

Łukasz Jęczmionek, Jan Lubowicz

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów

Artykuł omawia zagadnienia związane z hydrokonwersją olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorowych komponentów paliwowych. Przedstawiono wyniki badań procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego w mieszaninie z parafiną ciekłą. Uzyskane komponenty praktycznie nie zawierają siarki i węglowodorów aromatycznych oraz charakteryzują się bardzo wysoką liczbą cetanową (powyżej 70). W odróżnieniu od estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), są praktycznie identyczne pod względem składu chemicznego, węglowodorowego i właściwości fizykochemicznych jak analogiczne produkty pochodzące z przeróbki ropy naftowej, co zapewnia im wzajemną kompatybilność.

Hydroconversion of natural oils and fats to hydrocarbons

In the article some problems connected with hydroconversion of natural oils and fats to fuels bio-components are presented. The process of hydroconversion of natural oils and fats can be realized on the other ways, e.g. via hydrotreating of the mixture with liquid paraffins. It was found that in this process can be obtain components of diesel fuel characterized by very high cetane number (over 70) and practically neither sulphur nor aromatic compounds included. Contrary to fatty acid methyl esters (FAME) the obtained components are compatible with analogical products coming from crude oil.

Wprowadzenie

Wymagania jakościowe dla paliw, generalnie na całym świecie ulegają ciągłemu zaostrzaniu. Wprowadzane są efektywniej pracujące silniki spalinowe zużywające mniejsze ilości paliw, alternatywne sposoby zasilania pojazdów (ogniwa elektryczne, ogniwa paliwowe) oraz paliwa alternatywne i biopaliwa – jak etery, estry, alkohole czy frakcje węglowodorowe uzyskiwane z biomasy.

Zainteresowanie nowymi komponentami paliwowymi wynika z kilku czynników. Pierwszy z nich to oczywiście względy ekologiczne. Niemniej ważne są uwarunkowania ekonomiczno-gospodarcze: wzrost cen surowców,

ropy naftowej i gazu ziemnego oraz wyczerpywanie się ich dotychczasowych złóż. Istotne są również czynniki natury politycznej; uzależnienie od dostaw surowców z regionów lub krajów uznawanych za „nieprzewidywalne”, a także konieczność obniżenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, wynikająca z porozumień międzynarodowych (np. Protokół z Kioto).

Ostatnie doświadczenia wielu krajów wykazały jednakże, iż produkcja i wprowadzanie biopaliw na rynek musi odbywać się w sposób niezwykle ostrożny, gdyż w przeciwnym wypadku mogą one przynieść środowisku i społeczeństwu więcej szkód niż korzyści.

Biopaliwa uzyskiwane z przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych

Obecnie w odniesieniu do biopaliw powszechnie używa się sformułowań „pierwszej” lub „drugiej generacji”. Nazwa „biopaliwa II generacji” odnosi się do węglowodorowych komponentów paliwowych uzyskiwanych w wyniku przeróbki biomasy (procesy BtL – *Biomass to Liquid*). Pod względem chemicznym nie różnią się one w istotny sposób od węglowodorów uzyskiwanych z przeróbki ropy naftowej, w odróżnieniu od tak zwanych „biopaliw I generacji”, które stanowią swego rodzaju „substytuty” tradycyjnych paliw. Do biopaliw I generacji zaliczamy głównie związki tlenowe, takie jak etanol, metanol, estry kwasów tłuszczowych

(FAME lub FAEE), etery; dimetylowy, metylotertbutylowy (MTBE) lub etylotertbutylowy (ETBE). Obecnie w Europie największe znaczenie mają biopaliwa I generacji, w tym FAME. Zainteresowanie estrami metylowymi kwasów tłuszczowych wynika zarówno z polityki UE w zakresie biopaliw [2], jak i z faktu, że mogą one być komponentami oleju napędowego, spalane w silnikach wysokoprężnych. Silniki te cechują się większą, niż silniki z zapłonem iskrowym, wydajnością energetyczną. W krajach Unii Europejskiej zwiększa się liczba samochodów z tymi silnikami, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu popytu oraz zu-

życia oleju napędowego, do którego może być dodawane FAME. W Polsce podstawowym surowcem do produkcji FAME jest olej rzepakowy. Estry FAME posiadają jednak pewne niekorzystne cechy, które wynikają z ich, innego niż w przypadku węglowodorów, charakteru chemicznego. FAME cechuje niższa wartość opałowa oraz znacznie gorsza odporność na utlenianie niż paliwo węglowodorowe. Konieczne jest zatem stosowanie nowych dodatków uszlachetniających do finalnego oleju napędowego. Paliwa zawierające FAME nie nadają się do długotrwałego magazynowania i podobnie jak benzyna etanolowa są wrażliwe na obecność wody [7].

