

MOŻLIWOŚCI POZYSKIWANIA ORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW TLENOWYCH W WYNIKU ZGAZOWANIA WĘGLA

OXYGENATES SOURCING OPPORTUNITIES BY GASIFICATION OF COAL

Roman Klimkiewicz – Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Gaz syntezowy wytwarzany z węgla przez zgazowanie stosowany jest do syntez paliw płynnych i do syntez chemicznych. W wyniku procesu Fischera-Tropscha ubocznie powstają związki tlenowe: głównie alkohole, a także aldehydy, ketony, estry i kwasy organiczne. Część związków tlenowych jest stosowana jako dodatki do paliw. Oksygenaty mogą być też wykorzystywane jako związki pośrednie do produkcji różnych chemikaliów specjalistycznych. Zatem otrzymywanie związków tlenowych w ramach procesu Fischera-Tropscha może być również celowym kierunkiem pozaenergetycznym. Idą za tym możliwości katalitycznych transformacji oksygenatów – dehydratacja, odwodornienie, hydroprzetwarzanie. Alkohole mogą być źródłem wodoru, mogą też podlegać transformacji do innych oksygenatów lub węglowodorów. Jedną z opcji jest dwucząsteczkowa kondensacja alkoholi pierwszorzędowych i/lub aldehydów do ketonów.

Słowa kluczowe: zgazowanie węgla, gaz syntezowy, proces Fischera-Tropscha, synteza Fischera-Tropscha, oksygenaty

The synthesis gas, produced by gasification of coal, is used for the synthesis of liquid fuels and for chemical synthesis. As a result of the Fischer-Tropsch process, oxygenates are formed in a side reactions, primarily alcohols, but also aldehydes, ketones, esters and organic acids. Part of the oxygen containing compounds is used as the fuel additives. Oxygenates can also be used as intermediates in the production of various specialty chemicals. Thus, the preparation of the oxygen containing compounds within the Fischer-Tropsch process can also be, not focused on energy, an intentional direction. Opportunities of catalytic transformation of oxygenates go after: dehydration, dehydrogenation, hydroprocessing. Alcohols can be a source of hydrogen, can also be transformed into other oxygenates or hydrocarbons. One of options is the bimolecular condensation of primary alcohols and/or aldehydes into ketones.

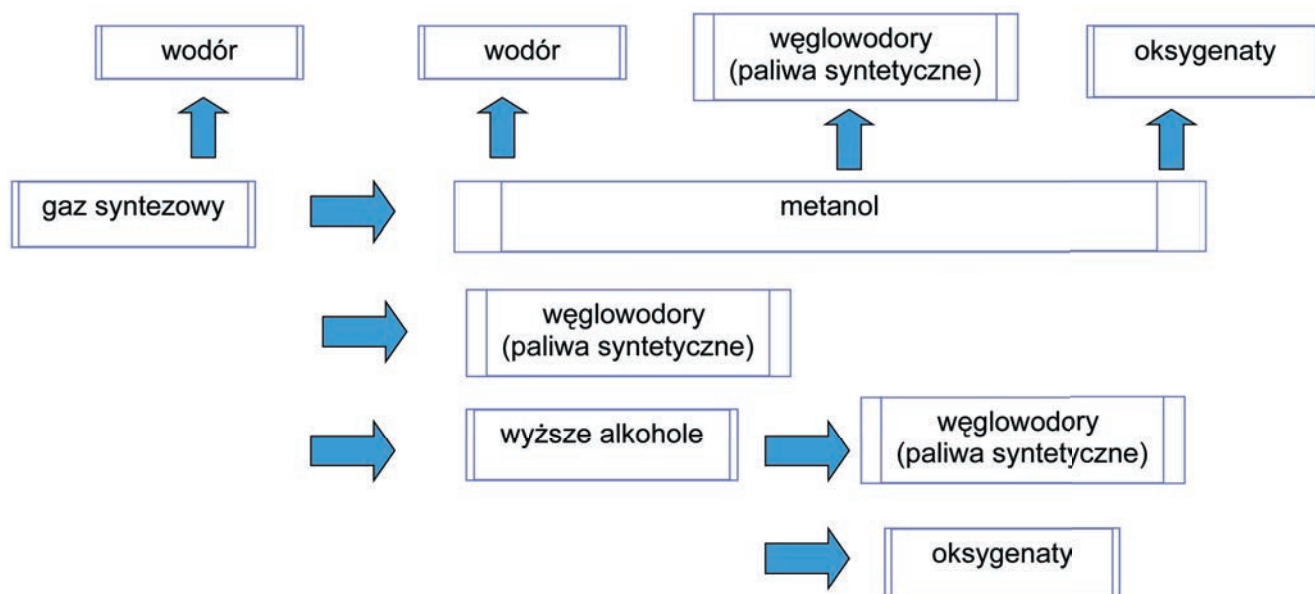
Key words: coal gasification, synthesis gas, Fischer-Tropsch process, Fischer-Tropsch synthesis, oxygenates

