

Łukasz Jęczmionek  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce jako surowce do uzyskiwania biokomponentów paliwowych II generacji

### Wstęp

W ostatnich dekadach jesteśmy świadkami postępujących na świecie zmian klimatycznych. Stwierdzono, że zmiany te są m.in. wynikiem emisji gazów cieplarnianych, głównie ditlenku węgla, do atmosfery. Aby temu przeciwdziałać, w wielu krajach podejmowane są inicjatywy zmierzające do ograniczenia emisji szkodliwych substancji.

Ważnym czynnikiem ograniczającym emisję gazów cieplarnianych ma być wprowadzenie do stosowania biopaliw oraz paliw alternatywnych.

Państwa będące członkami UE, w tym Polska, w myśl Dyrektywy 2003/30/EC [1] zobowiązane są do zagwarantowania, aby na ich rynkach – w globalnej ilości paliw takich jak benzyna i olej napędowy – znajdowały się także biopaliwa. Wielkością wskazaną do spełnienia od 31 grudnia 2005 r. jest 2-proc. zawartość biopaliw na terenie poszczególnych państw UE (biorąc pod uwagę wartość energetyczną wnoszoną przez dany rodzaj paliwa). Na obecnym etapie, Dyrektywa 2003/30/EC wskazuje na wielkość 5,75% biopaliw, która ma obowiązywać od 31 grudnia 2010 r. Po roku 2020 aż 20% konwencjonalnych paliw powinno być zastąpione przez paliwa alternatywne i biopaliwa (Decyzją Komisji Europejskiej wydaną w styczniu 2008 r., w Polsce wskaźnik ten ma wynosić 15%).

Sposób realizacji Narodowego Celu Wskaźnikowego w zakresie biopaliw w Polsce reguluje ustawodawstwo krajowe. Na podstawie art. 24 ust. 1 ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U. Nr 169, poz. 1199 oraz z 2007 r. Nr 35, poz. 217 i Nr 99, poz. 666), Rozporządzeniem Rady Ministrów w Sprawie

Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008–2013 z dnia 15 czerwca 2007 r. (Dz.U. z dnia 25 czerwca 2007 r.) ustalono Narodowe Cele Wskaźnikowe stosowania biopaliw w wysokości:

- 3,45% na 2008 r.,
- 4,60% na 2009 r.,
- 5,75% na 2010 r.,
- 6,20% na 2011 r.,
- 6,65% na 2012 r.,
- 7,10% na 2013 r.

Obecnie w Europie duże znaczenie przywiązuje się do produkcji FAME. Zainteresowanie tymi estrami wynika tak z Dyrektywy Europejskiej, jak i z faktu, że mogą być one komponentami oleju napędowego spalanego w silnikach Diesla. Silniki te cechują się większą wydajnością energetyczną niż silniki z zapłonem iskrowym. W krajach Unii Europejskiej zwiększa się liczba samochodów z tymi silnikami, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu popytu oraz zużycia oleju napędowego, do którego mogą być dodawane estry FAME.

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że konieczne jest poszukiwanie nowych dróg wykorzystania biokomponentów.

Podstawowym surowcem do produkcji FAME w Polsce jest olej rzepakowy. Estry FAME posiadają jednak pewne niekorzystne cechy:

- wymagają stosowania specjalnych dodatków uszlachetniających do finalnego oleju napędowego,
- cechują się niższym ciepłem spalania niż paliwo węglowodorowe,

- paliwo zawierające FAME – podobnie jak benzyna z etanolem – nie nadaje się do transportu rurociągowego.

Wychodząc naprzeciw potrzebom rynku, w ostatnich latach bardzo energicznie zajęto się procesami przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych do *n*-parafin, poprzez ich uwodornienie i katalityczne odtlenienie. Frakcje te stanowią znakomity komponent oleju napędowego; cechują się bardzo wysokimi liczbami cetanowymi, dobrymi parametrami użytkowymi i praktycznie nie zawierają siarki [2, 3, 5, 8, 9, 10, 12].