Dotychczasowe doświadczenia we wdrażaniu FAME wykazały, że konieczne jest poszukiwanie nowych kierunków przeróbki biomasy do komponentów paliwowych biopaliw II generacji.

Rozwój procesów przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorowych komponentów paliwowych na świecie

W Kanadzie w połowie lat 90. ubiegłego wieku zajęto się zagadnieniem zagospodarowania łożu i innych tłuszczów zwierzęcych [4, 7]. Działanie to miało na celu głównie utylizację odpadów. Rezultatem tych poszukiwań były patenty w zakresie przerobu tłuszczów do węglowodorów nasyconych z zastosowaniem procesu hydroodtleniania (HDO) [4, 7].

Gwałtowny wzrost zainteresowania przeróbką olejów roślinnych i tłuszczów do komponentów paliwowych, w szczególności oleju napędowego, datuje się jednakże dopiero na pierwsze lata obecnego stulecia. W badaniach tych przodują duże koncerny przemysłowe, takie jak np.: Neste i UOP. W lipcu 2007 w Parvoo (Finlandia) została uruchomiona pierwsza na świecie instalacja przemysłowa do produkcji wysokocetanowych komponentów oleju napędowego z olejów i tłuszczów naturalnych, o zdolności produkcyjnej 170 tys. ton na rok, bazująca na procesie pod nazwą NExBTL, który został opracowany przez koncern Neste Oil [3, 5].

Biokomponent uzyskiwany w procesie NExBTL jest węglowodorową frakcją parafinową, otrzymywaną w wyniku katalitycznego procesu hydroodtleniania i uwodornienia (hydrokonwersji) kwasów tłuszczowych, obecnych w naturalnych olejach roślinnych i tłuszczach zwierzęcych. Jest to biokomponent II generacji, praktycznie nie zawierający siarki i węglowodorów aromatycznych i charakteryzujący się bardzo wysoką liczbą cetanową (powyżej 70). Produkt ten, w odróżnieniu od

Wychodząc naprzeciw potrzebom rynku, w ostatnich latach bardzo energicznie zajęto się procesami przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów n-parafinowych, poprzez ich katalityczną hydrokonwersję (uwodornienie i odtlenienie). Uzyskany w wyniku takiego procesu produkt stanowi znakomity komponent oleju napędowego. Cechuje go bardzo wysoka liczba cetanowa, dobre parametry użytkowe oraz praktycznie brak siarki i węglowodorów aromatycznych. Niezwykle istotny jest fakt, że n-parafiny uzyskiwane w tym procesie nie różnią się w żaden sposób od analogicznych związków pochodzących z przeróbki ropy naftowej, w efekcie czego komponent uzyskany z hydrokonwersji kwasów tłuszczowych jest całkowicie kompatybilny z innymi komponentami stosowanymi do wytwarzania olejów napędowych [4, 7].

estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), jest praktycznie identyczny – pod względem składu chemicznego, węglowodorowego i właściwości fizykochemicznych – do analogicznych produktów pochodzących z przeróbki ropy naftowej, co zapewnia im wzajemną kompatybilność. Obecność biokomponentu NExBTL w oleju napędowym powoduje korzystne obniżenie zawartości siarki, obniżenie zawartości związków aromatycznych oraz podwyższenie liczby cetanowej [8].

Druga identyczna instalacja jest obecnie w budowie, a jej uruchomienie w rafinerii w Parvoo planowane jest na rok 2009. Zaawansowane są również prace nad wybudowaniem instalacji NExBTL w Singapurze, o wydajności 800 tys. t/rok. Planowany koszt budowy ma wynieść 550 mln euro, a uruchomienie przewidziano na rok 2010. Instalacja o podobnej wydajności ma zostać wybudowana w Rotterdamie (2011 r.). Prowadzone są także rozmowy o wdrożeniu technologii NExBTL z innymi partnerami, w tym z firmami OMV i Total.

Drugim podmiotem oferującym przemysłową technologię hydroodtleniania i uwodorniania olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych, w wyniku której uzyskuje się biokomponent oleju napędowego, jest firma UOP. Technologia ta jest promowana na rynku wytwórców paliw pod nazwą Ecofining. Obecnie w trakcie budowy znajduje się instalacja Ecofining dla koncernu Eni, w Livorno (Włochy). Wydajność tej instalacji wyniesie

300 tys. t/rok, a jej uruchomienie planowane jest na rok 2009. Instalacja o podobnej wydajności planowana jest

również w rafinerii w Sines w Portugalii, należącej do koncernu naftowego Galp Energia.