Poprzednie dekady przyniosły ponowne zainteresowanie technologiami zgazowania węgla. Jest to wynikiem sytuacji rynkowej, głównie ze względu na kryzysy naftowe z lat 1973 i 1979-82. Ostatnie lata pokazały, że zainteresowanie gazyfikacją węgla ponownie przeżywa renesans. Jednocześnie wszechstronny postęp technologiczny udostępnia nowe możliwości rozwiązań technicznych. Powstają unowocześnione technologie. Nie wnikając w definicje, z wszelkich materiałów węglowych: drewna, węgla, biomasy, gazu ziemnego, w wyniku pirolizy, a często z udziałem pary wodnej, czasem także tlenu, otrzymać można gazy zawierające tlenek węgla i wodór w różnych proporcjach plus ewentualne inne składniki (gaz drzewny, gaz generatorowy, gaz koksowniczy, gaz miejski, gaz wodny, gaz syntezowy). Z takiego gazu odseparować można wodór. Gaz ten stosowany jest do syntez węglowodorów, czyli paliw płynnych, ale także i do syntez chemicznych, na przykład metanolu i wyższych alkoholi. Alkohole mogą być źródłem wodoru po dehydrogenacji, mogą też podlegać transformacjom do innych oksygenatów lub węglowodorów. Szczególną pozycję zajmuje synteza Fischera – Tropscha z gazu syntezowego (rys. 1).

Pierwotnym celem rozwoju procesu Fischera – Tropscha było uzyskiwanie węglowodorów dla uzupełnienia niedoboru paliw pochodzenia naturalnego. W wyniku tego procesu otrzymuje się jednak całe spektrum produktów, w skład których wchodzi głównie węglowodory, ale zależnie od uwarunkowań technologicznych, powstają także związki tlenowe: głównie alkohole, a także aldehydy, ketony, estry i kwasy organiczne. Rozwój technologii związanych z procesem Fischera-Tropscha, tj. z produkcją syntetycznych paliw z gazu syntezowego dotyczy wszystkich trzech etapów:

- wytwarzanie gazu syntezowego
- synteza Fischera-Tropscha
- rafinacja produktów.

Gaz syntezowy wytwarzany jest z węgla kamiennego lub brunatnego [1-17] przez zgazowanie, z gazu ziemnego [18], także łupkowego [19-20], poprzez reforming, z biomasy [21] przez pirolizę. Obecnie, duże zainteresowanie towarzyszy podziemnemu zgazowaniu węgla [1, 13, 22-25]. Gaz syntezowy jest powszechnie stosowanym surowcem w przemyśle chemicznym. W zależności od zastosowanych katalizatorów,



Rys. 1. Synteza Fischera-Tropscha węglowodorów i alkoholi
Fig. 1. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons and alcohols

uzyskuje się z niego bardzo szeroką gamę produktów: metanol, etanol, wyższe alkohole alifatyczne, węglowodory alifatyczne nasycone (zwłaszcza metan), substytut gazu ziemnego (SNG), węglowodory alifatyczne nienasycone (głównie C2-C4, kwas octowy, kwas mrówkowy, glikol [26].

W przypadku procesu Fischera-Tropscha ukierunkowanego na syntezę węglowodorów, metanolu bądź wyższych alkoholi, ubocznie powstają związki tlenowe: głównie alkohole, a także aldehydy, ketony, estry i kwasy organiczne [27-29].

