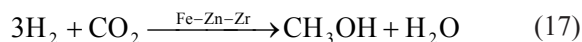
W późniejszych badaniach analogiczny mechanizm został przyjęty przez zespół Blyholdera [4] dla katalizatora kobaltowego. Jak podaje Davis [9], ditlenek węgla może się adsorbować na powierzchni metalu tworząc formę monokleszczową (jak to pokazano na schemacie 4), jak również w postaci dwukleszczowej, gdzie atom węgla jest związany dwoma wiązaniami -O-Me. Obecność wymienionych struktur na powierzchni katalizatorów metalicznych i tlenkowych została potwierdzona licznymi badaniami spektroskopowymi [3, 35, 47].

Na uwagę zasługuje również tzw. „mechanizm enolowy” (rysunek 6), który w latach 50. zyskał szeroką akceptację w środowisku naukowym [9].

Jak łatwo można zauważyć, w obu zaprezentowanych mechanizmach wzrost długości łańcucha węglowe-



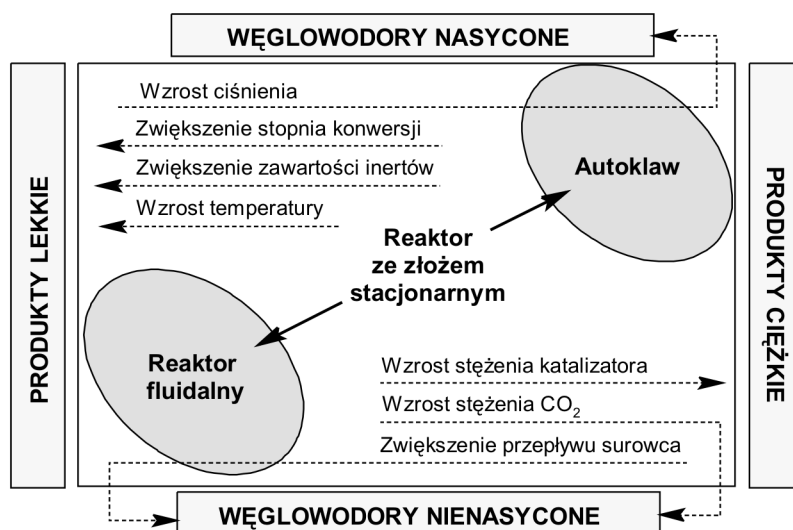
Rys. 9. Schemat konwersji ditlenku węgla i wodoru do węglowodorów, na katalizatorze hybrydowym zaproponowanym przez zespół Fujiwary [20, 22]



Aspekt inżynierski

Przebieg procesu zależy również od rodzaju reaktora, a w szczególności od jego konstrukcji i sposobu podawania reagentów [11, 44]. Przykładem może tu służyć praca zespołu Choi [27], w której porównano aktywność katalizatorów Fe-K/Al₂O₃ oraz Fe-Cu-Al-K stosując trzy najważniejsze typy reaktorów: klasyczny ze stacjonarnym złożem katalizatora, fluidalny oraz autoklaw, tj. reaktor zawieszonowy (*slurry reactor*), w którym katalizator zawieszono w ciężkim oleju, a reakcja zachodzi w układzie trójfazowym. Pierwszy z wymienionych jest jednym z najprostszych reaktorów przepływowych, z powodzeniem stosowanym w licznych procesach technologicznych. Nie mniej jednak prowadzona w tym reaktorze synteza węglowodorów z mieszaniny ditlenku węgla i wodoru napotyka na liczne trudności, związane z procesami dyfuzji oraz transportu ciepła. W efekcie obserwowane są: niska wydajność oraz selektywność do pożądaných produktów, a także występowanie miejscowych przegrzań, tzw. *hot spots*, działających destrukcyjnie na katalizator. Problemów tych pozbawione są pozostałe dwa reaktory, charakteryzujące się jednolitym rozkładem temperatur w przekroju osiowym. Jak pokazano na rysunku 10, w porównywalnych warunkach temperatury, ciśnienia oraz składu surowca, użycie reaktora fluidalnego

sprzyja powstawaniu węglowodorów niskocząsteczkowych, podczas gdy cięższe produkty syntezy otrzymywane są z większą wydajnością w autoklawie [27]. We wcześniejszej pracy zespołu Choi [55] porównanie autoklawu z klasycznym reaktorem przepływowym wypadło mniej korzystnie dla pierwszego z wymienionych. Spowodowane to było niedoskonałym systemem odprowadzania produktów ze strefy reakcyjnej, a zwłaszcza wody, która adsorbując się na powierzchni katalizatora (podobnie jak skwalan, rozpuszczalnik dla reagentów i faza rozpraszająca katalizator) blokowała dalszą konwersję ditlenku węgla.