Instytut Nafty i Gazu w Krakowie już od kilku lat prowadzi badania dotyczące hydrokonwersji olejów naturalnych do węglowodorowych frakcji paliwowych. Wyniki

tych badań wskazują na możliwość implementacji procesu hydrokonwersji olejów naturalnych przez polski przemysł rafineryjny [5, 10].

We wcześniejszej publikacji w czasopiśmie *Nafta-Gaz* [4] przedstawiono zagadnienia dotyczące rozwoju procesów przeróbki naturalnych olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do biokomponentów *n*-parafinowych, chemizm procesu hydrokonwersji oraz wyniki badań tego procesu w odniesieniu do mieszanin frakcji naftowych z olejem rzepakowym. W niniejszym artykule zostaną przedstawione wyniki badań dotyczące hydrokonwersji frakcji naftowej z udziałem 10% (*V/V*) oleju palmowego, oleju sojowego, a także łożu wołowego.

### Efekty cieplne reakcji hydrokonwersji olejów naturalnych

Jest to bardzo istotny aspekt procesu, dlatego warto mu na wstępie poświęcić kilka słów.

We wcześniejszych pracach na temat hydrokonwersji olejów naturalnych do *n*-parafin [5, 6, 7, 10] podejmowany był temat efektu termicznego tego procesu. Stwierdzono, że zarówno reakcje hydroodtleniania jak i dekarboksylacji są silnie egzotermiczne. Obu tym reakcjom towarzyszy całkowite uwodornienie wiązań wielokrotnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych. Szczegółowo pod tym względem badano olej rzepakowy.

Na podstawie wykonanej analizy składu oleju rzepakowego stwierdzono, że dominują w nim triglicerydy następujących wyższych kwasów tłuszczowych: oleinowego, linolowego, linolenowego i palmitynowego (w sumie ponad 90% (*m/m*)).

Przykładowo, efekt cieplny reakcji (1) hydroodtleniania triglicerydu palmitynowego, zgodnie z prawem Hessa, będzie równy:

$$\Delta H_1 = 6\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}} + 3\Delta H^0_{\text{C}_{16}\text{H}_{34}} + \Delta H^0_{\text{C}_3\text{H}_8} - \Delta H^0_{\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6} \quad (1)$$

Natomiast efekt cieplny reakcji (2) dekarboksylacji triglicerydu palmitynowego będzie równy:

$$\Delta H_2 = 3\Delta H^0_{\text{CO}_2} + 3\Delta H^0_{\text{C}_{15}\text{H}_{32}} + \Delta H^0_{\text{C}_3\text{H}_8} - \Delta H^0_{\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6} \quad (2)$$

gdzie:

$\Delta H_1, \Delta H_2$  – entalpie reakcji, odpowiednio: (1) oraz (2),

$\Delta H^0_{\text{CO}_2}$  – molowa entalpia tworzenia  $\text{CO}_2$ ,

$\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}$  – molowa entalpia tworzenia  $\text{H}_2\text{O}$  w stanie gazowym,

$\Delta H^0_{\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6}$  – molowa entalpia tworzenia triglicerydu palmitynowego,

$\Delta H^0_{\text{C}_3\text{H}_8}$  – molowa entalpia tworzenia propanu,

$\Delta H^0_{\text{C}_{16}\text{H}_{34}}$  – molowa entalpia tworzenia heksadekanu,

$\Delta H^0_{\text{C}_{15}\text{H}_{32}}$  – molowa entalpia tworzenia pentadekanu.

W tabelicy 1 podano wartości entalpii tworzenia poszczególnych związków, z wyjątkiem triglicerydu palmitynowego. Dokładne molowe entalpie tworzenia triglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych nie są dostępne w literaturze [7].