Związki tlenowe powstające w wyniku procesu Fischera-Tropscha można traktować jako wszechobecne produkty niepożądane i dążyć do zmniejszenia ich ilości lub dążyć do ich zużytkowania [30, 31]. Takie oxygenaty mogą być wykorzystywane jako związki pośrednie do produkcji różnych chemikaliów. Pojawiły się nowe technologie, nowe techniki separacji, nowe trendy w produkcji paliw. Te różnorodne możliwości zastosowań powodują, że oxygenaty mogą być

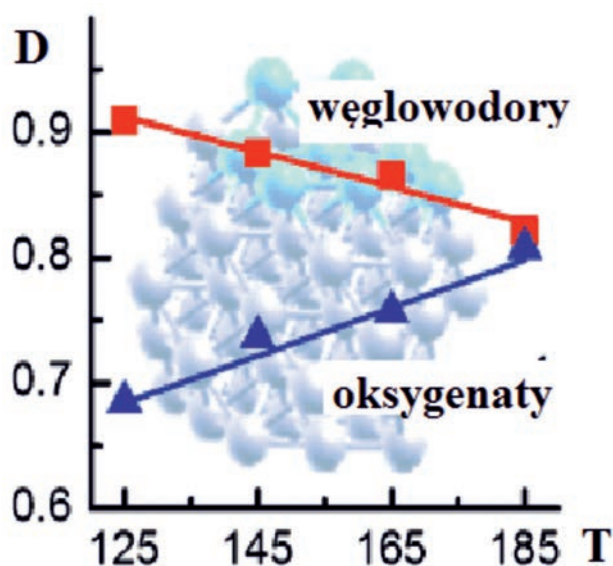
uznawane za pożądane związki do dalszych syntez. Aktualizacja stosunku do oxygenatów stwarza nowe możliwości. Wykazano, że syntezę Fischera-Tropscha można prowadzić w fazie wodnej [32]. Doniesienia literaturowe mówią o możliwościach uzyskania wysokich selektywności w kierunku oxygenatów [33] (rys. 2).

Zatem, otrzymywanie związków tlenowych w ramach procesu Fischera-Tropscha może być również kierunkiem celowym. Idą za tym opracowania możliwości ich transformacji z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych. W literaturze fachowej rozważane są opcjonalne kierunki wykorzystania tak powstałych oxygenatów – dehydratacja, odwodornienie, hydroprzetwarzanie. Jedną z opcji jest dwucząsteczkowa kondensacja alkoholi pierwszorzędowych do ketonów symetrycznych o $2n-1$ atomach węgla w łańcuchu, w stosunku do alkoholu wyjściowego [34]. Równanie tej transformacji:

Alkohol pierwszorzędowy → *aldehyd* → *hemiacetal* → *ester* → β -*ketoester* → *keton symetryczny*

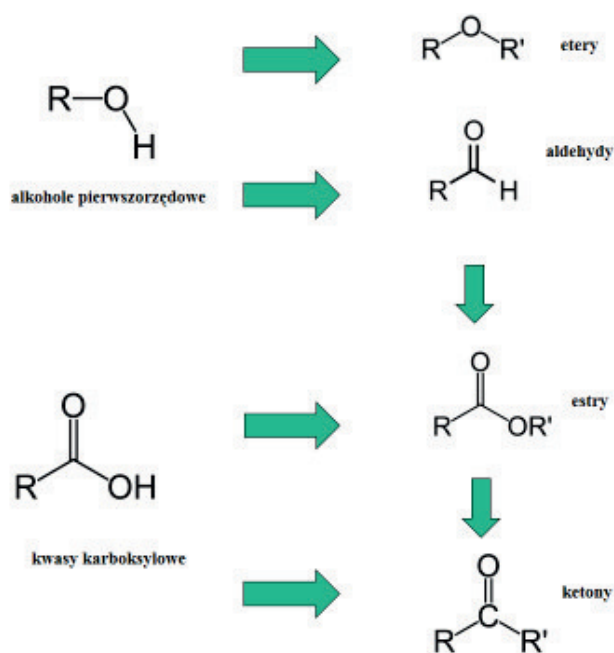
pokazuje, że konwersji do ketonów symetrycznych podlegają także aldehydy i estry (rys. 3). Jest to przemiana pokrewna, znacznie częściej opisywanej w literaturze fachowej, dwucząsteczkowej ketonizacji kwasów karboksylowych [35-37]. Inną opcją jest reakcja Tiszczenki (katalityczna estryfikacja aldehydów jako następstwo odwodornienia). Kierunki przemian zależą od właściwości fizykochemicznych stosowanych katalizatorów heterogenicznych. W przypadku ketonizacji mieszaniny dwu alkoholi pierwszorzędowych, uzyskuje się także ketony niesymetryczne. W tej grupie przemian opartej na dehydratacji, a zwłaszcza na odwodornieniu, do surowca nie wprowadza się tlenu. O warunkach sprzyjających wymienionym reakcjom (ketonizacja, reakcja Tiszczenki) decydują właściwości redoksove katalizatorów w powiązaniu z obecnością centrów kwasowych typu Lewisa [38].