Rys. 10. Wpływ parametrów procesowych na rozkład produktów w różnych typach reaktorów [27]

Zasadniczą różnicą w porównywanych trzech procesach jest stan fazowy mieszaniny reakcyjnej. W autoklawie reakcja biegnie w środowisku ciekłym, na styku fazy gazowej, stałej oraz cieczy, natomiast w pozostałych dwóch wariantach mamy do czynienia z fazą gazową. Podobne relacje pomiędzy fazą, w jakiej prowadzony był proces, a składem otrzymanych produktów odnotowali również Fan i Fujimoto [15], którzy dla klasycznej reakcji F-T porównali wydajności węglowodorów otrzymywanych na kontakcie Ru/Al₂O₃ zawieszonym w fazie ciekłej, z wynikami otrzymanymi w przepływowym reaktorze w fazie gazowej oraz w stanie nadkrytycznym. Jako medium rozcieńczające mieszaninę reakcyjną użyto odpowiednio: n-heksadekanu, azotu oraz n-heksanu. Analogicznie jak w przypadku przytoczonej uprzednio pracy Choi [55], najwyższy stopień konwersji uzyskano w procesie przebiegającym w fazie gazowej, gdzie dodatkowo odnotowano najwyższą wydajność lekkich (C_{<10}) węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Na kontakcie zawieszonym w fazie ciekłej znacząco zwiększyła

się selektywność do węglowodorów nasyconych o średniej masie cząsteczkowej, natomiast w stanie nadkrytycznym odnotowano najbardziej jednorodny rozkład liczby atomów węgla w produktach, a także największy udział olefin w frakcjach wyżej wrzących [15].

Odmienne rozwiązanie inżynierskie zaproponował Ohya z zespołem [38], który użył reaktora membranowego do syntezy metanu z mieszaniny ditlenku węgla i wodoru, w tzw. reakcji Sabatiera [42]. Zastosowanie membrany permaselektywnej dla pary wodnej oraz katalizatora rutenowego pozwoliło w bardzo łagodnych warunkach (ciśnienie 0,2 MPa, 480-719 K) zwiększyć konwersję CO₂ aż o 18% w odniesieniu do analogicznego procesu bez użycia membrany. Jak podają autorzy, dla wyjściowego stosunku molowego H₂/CO₂ > 4 przereagowanie ditlenku węgla wynosiło 100% [38], a wysoka selektywność katalizatorów rutenowych w reakcji metanizacji pozwala z dobrym przybliżeniem pominąć wszelkie inne produkty konwersji, jak np. tlenek węgla czy cięższe węglowodory [30].

Uwagi końcowe

Kończące się zasoby złóż kopalnych powodują, iż coraz więcej uwagi poświęca się alternatywnym metodom pozyskiwania energii oraz surowców chemicznych. Technologie, które w ubiegłym wieku uznane zostały za mało opłacalne – dzisiaj ponownie znajdują się w centrum zainteresowania. Doskonałym przykładem jest tu znana od 100 lat synteza węglowodorów w procesie Fischera-Tropscha, w którym pomimo wysokich kosztów produkcji otrzymywano szereg cennych produktów [11, 12]. Obecnie, nieustannie drożejąca ropa naftowa

przestaje być bezkonkurencyjnym źródłem węglowodorów, a selektywna synteza F-T staje się ekonomicznie opłacalna, pomimo wciąż niemałych kosztów produkcji gazu syntezowego. Przy obecnej polityce proekologicznej na cenę finalnego produktu będzie silnie rzutować koszt emisji CO₂. Biorąc to pod uwagę, uzasadnionym staje się poszukiwanie i rozwój technologii umożliwiających zarówno syntezę niezwykle cennych w obecnych czasach węglowodorów C₅-C₂₅ (paliwa), ale również pożyteczną utylizację ditlenku węgla.