Chemizm procesu hydrokonwersji olejów i tłuszczów naturalnych do n-parafin

Proces katalitycznej hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do n-parafin bazuje na dwóch równorzędnych reakcjach usuwania tlenu: hydroodtlenianiu (HDO) oraz dekarboksylacji. Równocześnie z tymi reakcjami zachodzi uwodornianie wiązań podwójnych występujących w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych, obecnych w triglicerydach. Konwersję olejów i tłuszczów naturalnych prowadzi się za pomocą typowych katalizatorów NiMo lub CoMo na Al_2O_3 [3, 4, 5, 7]. W wyniku hydroodtleniania i uwodorniania otrzymuje się cząsteczki n-parafin, a produktami ubocznymi są propan i woda. Na przykładzie triglicerydu palmitynowego można tę reakcję zapisać równaniem:



Efektom reakcji dekarboksylacji są również węglowodory n-parafinowe (lecz krótsze o jeden atom węgla, w porównaniu z n-parafinami uzyskiwanymi w wyniku hydroodtleniania tego samego triglicerydu) oraz propan i CO_2 [2, 3]. Reakcję dekarboksylacji przykładowej cząsteczki triglicerydu palmitynowego można w tym przypadku zapisać:



Jak łatwo zauważyć, reakcja dekarboksylacji wymaga znacznie mniej wodoru niż reakcja hydroodtleniania.

Podczas prowadzenia hydrokonwersji tłuszczów i olejów naturalnych, w stosunkowo niewielkim stopniu zachodzą również reakcje krakingu, przy czym, oprócz wymienionych powyżej produktów, powstaje liczna gama lekkich węglowodorów (głównie nasyconych), co wynika z prowadzenia procesu w warunkach ciśnieniowych, z wysokim nadmiarem wodoru. W niektórych publikacjach zwraca się uwagę na możliwość powstawania tlenku węgla [4]. Nie do końca wyjaśniony jest mechanizm powstawania tego związku. Podobnie niejednoznacznie wyjaśniony jest wpływ powstających produktów na kondycję katalizatora, a co za tym idzie na sam proces. Szczególnie dotyczy to wody oraz tlenku węgla. W literaturze wzmiankuje się, że powstająca woda może być przyczyną obniżenia trwałości katalizatora [4], natomiast CO może

łączyć się z metalami zawartymi w katalizatorze (np. z niklem) i tworzyć karbonylki. Z drugiej strony, brak jest jakichkolwiek sygnałów ze strony podmiotów realizujących w praktyce proces hydrokonwersji olejów lub tłuszczów naturalnych, aby podobne zjawiska miały rzeczywiście miejsce. Przytoczone informacje dotyczą procesu przeróbki samych (100%) olejów i tłuszczów naturalnych, realizowanego za pomocą typowych katalizatorów NiMo lub CoMo na Al_2O_3 [3].

Drugim wariantem procesu przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych do n-parafin jest ich hydrokonwersja w mieszaninie ze średnimi destylatami ropy naftowej (tzw. co-processing). W tym przypadku, oprócz hydroodtleniania, uwodorniania i dekarboksylacji oraz reakcji pobocznych, zachodzą również reakcje związane z hydroodsiarczaniem i hydroodazotowaniem frakcji naftowej. Na ogół proces ten jest przedmiotem rozważań w kontekście modernizacji istniejących rafineryjnych instalacji hydorafinacji średnich destylatów ropy naftowej, pod kątem wykorzystania olejów i tłuszczów naturalnych do uzyskiwania komponentu oleju napędowego o wysokiej liczbie cetanowej, mającego charakter częściowo biodegradowalny (proporcjonalnie do udziału surowca biologicznego). Warto tu zaznaczyć, że tego typu projekty zostały już zrealizowane na skalę przemysłową, np. w Brazylii przez koncern Petrobras [1]. Podobnie jak to ma miejsce w przypadku przeróbki czystych olejów i tłuszczów naturalnych, wykorzystuje się typowe katalizatory NiMo lub CoMo na Al_2O_3 .

Reakcje hydroodtleniania i dekarboksylacji olejów i tłuszczów naturalnych są egzotermiczne. Powoduje to wyraźny wzrost temperatury w reaktorze podczas prowadzenia procesu i powstawanie znacznych gradientów temperaturowych. Ma to kluczowe znaczenie w przypadku przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych w mieszaninie ze średnimi destylatami ropy naftowej, gdyż warunki procesowe muszą zapewniać optymalną konwersję wszystkich komponentów wsadu surowcowego [4].