Wiele związków tlenowych jest wykorzystywanych jako dodatki do paliw [39]. Odnotowuje się jednak istotny wzrost możliwości zastosowań pozaenergetycznych tej grupy związków. *Fine chemicals*, chemikalia małotonażowe, to wysokowartościowe i zaawansowane technologicznie półprodukty chemiczne wykorzystywane w produkcji wielu chemikaliów specjalistycznych. Przykładami mogą być zastosowania wyko-



Rys. 2. Dynamika przyrostu węglowodorów i oxygenatów (D) w funkcji temperatury (T) w warunkach eksperymentu opisanego w [33]

Fig. 2. Temperature (T) dependence of the chain growth rate (D) of hydrocarbons and oxygenates under the experimental conditions described in [33]



Rys. 3. Katalityczne transformacje oxygenatów (bez tlenu w surowcu)
Fig. 3. Catalytic transformations of oxygenates (without oxygen in the feed)

rystujące właściwości zapachowe ketonów [40] czy wytwarzanie związków amfifilowych o podwójnych łańcuchach lipofilowych (surfaktanty gemini) w wyniku redukcyjnej aminacji ketonów o dwu długich łańcuchach węglowych [41, 42].

Tak ukierunkowane prace są intencjonalnie zbieżne z próbami rozpoznania możliwości wykorzystania węgla brunatnego do celów pozaenergetycznych [43, 44] jak i opracowania procesu konwersji metanu w oxygenaty z pominięciem etapu wytwarzania gazu syntezowego [45, 46].

Podsumowanie

Zgazowanie węgla to gaz syntezowy zamiast bezpośredniej produkcji energii przez spalanie. Jest to zatem rozwiązanie ekologicznie akceptowalne [47]. Gaz syntezowy może być wykorzystywany do wytwarzania szerokiego spektrum półproduktów i produktów chemicznych. Zaakceptowanie produktów ubocznych syntezy Fischera-Tropscha jako wartościowych, także w sektorach pozapaliwowych, prowadzi do prac nad ich wykorzystaniem w miejsce dążeń do ich minimalizacji. Ubocznie powstające związki tlenowe można transformować w inne oxygenaty, w tym o wyższych masach cząsteczkowych, bądź w węglowodory, drogą uwodornienia lub uzyskiwać z nich wodór. Prace w tym kierunku dotyczą obszaru perspektywicznych technologii, w tym rozpoznania czynników powodujących obecność oxygenatów w produktach F-T, opracowania sposobu podniesienia udziału oxygenatów w produktach F-T, a zatem możliwości wykorzystania mieszanin oxygenatów o różnym składzie.