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.10.2009. Przyjęto do druku 29.10.2009.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodowski

Literatura

- [1] Aksoylyu A.E., Akin A.N., Önsan Z.I., Trimm D.L.: *Applied Catalysis A* 145, 185-193, 1996.
- [2] Apanowicz P.: 25-04-2008, Portal Gospodarczy wnp.pl, http://energetyka.wnp.pl/cena-energii-moze-wzrosnac-dwukrotnie,48723_1_0_0.html
- [3] Appel L.G., Eon J.G., Schmal M.: *Catalysis Letters* 56, 199-202, 1998.
- [4] Blyholder G., Shihabi D., Wyatt W.V., Bartlett R.: *Journal of Catalysis* 43, 122, 1976.
- [5] Borodko Y., Somorjai G.A.: *Applied Catalysis A* 186, 355-362, 1999.
- [6] Couch G.R.: *Coal to liquids*. Raport IEA Clean Coal Centre, nr CCC/132, marzec 2008.
- [7] Dalmon J.A., Martin G.A.: *Journal of Chemical Society, Faraday Trans I*, 75, 1011-1015, 1979.
- [8] Davis B.H.: *Catalysis Today* 141, 25-33, 2009.
- [9] Davis B.H.: *Fuel Processing Technology* 71, 157-166, 2001.
- [10] Davis B.H., Ocelli M.L. (Editors): *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis*. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 163, 2006.
- [11] Davis B.H.: *Topics in Catalysis* 32, 143-168, 2005.
- [12] Dreszer K., Więćła-Solny L.: *Polityka Energetyczna* 10, 189-201, 2007.
- [13] Du G., Lim S., Yang Y., Wang Ch., Pfefferle L., Haller G.L.: *Journal of Catalysis* 249, 370-379, 2007.
- [14] Dziennik.pl, 17-06-2009, http://www.dziennik.pl/gospodarka/article400503/Rosja_znow_moze_zostawic_Europe_bez_gazu.html
- [15] Fan L., Fujimoto K.: *Applied Catalysis A* 186, 343-354, 1999.