Tabela 1. Molowe ciepła tworzenia *n*-parafin, wody i ditlenku węgla, otrzymywanych w wyniku hydroodtleniania lub dekarboksylacji oraz uwodorniania oleju rzepakowego

Związek	Molowe ciepło tworzenia $\Delta H^0$ [kJ/mol]
$\text{H}_2\text{O}$ (gaz)	-239,3
$\text{CO}_2$	-393,5
<i>n</i> -pentadekan	-353
<i>n</i> -heksadekan	-373

Po podstawieniu odpowiednich wartości do równań (1) i (2) otrzymamy:

$$\Delta H_1 = -2494,8 - \Delta H^0_{\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6}$$

Natomiast efekt cieplny reakcji (2) dekarboksylacji triglicerydu palmitynowego będzie równy:

$$\Delta H_2 = -2299,5 - \Delta H^0_{\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6}$$

A zatem:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - 195,3 \text{ kJ/mol}$$

Efekt termiczny reakcji dekarboksylacji triglicerydu palmitynowego jest więc o około 200 kJ/mol mniejszy niż dla reakcji hydroodtleniania tego samego triglicerydu. Takie rozumowanie można przeprowadzić dla innych triglicerydów. Generalnie, reakcje hydroodtleniania są o około 200–300 kJ/mol bardziej egzotermiczne niż reakcje dekarboksylacji tych samych triglicerydów.

W pracy [7] zajmowano się efektami termicznymi reakcji uwodornienia wiązań podwójnych występujących w kwasach tłuszczowych triglicerydów. Kwasy: oleinowy, linolowy i linolenowy różnią się wyłącznie liczbą wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym. Efekt cieplny związany z uwodornieniem jednego wiązania podwójnego w łańcuchu węglowodorowym kwasu tłuszczowego szacuje się na 120–130 kJ/mol [5, 7, 10]. Globalny efekt cieplny reakcji hydrokonwersji oleju lub tłuszczu naturalnego jest związany głównie z udziałem wiązań wielokrotnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych występujących w triglicerydach. Innymi słowy, jest tym większy im więcej kwasów nienasyconych występuje w triglicerydach oleju tłuszczowego. Zagadnienie to kontynuowano w pracy [6]. Jej celem było powiązanie składu triglicerydów kwasów tłuszczowych z wielkością gradientu temperaturowego powstającego podczas hydrokonwersji oleju lub tłuszczu w reaktorze. Wyniki pomiaru gradientów temperaturowych w reaktorze podczas hydrokonwersji surowców zawierających różne triglicerydy potwierdziły, że skład triglicerydów w znaczący sposób wpływa na wzrost temperatury podczas procesu hydrokonwersji. Globalny efekt termiczny hydrokonwersji dla poszczególnych olejów tłuszczowych, dla tych samych warunków procesowych, może się różnić nawet o kilkadziesiąt procent. Skład kwasów tłuszczowych występujących w triglicerydach olejów lub tłuszczów pochodzenia naturalnego ma zatem

bardzo istotne znaczenie dla prowadzenia hydrokonwersji surowców zawierających te składniki. W odniesieniu do klasycznej instalacji hydorafinacji średnich frakcji z DRW, parametr ten powinien być uwzględniany.

Efekt cieplny reakcji hydrokonwersji danego oleju lub tłuszczu naturalnego można dokładnie oszacować – znając jego skład (skład kwasów tłuszczowych w triglicerydach), udział reakcji dekarboksylacji i hydroodtleniania w danych warunkach procesowych oraz molowe entalpie tworzenia triglicerydów kwasów tłuszczowych. Ten ostatni warunek jest bardzo trudny do spełnienia, gdyż kwasy tłuszczowe mogą łączyć się w triglicerydy w dowolnych sekwencjach, co daje olbrzymią ilość kombinacji. W pracy [7] wyznaczono doświadczalnie molowe entalpie tworzenia modelowych triglicerydów olejów tłuszczowych, czyli triglicerydów zbudowanych z trzech identycznych reszt kwasowych. Wykazano, że na podstawie badań modelowych triglicerydów kwasów tłuszczowych oraz ich molowych entalpii tworzenia jest możliwe względnie dokładne oszacowanie efektów termicznych zachodzących podczas hydrokonwersji olejów tłuszczowych i tłuszczów do *n*-parafin.