Ostatnim wariantem, badanym w odniesieniu do przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych, są procesy całkowitej dekarboksylacji triglicerydów. Jest to najmniej poznany kierunek przeróbki olejów i tłuszczów

naturalnych do paliw. Podczas dekarboksylacji otrzymuje się n-parafiny o krótszych łańcuchach węglowodorowych niż w wyniku hydroodtleniania tego samego surowca, a więc frakcją lżejszą, charakteryzującą się lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi niż produkt hydroodtleniania. Wadą procesu jest powstawanie dużych ilości CO₂, co wobec obowiązujących ostrych limitów emisji tego gazu może stanowić istotny problem dla producenta. Zwolennicy tego rozwiązania

podkreślają jednak, że towarzysząca dekarboksylacji emisja CO₂ nie wpływa na całkowity bilans tego gazu przy zastosowaniu olejów i tłuszczów naturalnych do produkcji paliw.

Wyniki podawane w publikacjach pozwalają sądzić, że proces całkowitej dekarboksylacji czystych triglicerydów, a więc konwersji czystych (100%) tłuszczów lub olejów naturalnych do n-parafin, wymaga jeszcze wielu badań [4, 7].

Badania hydrokonwersji olejów naturalnych do n-parafin prowadzone w INiG

Instytut Nafty i Gazu w Krakowie od kilku lat prowadzi badania dotyczące hydrokonwersji olejów naturalnych w mieszaninie ze średnimi frakcjami węglowodorowymi do komponentów oleju napędowego.

W warunkach europejskich i polskich, naturalnym surowcem roślinnym mającym największe znaczenie w ewentualnej przeróbce do n-parafin, podobnie jak w przypadku FAME, jest olej rzepakowy. Podejmowane są wprawdzie prace dotyczące wykorzystania innych surowców roślinnych, np. oleju rydzowego z lniarki siewnej, oleju talowego, a także importowanego oleju palmowego, ale uważa się, iż na obecnym etapie poważnie brany pod uwagę może być tylko olej rzepakowy. Drugim potencjalnie cennym surowcem do tego procesu w warunkach krajowych mogą być tłuszcze zwierzęce.

Pod względem chemicznym, olej rzepakowy jest prawie w 100% mieszaniną estrów glicerynowych wyższych kwasów tłuszczowych, zawierających od 15 do 23 atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym kwasu tłuszczowego. Łańcuch ten może być całkowicie nasycony, czyli pozbawiony wiązań podwójnych lub nienasycony, o różnej ilości wiązań podwójnych (1÷3). Średnia masa molowa oleju rzepakowego waha się pomiędzy 800÷1000 g/mol. Olej napędowy posiada znacznie mniejszą masę molową: około 226 g/mol [7].

Koncepcja badań

Badania podjęte w ostatnim czasie w INiG dotyczą: hydroodtleniania oraz dekarboksylacji triglicerydów olejów roślinnych w mieszaninie ze średnimi frakcjami z destylacji ropy naftowej; określenia warunków sprzyjających reakcji hydroodtleniania i sprzyjających dekarboksylacji, określenia procentowego udziału poszczególnych typów reakcji dla danych warunków, a także wpływu na przebieg procesu następujących parametrów: temperatury, podawania objętościowego

surowca względem katalizatora (LHSV) oraz ciśnienia.

Duży nacisk położono również na zbadanie czynników wpływających na kondycję katalizatora. Badano zatem gazowe produkty reakcji, mogące potencjalnie obniżyć jego aktywność.

Do badań testowych zastosowano surowiec modelowy będący mieszaniną parafiny ciekłej oraz oleju rzepakowego. Wybór parafiny ciekłej podyktowany był jej właściwościami fizyko-chemicznymi. Parafina ciekła bardzo dobrze miesza się z olejem rzepakowym, stanowi doskonały rozpuszczalnik dla ciekłych produktów reakcji hydrokonwersji oleju roślinnego, a także podczas badań testowych praktycznie nie ulega konwersji – stanowiąc „inertny” komponent surowca. Oznaczony skład parafiny ciekłej pozwala w prosty sposób monitorować zawartość powstających w wyniku hydrokonwersji oleju roślinnego n-parafin. Przyrost poszczególnych n-parafin w zakresie C₁₅-C₁₈ pozwala także na oszacowanie udziału reakcji dekarboksylacji i hydroodtleniania triglicerydów poprzez fakt, że kwasy tłuszczowe zawierające nieparzystą ilość atomów węgla w cząsteczce nie występują w naturalnych olejach roślinnych. Zastosowanie parafiny ciekłej, zamiast analogicznej frakcji średniej z zachowawczej przeróbki ropy naftowej, pozwala wyeliminować efekty związane z hydrorafinacją wsadu węglowodorowego.