Literatura

- [1] Bednarczyk J., *Rozwój technologii podziemnego zgazowania węgla i perspektywy jej przemysłowego wdrożenia*. Górnictwo i Geoinżynieria 31/2 2007
- [2] Bednarczyk J., *Zgazowanie węgla brunatnego i wykorzystanie gazu do produkcji mocznika*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [3] Michalski M., Ostrycharczyk M., *Proces zgazowania - obecne i rozwijające się technologie stosowane na skalę przemysłową*. Górnictwo Odkrywkowe 52/1-2 2011
- [4] Porada S., Czerski G., Dziok T., Grzywacz P., *Ocena reaktywności polskich węgli w procesie zgazowania parą wodną*. Przegląd Górniczy 69/2 2013
- [5] Rzepa S., Marek A., *Problemy usuwania zanieczyszczeń w technologii podziemnego zgazowania węgla brunatnego - badania, koncepcja rozwiązania*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [6] Polinceusz K., *System sterowania, wizualizacji i archiwizacji danych procesowych w laboratoryjnej instalacji zgazowania węgla*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [7] Król M., *Modelowanie procesu zgazowania węgla brunatnego z wykorzystaniem metod równowagowych*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [8] Bubel F., Grzelak A., *Zawartość wybranych pierwiastków w węglu brunatnym z kopalni sieniawa i popiołach pozostałych po procesie zgazowania*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [9] Lis K., Król M., *Eksperymentalne badania cyklicznego zgazowania węgla brunatnego parą wodną/powietrzem*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [10] Marek A., *Badania przepuszczalności gazowej utworów geologicznych otaczających pokład węgla brunatnego*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [11] Sermet E., Górecki J., *Ocena szans podziemnego zgazowania węgla w niezagospodarowanych złożach lubelskiego zagłębia węglowego*. Górnictwo Odkrywkowe 54/2 2013

- [12] Machowska H., Knapik E., *Coal Gasification using clean coal technology*. Chemik 65/10 2011
- [13] Stańczyk K., Smoliński A., Kapusta K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kotyrba A., Rogut J., *Dynamic experimental simulation of hydrogen oriented underground gasification of lignite*. Fuel 89 2010
- [14] Tokarska A., *Problematyka uzyskiwania frakcji paliwowych z węgla i odpadowych poliolefin*. Rocznik Ochrona Środowiska 10 2008
- [15] Chmielniak T., Popowicz J., Sarnecki W., *Koncepcja układu produkcji metanolu zintegrowanego ze zgazowaniem węgla brunatnego*. Górnictwo i Geoinżynieria 33/2 2009
- [16] Kasztelewicz Z., Polak K., Zajączkowski M., *Metody wydobywania i przetworstwa węgla brunatnego w I połowie XXI wieku*. Węgiel Brunatny 4/65 2008
- [17] Tajduś A., Czaja P., Kasztelewicz Z., *Stan obecny i strategia rozwoju branży węgla brunatnego w I połowie XXI wieku w Polsce*. Górnictwo i Geologia 5/3 2010
- [18] Pańczyk M., Borowiecki T., *Otrzymywanie i zastosowanie gazu syntezowego*. W: Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko. Red. J. Ryczkowski, Uniwersytet Rzeszowski, 2012. s. 275-287.
- [19] Baliban R.C., Elia J.A., Weekman V., Floudas C.A., *Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquids via Fischer-Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies*. Comput. Chem. Eng. 47 2012
- [20] Marianowski J., Tepler W., *Techniczne aspekty pozyskiwania i wydobywania gazu łupkowego*. Górnictwo Odkrywkowe 54/3-4 2013
- [21] Lewandowski W.M., Ryms M., Meler P., *Termiczno-chemiczna piroliza do biopaliw ciekłych i gazowych, jako metoda podnoszenia sprawności konwersji energii biomasy*. Nafta – Gaz 66/8 2010
- [22] Strugała A., Czaplicka-Kolarz K., Ściążko M., *Projekty nowych technologii zgazowania węgla powstające w ramach Programu Strategicznego NCBiR*. Polityka Energetyczna 14/2 2011
- [23] Stańczyk K., Dubiński J., Cybulski K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kapusta K., Rogut J., Smoliński A., Krause E., Grabowski J., *Podziemne zgazowanie węgla – doświadczenia światowe i eksperymenty prowadzone w KD Barbara*, Polityka Energetyczna 13/2 2010