Reasumując,  $\Delta T$  powstające w reaktorze podczas hydrokonwersji triglicerydów – w porównaniu do typowych efektów termicznych uzyskiwanych podczas hydorafinacji frakcji naftowych z zachowawczej przeróbki ropy, a także z procesów rozkładowych – są relatywnie wysokie. W pracy [11] podano, że efekt cieplny reakcji hydorafinacji frakcji naftowej z zachowawczej przeróbki ropy naftowej typowo może wynosić 20–90 kJ/kg surowca. Efekt cieplny towarzyszący procesowi hydrokonwersji olejów i tłuszczów naturalnych może tymczasem osiągać nawet ponad 1500 kJ/kg (dla 100% oleju lub tłuszczu) i powodować powstawanie w reaktorze relatywnie wysokich gradientów temperaturowych.

### Część doświadczalna

W części doświadczalnej niniejszego artykułu opisano badania dotyczące możliwości wykorzystania – jako surowców do hydrokonwersji – olejów i tłuszczów innych niż olej rzepakowy, takich jak olej sojowy, a także tłuszcze stałe (w warunkach normalnych), olej palmowy i łój wołowy, w mieszaninie ze średnim destylatem (nafta) z zachowawczej przeróbki ropy naftowej, w warunkach podobnych do występujących w klasycznych instalacjach przemysłowych hydorafinacji.

Hydrokonwersję prowadzono w różnych warunkach procesowych, dla mieszanin nafty z 10% (V/V) dodatkiem różnych, pojedynczych olejów i tłuszczów naturalnych.

Dokonano oceny surowców zawierających wymienione

oleje naturalne oraz tłuszcze zwierzęce, pod kątem ich wykorzystania w praktyce, do uzyskiwania komponentów oleju napędowego drogą hydrokonwersji.

Celem badań było również powiązanie warunków procesowych hydrokonwersji z właściwościami uzyskiwanych w jej wyniku produktów. Badano przebieg procesu: udział reakcji hydroodtleniania i dekarboksylacji triglicerydów olejów tłuszczowych, warunki sprzyjające reakcji hydroodtleniania oraz sprzyjające dekarboksylacji, a także określono wpływ na właściwości użytkowe uzyskanych frakcji parafinowych takich parametrów procesu jak temperatura i ciśnienie. Duży nacisk położono również na zbadanie gazowych produktów reakcji.

### Zastosowane metody badań

Metody badań właściwości fizykochemicznych surowców oraz produktów (hydrorafinatów) wykorzystane przy realizacji pracy przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela 2. Zastosowane metody badań

Oznaczany parametr/rodzaj badania	Metoda badania
Temperatura mętnienia	PN-EN ISO 3015
Zawartość siarki	PN-EN ISO 20884
Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych	Metoda ITN 1.96 ASTM D 5442
Kwasy tłuszczowe występujące w triglicerydach (oznaczenie poprzez estyfikację)	PN-EN ISO 5509 PN-EN ISO 5508
Zawartość oleju roślinnego (triglicerydów)	Metoda INiG

### Aparatura testowa do prowadzenia procesu hydrokonwersji

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 jest ogrzewany za pomocą elektrycznej spirali grzewczej. Kontrola temperatury procesu prowadzona jest za pomocą układu czterech termopar, które mierzą temperatury bloku grzejnego (górną, dół) i złoża katalitycznego (górną, dół). Aparatura badawcza wyposażona jest w regulatory przepływu wodoru.

### Charakterystyka katalizatora zastosowanego w badaniach

W badaniach zrealizowanych w ramach niniejszej pracy wykorzystano katalizator typu NiMo, przeznaczony do prowadzenia procesów głębokiego hydrotreatingu średnich destylatów ropy naftowej, w szczególności głębokiego hydroodsiarczania. Jego efektywność została sprawdzona we wcześniejszych badaniach.

### Surowce

W badaniach zastosowano następujące surowce:

- A. Nafta: średni destylat z zachowawczej przeróbki ropy naftowej, o zakresie wrzenia 170 ÷ 250°C,
- B. Nafta + 10% (V/V) oleju palmowego,

- C. Nafta + 10% (V/V) oleju sojowego,
- D. Nafta + 10% (V/V) łożu wołowego.

Surowce B i C, zawierające oleje roślinne, miały postać jednorodnych, przezroczystych cieczy, barwy żółtej. Surowiec D, zawierający 10% (V/V) łożu wołowego, wykazywał w warunkach normalnych tendencję do rozwarstwiania się, przy czym na dnie naczynia wytrącał się łoż. Aby zapobiec temu zjawisku, podczas prowadzenia hydrokonwersji surowiec ten ogrzewano przeponowo w zbiorniku surowcowym do temperatury powyżej 60°C oraz mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego.

Zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w olejach lub tłuszczach naturalnych determinują możliwość występowania konkretnych węglowodorów *n*-parafinowych w uzyskanych hydrorafinatach. Węglowodory *n*-parafinowe C<sub>15</sub> ÷ C<sub>24</sub> nie występują w większych ilościach we frakcji nafty stanowiącej składnik surowca, stąd też ich pojawienie się w hydrorafinacie świadczyło o kierunku procesu hydrokonwersji kwasów tłuszczowych zawartych w oleju rzepakowym.

Zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w surowcach przedstawiono w tabelicy 3.

Tabela 3. Zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w surowcach

<i>n</i> -parafina	Zawartość <i>n</i> -parafin w mieszaninie naftowej, zawierającej 10% (V/V) tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych [% (m/m)]
C <sub>7</sub>	0,15
C <sub>8</sub>	0,39
C <sub>9</sub>	0,92
C <sub>10</sub>	3,84
C <sub>11</sub>	4,64
C <sub>12</sub>	3,91
C <sub>13</sub>	2,79
C <sub>14</sub>	1,20
C <sub>15</sub>	0,03
Suma	17,87

### Warunki prowadzenia testów katalitycznych

Testy prowadzone były w następujących warunkach:

- podawanie objętościowe surowca: 1,0 h<sup>-1</sup>,
- podawanie wodoru względem surowca (H<sub>2</sub>/surowiec): 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,
- ciśnienie: 3,0 oraz 6,0 MPa,
- temperatura procesu hydrokonwersji: 320°C.

## Wyniki badań

**Właściwości olejów i tłuszczów zastosowanych w badaniach**

Olej sojowy w warunkach normalnych jest ciekły, natomiast olej palmowy w tych warunkach jest plastycznym ciałem stałym, o barwie czerwono-żółtej. Łój wołowy jest w warunkach normalnych plastycznym ciałem stałym barwy szaro-białej, o nieprzyjemnym zapachu.

Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach badanych olejów i tłuszczów podano tablicy 4.

**Właściwości uzyskanych hydrorafinatów****Wizualna ocena hydrorafinatów**

Uzyskano hydrorafinaty w postaci klarownej, przezroczystej, bezbarwnej lub lekko żółtawej cieczy. Na dnie naczynia służącego do odbierania produktu ciekłego (hydrorafinatu), podczas prowadzenia hydrokonwersji w reaktorze laboratoryjnym pojawiała się faza wodna. Jej obecność była zgodna z oczekiwaniem, ponieważ woda jest jednym z produktów hydrokonwersji.

**Stopień przereagowania składnika pochodzenia biologicznego**

W pierwszym rzędzie określono stopień konwersji uzyskanych hydrorafinatów oleju roślinnego lub tłuszczu. W badanych hydrorafinatach nie stwierdzono obecności

Tablica 4. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach olejów i tłuszczów zastosowanych w badaniach [% (m/m)] ± 0,3

Kwasy tłuszczowe	Olej palmowy	Łój wołowy	Olej sojowy
Kaprynowy C <sub>10:0*</sub>	1,1	0,3	–
Laurynowy C <sub>12:0</sub>	2,0	1,4	–
Mirystynowy C <sub>14:0</sub>	1,8	2,8	0,08
Palmitynowy C <sub>16:0</sub>	39,9	30,1	10,9
Oleopalmitynowy C <sub>16:1</sub>	–	–	0,2
Stearynowy C <sub>18:0</sub>	4,3	16,3	3,1
Oleinowy C <sub>18:1</sub>	38,6	45,1	25,5
Linolowy C <sub>18:2</sub>	6,7	3,7	53,7
Linolenowy C <sub>18:3</sub>	0,3	1,7	4,8
Arachidowy C <sub>20:0</sub>	0,3	0,5	0,3
Eikozenowy C <sub>20:1</sub>	0,2	0,1	0,3
Behenowy C <sub>22:0</sub>	–	–	0,4
Erukowy C <sub>22:1</sub>	–	–	–
Lignocerynowy C <sub>24:0</sub>	–	–	0,2
Nerwonowy C <sub>24:1</sub>	–	–	0,1
Niezidentyfikowane	0,3	–	0,42