Zastosowana aparatura oraz metodyka badawcza

Do przeprowadzenia laboratoryjnej hydrokonwersji zastosowano katalityczną aparaturę badawczą OL-105/01. Pozwala ona na prowadzenie testów w zakresie temperatur do 600°C, przy ciśnieniu maksymalnym do 10 MPa. Aparat wyposażony jest w reaktor przepływowy o pojemności 100 ml. Reaktor ogrzewany jest za pomocą elektrycznej spirali grzewczej. Kontrola temperatury procesu prowadzona jest za pomocą ukła-

du czterech termopar, które mierzą temperatury bloku grzejącego (górze, dół) i złoża katalitycznego (górze, dół). Aparatura badawcza wyposażona jest w regulatory przepływu wodoru.

Podczas testów katalitycznych prowadzono jakościowy i ilościowy pomiar składu gazów uzyskiwanych z reaktora katalitycznego. Pomiar wykonywano przy wykorzystaniu chromatografu gazowego 8610C GC firmy SRI.

W badaniach zrealizowanych w INiG wykorzystano sprawdzony w badaniach hydrowerfinacji katalizator typu NiMo, przeznaczony do prowadzenia procesów głębokiego hydrotreatingu średnich destylatów ropy naftowej, w szczególności głębokiego hydrowerfinowania. Jako surowiec zastosowano mieszaninę 80% (V/V) parafiny ciekłej oraz 20% (V/V) oleju rzepakowego.

W badaniach zastosowano olej rzepakowy, identyczny ze stosowanym do przemysłowego wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME).

Skład kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oznaczono według PN-EN ISO 5508 oraz PN-EN ISO 5509. Został on przedstawiony w tabeli 1.

W toku badań metodą własną oznaczano zawartość nieprzereagowanego oleju w uzyskanych hydro-

verfinatach. Zawartość poszczególnych n-parafin w hydrowerfinatach oznaczano według metody ITN 1.96.

Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych determinuje możliwość występowania konkretnych n-parafin w uzyskanych hydrowerfinatach, zwłaszcza o długich łańcuchach (C₂₀-C₂₄), które nie występują w zastosowanej w badaniach parafinie ciekłej.

Testy katalityczne prowadzone były w następujących warunkach:

- podawanie objętościowe surowca: 1,0; 2,0 h⁻¹,
- podawanie wodoru względem surowca (H₂/surowiec): 350 Nm³/m³,
- ciśnienie: 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 MPa,
- temperatura procesu hydrowerfinacji: 340°C, 380°C, 400°C.

Tabela 1. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach oleju rzepakowego zastosowanego w badaniach.

Nazwa kwasu tłuszczowego	Ilość atomów węgla w cząsteczce: ilość wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym	Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym [% (m/m)] ± 0,3
Palmitynowy	16:0	4,5
Palmitooleinowy	16:1	0,2
Stearynowy	18:0	1,8
Oleinowy	18:1	63,0
Linolowy	18:2	18,7
Linolenowy	18:3	7,4
Arachidowy	20:0	0,6
Eikozenowy	20:1	1,7
Behenowy	22:0	0,4
Erukowy	22:1	1,3
Lignocerynowy	24:0	0,2
Nerwonowy	24:1	0,1
Inne	nieoznaczone	0,1

Wyniki badań

Celem badań była ocena procesu hydrowerfinowania oleju rzepakowego w funkcji temperatury, ciśnienia i podawania objętościowego surowca względem katalizatora. Badania miały również na celu określenie efektywności działania wykorzystanego w badaniach katalizatora (stopień przereagowania oleju rzepakowego).

Wśród produktów ciekłych uzyskiwanych w toku badanego procesu stwierdzono występowanie dwóch faz: fazę węglowodorową (właściwy produkt – hydrowerfinat) oraz fazę wodną. Faza wodna była obecna w niewielkiej ilości, stanowiąc wyraźnie odrębną warstwę na dnie

naczynia. Występowanie fazy wodnej było zgodne z oczekiwaniami, ponieważ – w myśl równania reakcji – woda stanowi jeden z produktów hydrowerfinowania triglicerydów występujących w olejach roślinnych.

Właściwości uzyskanych hydrowerfinatów

Uzyskane hydrowerfinaty miały postać klarownej, przezroczystej, bezbarwnej lub lekko żółtawej cieczy.