- [24] Hajdo S., Klich J., Polak K., *Uwarunkowania podziemnego zgazowania węgla-100 lat rozwoju metody*. Górnictwo i Geoinżynieria 34/4 2010
- [25] Kasiński J.R., Matl K., Stachowiak A., *Przydatność węgla brunatnego w Polsce dla procesu zgazowania podziemnego (UGC) Problem kryteriów bilansowości*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 448 2012
- [26] Kulawska M., *Termodynamika, zagadnienia katalityczne i kinetyka w procesie syntezy wyższych alkoholi alifatycznych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 10/2 2008
- [27] Dreszer K., Więclaw-Solny L., *Produkcja paliw silnikowych z węgla poprzez zgazowanie i syntezę Fischera-Tropscha*. Polityka Energetyczna 10/ 2 2007
- [28] Krylova A. Yu., *Produkty Sintezy Fishera – Tropsha*, Khimiya Tverdogo Topliva, 1 2014
- [29] Glebov L.S., Kliger G.A., *The molecular weight distribution of the products of the Fischer-Tropsch synthesis*. Russ. Chem. Rev. 63 1994
- [30] de Klerk A., *Effect of Oxygenates on the Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins over Amorphous Silica-Alumina*. Energy & Fuels 21 2007
- [31] Davis B.H., *Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs*. Fuel Processing Technology 71/1-3 2001
- [32] Xiao C.X., Cai Z.P., Wang T., Kou Y., Yan N., *Aqueous-Phase Fischer-Tropsch Synthesis with a Ruthenium Nanocluster Catalyst*. Angew. Chem. Int. Ed. 47 2008
- [33] Quek X.Y., Guan Y., van Santen R.A., Hensen, E.J.M. *Unprecedented oxygenate selectivity in aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis by ruthenium nanoparticles*. ChemCatChem 3/11 2011
- [34] Gines M.J.L., Iglesia E., *Bifunctional Condensation Reactions of Alcohols on Basic Oxides Modified by Copper and Potassium*. J. Catal. 76 1998
- [35] Gliński M., Zalewski G., Burno E., Jerzak A., *Catalytic ketonization over metal oxide catalysts. XIII. Comparative measurements of activity of oxides of 32 chemical elements in ketonization of propanoic acid*. Appl. Catal. A: Gen. 470 2014
- [36] Gliński M., Gibka J. *Catalytic ketonisation over oxide catalysts. Part IX. Single step synthesis of aliphatic saturated and unsaturated C11-C13 ketones from carboxylic acids*. Polish J. Chem. 78/2 2004
- [37] Mekhemer G.A.H., Halawy S.A., Mohamed M.A., Zaki M.I., *Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: in situ Fourier transform infrared spectroscopy and kinetic studies*. J. Catal. 230/1 2005
- [38] Teterycz H., Klimkiewicz R., Laniecki M., *The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide*. Appl. Catal. A: Gen. 249/2 2003
- [39] Sikora E., Ogonowski J., *Organiczne związki tlenowe jako nieszkodliwe dla środowiska wysokooktanowe dodatki do paliw silnikowych*. CHEMIK nauka-technika-rynek 48/12 1995
- [40] Gibka J., Gliński M., Góra J., Kijeński J., *Synthesis and odour characteristics of some aliphatic C-7 - C-13 ketones and alcohols and their derivatives*. Zeszyty Naukowe. Chemia Spożywcza i Biotechnologia / Politechnika Łódzka 60 1998

- [41] Klimkiewicz R., Morawski I., Trawczyński J., *Catalytic conversion of C12–C14 primary alcohols mixture into long-chain ketones*. Catal. Commun. 11/14 2010
- [42] Klimkiewicz R., *Primary Alcohols, Aldehydes and Ester Transformations into Ketones over Oxide Catalysts*. Polish J. of Environ. Stud. 17/5 2008
- [43] Rzepa S., *Możliwości wykorzystania węgla brunatnego poza energetyką*. Górnictwo Odkrywkowe 45/6 2003
- [44] Klimkiewicz R., *Katalityczne właściwości węgla aktywnych otrzymanych z węgla brunatnego*. Górnictwo Odkrywkowe 51/1 2010
- [45] Michalkiewicz B., *Parcjalne utlenianie metanu do oksygenatów*. Przemysł Chemiczny 82/8-9 2003
- [46] Michalkiewicz B., Kałucki K., *Bezpośrednia przemiana metanu do metanolu, formaldehydu i kwasów organicznych*. Przemysł Chemiczny 81/3 2002
- [47] Chmielniak T., Stelmach S., *Współczesne technologie zgazowania węgla*. Problemy Ekologii 13/2 2009