- [16] Fischer, F.; Tropsch, H.: *Brennst. Chem.* 4, 276-285, 1923.
- [17] Fischer, F.; Tropsch, H.: German Patent 484337, 1925.
- [18] Freund H-J., Roberts M.W.: *Surface Science Reports* 25, 225-273, 1996.
- [19] Fujimoto K., Shikada T.: *Applied Catalysis* 31, 13-23, 1987.
- [20] Fujiwara M., Ando H., Tanaka M., Souma Y.: *Applied Catalysis A* 130, 105-116, 1995.
- [21] Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Qiang X., Souma Y.: *Applied Catalysis A* 154, 87-101, 1997.
- [22] Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Souma Y.: *Applied Catalysis A* 121, 113-124, 1995.
- [23] *Gazeta Wyborcza*, 05-01-2009, http://gazownictwo.wnp.pl/putin-przykreca-kurek-europie,68797_1_0_0.html
- [24] Habazaki H., Yamasaki M., Zhang B-P., Kawashima A., Kohno S., Takai T., Hashimoto K.: *Applied Catalysis A* 172, 131-140, 1998.
- [25] Hong J., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Chu W.: *Catalysis Today* 140, 135-141, 2009.
- [26] <http://www.fischer-tropsch.org/>
- [27] Kim J-S., Lee S., Lee S-B., Choi M-J., Lee K-W.: *Catalysis Today* 115, 228-234, 2006.
- [28] Kolbel H., Tillmetz K.D.: *Journal of Catalysis* 34, 307, 1974.
- [29] Krylova A.Y., Kozyukov E.A.: *Solid Fuel Chemistry* 41, 335-341, 2007.
- [30] Li D., Ichikuni N., Shimazu S., Uematsu T.: *Applied Catalysis A* 180, 227-235, 1999.
- [31] Liu W., Hu J., Wang Y.: *Catalysis Today* 140, 142-148, 2009.
- [32] Liu Y., Liu D.: *International Journal of Hydrogen Energy* 24, 351-354, 1999.
- [33] Liu Z-T., Zhou J-L., Zhang B-J.: *Journal of Molecular Catalysis* 94, 255-261, 1994.
- [34] Luo M., Hamdeh H., Davis B.H.: *Catalysis Today* 140, 127-234, 2009.
- [35] Luo M., Zhong Y., Zhu B., Yuan X., Zheng X.: *Applied Surface Science* 115, 185-189, 1997.
- [36] Ni X., Tan Y., Han Y., Tsubaki N.: *Catalysis Communications* 8, 1711-1714, 2007.
- [37] Ohtsuka Y., Arai T., Takasaki S., Tsobouchi N.: *Energy & Fuels* 17, 804-809, 2003.
- [38] Ohya H., Fun J., Kawamura H., Itoh K., Ohashi H., Aihara M., Tanisho S., Negishi Y.: *Journal of Membrane Science* 131, 237-247, 1997.
- [39] Patzlaff J., Liu Y., Graffmann C., Gaube J.: *Applied catalysis A* 186, 109-119, 1999.
- [40] Portal informacyjny Money.pl, 13-01-2009, <http://www.money.pl/gospodarka/wiadomosci/artykul/w;ciagu;najblizszych;pieciu;lat;skazani;jestesmy;na;rosyjski;gaz,233,0,414441.html>
- [41] Riedal T., Claeys M., Schulz H., Schaub G., Nam S-S., Jun K-W., Choi M-J., Kishan G., Lee K-W.: *Applied Catalysis A* 186, 201-213, 1999.
- [42] Sabatier P., Senderens J.B.: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 134, 689-691, 1902.
- [43] Samurai H., Haruta M.: *Applied Catalysis* 127, 93-105, 1995.
- [44] Sie S.T., Krishna R.: *Applied Catalysis A* 186, 55-70, 1999.
- [45] Skrzyńska E., Ogonowski J.: *Nafta-Gaz* 8, 561-570, 2009.
- [46] Skrzyńska E., Ogonowski J.: *Nafta-Gaz* 8, 601-608, 2009.
- [47] Solymosi F.: *Journal of Molecular Catalysis* 65, 337-358, 1991.
- [48] Stelmachowski M., Nowicki L.: *Applied Energy* 74, 85-93, 2003.
- [49] Strona domowa Ministerstwa Gospodarki, 14-10-2008, <http://www.mg.gov.pl/Wiadomosci/Energetyka/Czyste+technologie+weglowe+szansa+na+ograniczenie+emisji+CO2.htm>
- [50] a) Strona zakładów Sasol – <http://www.sasol.com/>
b) Duvenhage D.J., Shingles T.: *Catalysis Today* 71, 301-305, 2002;
c) Van Dyk J.C., Keyser M.J., Coertzen M.: *International Journal of Coal Geology* 65, 243-253, 2006.
- [51] Takeishi K., Aika K.: *Applied Catalysis A* 133, 31-45, 1995.
- [52] Takeishi K., Yamashita Y., Aika K.: *Applied Catalysis A* 168, 345-351, 1998.
- [53] Verkerk K.A.N., Jaeger B., Finkeldei C-H., Keim W.: *Applied Catalysis A* 186, 407-431, 1999.
- [54] Xiaoding X., Doesburg E.B.M., Scholten J.J.F.: *Catalysis Today* 2, 125-170, 1987.
- [55] Yan S-R., Jun K-W., Hong J-S., Choi M-J., Lee K-W.: *Applied Catalysis A* 194-195, 63-70, 2000.



Dr inż. Elżbieta SKRZYŃSKA – w 2007 r. ukończyła Międzynarodowe Studium Doktoranckie Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej PK. Od 2008 r. zatrudniona w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej na Politechnice Krakowskiej. Specjalność – technologia produktów małotonazowych, procesy katalityczne.



Prof. dr hab. inż. Jan OGONOWSKI – ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w 1969 r. Obecnie jest kierownikiem Katedry Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych na Politechnice Krakowskiej. Główne kierunki badań – technologia organiczna, procesy katalityczne, technologia produktów małotonazowych.