Kluczowym badaniem dla uzyskanych hydrowerfinatów było określenie stopnia konwersji oleju rzepakowego. Badaniu na obecność nieprzereagowanego oleju

rzepakowego poddano próbki uzyskane przy różnych parametrach prowadzenia procesu. Dla próbek tych stwierdzono pełne przereagowanie oleju rzepakowego – zawartość kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w produkcji nie przekraczała 10 mg/kg.

Dużo uwagi poświęcono zawartości n-parafin. Jest to bardzo ważny parametr, pozwalający na ilościową ocenę udziału reakcji hydroodtleniania i dekarboksylacji triglicerydów oleju rzepakowego. Zawartość n-parafin

w wybranych hydrorafinatach, w odniesieniu do zawartości n-parafin w surowcu oraz warunków prowadzenia procesu, podano w tablicy 2.

Badanie produktów gazowych procesu hydrokonwersji

W gazach wylotowych z reaktora (poreakcyjnych produktach gazowych) oznaczano zawartość lekkich węglowodorów w zakresie C₁-C₅ oraz tlenku i ditlenku węgla. Wyniki oznaczeń podano w tablicy 3.

Tablica 2. Zawartość węglowodorów n-parafinowych w uzyskanych hydrorafinatach

Parametry procesu hydrokonwersji:	Surowiec	Hydrorafinaty						
Podawanie surowca [h ⁻¹]	-	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0
Ciśnienie [MPa]	-	3	2	4	6	3	3	3
Temperatura [°C]	-	340	340	340	340	340	380	400
Zawartość n-parafin [% (m/m)]								
C ₈	0,16	0,09	0,08	0,07	0,07	0,08	0,14	0,25
C ₉	1,19	1,04	1,04	1,03	1,03	0,97	1,09	1,22
C ₁₀	4,45	4,73	4,69	4,72	4,68	4,45	4,36	4,46
C ₁₁	1,40	1,47	1,48	1,47	1,45	1,43	1,45	1,59
C ₁₂	2,15	2,26	2,25	2,18	2,23	2,18	2,22	2,16
C ₁₃	7,43	8,22	8,16	7,95	7,85	7,91	7,83	7,90
C ₁₄	13,73	14,57	14,51	14,17	14,03	14,06	13,67	13,73
C ₁₅	12,55	13,79	13,89	13,44	13,26	13,33	12,75	12,76
C ₁₆	9,98	11,14	11,01	11,06	11,13	10,78	9,96	9,95
C ₁₇	5,95	14,54	16,36	13,30	11,85	13,87	13,14	11,60
C ₁₈	0,09	9,26	6,70	10,74	12,75	8,73	5,33	4,41
C ₁₉	-	0,26	0,32	0,24	0,19	0,24	0,23	0,23
C ₂₀	-	0,27	0,19	0,32	0,39	0,25	0,14	0,14
C ₂₁	-	0,14	0,17	0,13	0,10	0,13	0,10	0,10
C ₂₂	-	0,15	0,11	0,19	0,23	0,14	0,06	0,06
C ₂₃	-	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04
C ₂₄	-	0,03	0,02	0,04	0,05	0,03	0,01	0,02
Suma n-parafin	59,08	81,99	81,02	81,08	81,71	78,61	72,50	70,62

Tablica 3. Skład gazów poreakcyjnych z procesu hydrokonwersji

Parametry procesu	Hydrorafinaty						
Podawanie objętościowe surowca [h ⁻¹]	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0
Ciśnienie [MPa]	2	3	4	6	3	3	3
Temperatura [°C]	340	340	340	340	340	380	400
Zawartość składników gazowych [% (m/m)]							
CO ₂	2,01	1,64	1,28	0,97	1,69	2,23	2,40
CO	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*
Metan	0,46	0,55	0,59	0,52	0,66	0,71	0,76
Etan	0,04	0,04	0,04	0,02	0,06	0,09	0,12
Propan	0,79	0,77	0,62	0,67	0,71	0,68	0,67
n-butan	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	0,05	0,04
i-butan	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	0,03	0,03
Pentany	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	0,04

* poniżej progu oznaczalności

Omówienie uzyskanych wyników

Konwersja kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Analiza chromatograficzna wykazała, że zawartość nieprzereagowanych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego we wszystkich uzyskanych hydorafinatach nie przekraczała 10 mg/kg, można zatem stwierdzić, że w warunkach prowadzonych testów katalitycznych uzyskano pełną konwersję surowca roślinnego do węglowodorów n-parafinowych.

Zawartość n-parafin

Jest to ważny parametr dający informację o mechanizmie procesu. Na podstawie zawartości ditlenku węgla w gazach wylotowych oraz zawartości n-parafin w produkcie można stosunkowo dokładnie określić udział reakcji dekarboksylacji w stosunku do reakcji hydroodtleniania. Zdaniem autorów, oba te parametry należy rozpatrywać łącznie, ponieważ istnieje również możliwość powstawania lżejszych n-parafin w wyniku krakingu. Ponieważ w oleju rzepakowym brak jest kwasów tłuszczowych o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, można przyjąć, że sumaryczny przyrost n-parafin C_{16} oraz C_{18} jest wynikiem reakcji hydroodtleniania, natomiast n-parafin C_{15} oraz C_{17} – wynikiem reakcji dekarboksylacji, a ich stosunek molowy wskazuje na udział poszczególnych reakcji w procesie konwersji. Można zatem łatwo obliczyć, że udział reakcji dekarboksylacji w procesie hydrokonwersji oleju rzepakowego jest stosunkowo duży i waha się dla uzyskanych hydorafinatów od około 32 do 77%. Podstawowym parametrem mającym wpływ na udział reakcji dekarboksylacji jest temperatura. Dla jednakowych parametrów: objętościowe podawanie surowca względem katalizatora ($LHSV = 2,0 \text{ h}^{-1}$) oraz ciśnienia (3 MPa), udział reakcji dekarboksylacji jest tym większy, im wyższa jest temperatura prowadzenia procesu. Tak więc dla temperatury 340°C wynosi on około 50%, natomiast dla 400°C aż 77% i znacznie przeważa nad reakcją hydroodtleniania. Zmniejszenie podawania objętościowego surowca względem katalizatora, a więc zwiększenie czasu kontaktu surowca z katalizatorem, nie ma istotnego wpływu na udział reakcji dekarboksylacji. Dla temperatury 340°C , ciśnienia 3 MPa oraz podawania objętościowego surowca względem katalizatora $1,0 \text{ h}^{-1}$, udział reakcji dekarboksylacji wynosi około 54%. Stwierdzono natomiast istotny wpływ ciśnienia na udział reakcji dekarboksylacji. Dla temperatury 340°C oraz podawania objętościowego surowca względem ka-

talizatora $LHSV = 2,0 \text{ h}^{-1}$, przy ciśnieniu 2 MPa udział reakcji dekarboksylacji wynosi około 64%, natomiast w tych samych warunkach i przy ciśnieniu 6 MPa już tylko 32%. Zjawisko to można wyjaśnić w następujący sposób. Zgodnie z regułą Le Chateliera, wzrost ciśnienia determinuje dążność układu do jego obniżenia, w tym przypadku poprzez ograniczenie powstawania ditlenku węgla i przesunięcie równowagi reakcji w stronę substratów, a także poprzez zmniejszenie ilości moli wodoru w układzie. Ponieważ istnieje alternatywna reakcja (hydroodtlenianie) zużywająca więcej wodoru niż reakcja dekarboksylacji, w tych warunkach będzie ona podwójnie uprzywilejowana; jako ta, która prowadzi do uzyskania mniejszej ilości produktów gazowych, a równocześnie jako prowadząca do zmniejszenia ilości moli wodoru w układzie.

Produkty gazowe

Badania chromatograficzne produktów gazowych potwierdziły obecność ditlenku węgla w gazach poreakcyjnych, a jednocześnie wykluczyły obecność tlenu węgla. Można zatem potwierdzić, że podczas procesu hydrokonwersji kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego prowadzonego w temperaturach $340\text{--}400^\circ\text{C}$ zachodzą dwie reakcje: hydroodtleniania (z wydzielaniem wody) oraz dekarboksylacji (z wydzielaniem CO_2), w proporcji zależnej przede wszystkim od parametrów temperatury i ciśnienia, w jakich prowadzony jest proces katalitycznej hydrokonwersji.

Głównym składnikiem gazów wylotowych, z badanego w warunkach laboratoryjnych procesu, jest wodór. Jest to wynikiem podawania objętościowego tego gazu, względem surowca, z dużym nadmiarem (350:1). W gazach wylotowych obecne są także lekkie węglowodory, głównie propan oraz metan i etan. W temperaturze 380°C pojawia się ślad butanów a w 400°C – także pentanów. Jest to najprawdopodobniej spowodowane wzmożonymi, wskutek wysokiej temperatury, reakcjami krakingu.

Nie stwierdzono obecności pary wodnej w gazach poreakcyjnych, co może wskazywać na przechodzenie całej powstającej wody do fazy ciekłej. Należy jednakże pamiętać, że wynik ten uzyskano w warunkach laboratoryjnych.

Ze zwiększeniem temperatury procesu wzrasta udział reakcji dekarboksylacji kwasów tłuszczowych obecnych w triglicerydach oleju rzepakowego. Zja-

wisko to można obserwować dość dokładnie poprzez wzrost ilości ditlenku węgla w gazach wylotowych. Uzysk propanu pozostaje praktycznie bez zmian. Jest

to zgodne z ogólnym stechiometrycznym równaniem reakcji uwodornienia, odtlenienia i dekarboksylacji triglicerydów kwasów tłuszczowych.

Podsumowanie i wnioski

Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych stwarza możliwość uzyskiwania bioodnawialnych, bezsiarkowych parafinowych komponentów oleju napędowego, o bardzo dobrych właściwościach użytkowych. Proces ten jest obecnie przedmiotem dużego zainteresowania ze strony przemysłu naftowego, o czym świadczą podejmowane inwestycje. Oleje i tłuszcze naturalne mogą być przetwarzane do komponentów paliwowych w mieszaninie razem ze średnimi frakcjami z destylacji ropy naftowej.

Proces katalitycznej hydrokonwersji olejów naturalnych bazuje na dwóch równorzędnych reakcjach: hydroodtlenianiu i dekarboksylacji triglicerydów, których udział zależny jest od parametrów prowadzenia procesu hydrokonwersji.

Na podstawie badań przeprowadzonych w INiG stwierdzono, że w przedziale temperaturowym 340÷400°C, przy ciśnieniu 3 MPa oraz podawaniu objętościowym surowca względem katalizatora $LHSV = 2,0 \text{ h}^{-1}$ udział reakcji dekarboksylacji przeważa i jest tym większy, im wyższa jest temperatura procesu. W temperaturze 400°C udział reakcji dekarboksylacji w warunkach prowadzonych testów laboratoryjnych osiągnął poziom 77%.

Czynnikiem znacznie ograniczającym udział reakcji dekarboksylacji jest ciśnienie. Im jest ono wyższe, tym bardziej zmniejsza się udział dekarboksylacji w procesie hydrokonwersji triglicerydów.

Zmiana podawania objętościowego surowca względem katalizatora (LHSV) w przebadanym zakresie nie wpłynęła w istotny sposób na udział reakcji dekarboksylacji.

Reakjom hydroodtleniania i dekarboksylacji towarzyszą reakcje krakingu, tym silniejsze, im wyższa jest temperatura procesu. Nie zaobserwowano tlenu węgla w gazach poreakcyjnych, w zakresie badanych parametrów procesu.

Literatura

- [1] Costa P.R.: *Petrobras» Role in the Expansion of Biofuels in Brazil*. ERTC 11th Annual Meeting, Paris 13-15 November 2006.
- [2] Dyrektywa Europejska 2003/30/EC.
- [3] Jakkula J., Niemi V., Nikkonen J., Purola V., Mylloya J., Aalto J., Lehtonen J., Alopaeus V.: *Process for producing a hydrocarbon component of biological origin*. Patent US20044230085.
- [4] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: *Investigation of rapeseed oil and middle distillate blends in HDO process – ITN experiences*. Perspectives of II Generation Engine Biofuels in Poland. 1st International Conference – POLBIOF 2007, Cracow 24-25 October 2007.
- [5] Kubickova I., Snare M., Eranen K., Maki-Arvela P., Murzin D.Y.: *Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils*, *Catalysis Today* 106, 197-200, 2005.
- [6] Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M., Eranen K., Murzin D.Y.: *Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivates*. *Energy & Fuels*, 21, 30-41, 2007.
- [7] Marchut A., Jęczmionek Ł.: *Określenie możliwości produkcji komponentu oleju napędowego z udziałem oleju rzepakowego*. Dok. ITN Nr 4209, 2006.
- [8] Rantanen L., Linnaila R.: *NExBTL – Biodiesel fuel of the second generation*. SAE International, 2005-01-3771.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski



Dr inż. Łukasz JĘCZMIONEK – Zakład Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Specjalizuje się w zakresie paliw alternatywnych oraz rafineryjnych procesów katalitycznych. Jest autorem wielu publikacji, prac badawczych i patentów. Przez ostatnie lata pełnił obowiązki Redaktora Naczelnego Biuletynu ITN. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Zeolitowego.



Mgr inż. Jan LUBOWICZ – kierownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Specjalizuje się w zakresie technologii paliw ciekłych, a szczególnie paliw do silników z zapłonem samoczynnym, paliw do turbinowych silników lotniczych oraz w zakresie rafineryjnych wodorowych procesów katalitycznych. Autor wielu patentów, projektów i prac badawczych.