\*Liczba atomów węgla w cząsteczce kwasu tłuszczowego : liczba wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym

Tablica 5. Zawartość *n*-parafin w hydrorafinatach uzyskanych z surowców zawierających 10% (V/V) oleju naturalnego lub tłuszczu, w odniesieniu do zawartości *n*-parafin w surowcu i temperatury mętnienia

Parametry procesu hydrokonwersji	Surowiec	Nafta + 10% (V/V)					
		oleju sojowego		łoju wołowego		oleju palmowego	
Podawanie surowca [h <sup>-1</sup> ]		1,0					
Ciśnienie [MPa]		3,0	6,0	3,0	6,0	3,0	6,0
Temperatura [°C]		320					
Zawartość <i>n</i> -parafin [% (m/m)] ± 0,3							
<i>n</i> -parafina	Surowiec						
C <sub>7</sub>	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
C <sub>8</sub>	0,39	0,24	0,31	0,25	0,24	0,31	0,28
C <sub>9</sub>	0,92	0,95	0,99	0,94	0,89	1,00	0,98
C <sub>10</sub>	3,84	3,72	3,63	3,62	3,40	3,67	3,65
C <sub>11</sub>	4,64	4,58	4,35	4,38	4,29	4,42	4,46
C <sub>12</sub>	3,91	4,22	4,01	4,09	4,10	4,12	4,19
C <sub>13</sub>	2,79	2,83	2,65	2,84	2,78	2,79	2,78
C <sub>14</sub>	1,20	1,20	1,14	1,37	1,41	1,26	1,27
C <sub>15</sub>	0,03	0,29	0,24	0,79	0,67	1,31	1,03

cd. Tablica 5. Zawartość *n*-parafin w hydrolafinatach uzyskanych z surowców zawierających 10% (V/V) oleju naturalnego lub tłuszczu, w odniesieniu do zawartości *n*-parafin w surowcu i temperatury mętnienia

Parametry procesu hydrokonwersji		Surowiec						Nafta + 10% (V/V)					
		oleju sojowego		łoju wołowego		oleju palmowego							
Podawanie surowca [h <sup>-1</sup> ]		1,0											
Ciśnienie [MPa]		3,0	6,0	3,0	6,0	3,0	6,0						
Temperatura [°C]		320											
Zawartość <i>n</i> -parafin [% (m/m)] ± 0,3													
<i>n</i> -parafina	Surowiec												
C <sub>16</sub>	–	0,88	0,88	2,16	2,48	2,94	3,26						
C <sub>17</sub>	–	1,78	1,51	1,58	1,40	1,56	1,23						
C <sub>18</sub>	–	5,62	6,53	4,17	5,12	3,33	3,81						
C <sub>19</sub>	–	0,03	0,04	0,06	0,07	0,03	0,03						
C <sub>20</sub>	–	0,04	0,05	0,07	0,10	0,03	0,04						
C <sub>21</sub>	–	0,01	0,01	–	0,01	–	0,01						
C <sub>22</sub>	–	0,02	0,04	–	0,01	–	0,01						
C <sub>23</sub>	–	–	0,01	–	–	–	0,01						
C <sub>24</sub>	–	–	0,01	–	–	–	0,01						
Suma <i>n</i> -parafin	17,87	26,56	26,55	26,47	27,12	26,92	27,20						
Temperatura mętnienia [°C]	< –36	–13,8	–11,7	–17,6	–14,7	–18,5	–15,2						

triglicerydów. We wszystkich próbkach uzyskano pełne przereagowanie składnika biologicznego; oleju lub tłuszczu.

#### Zawartość siarki

Stwierdzono odsiarczenie wszystkich hydrolafinatów do poziomu poniżej 5 mg/kg.

#### Zawartość *n*-parafin

Jest to bardzo ważny parametr pozwalający na ilościową ocenę udziału reakcji hydroodtleniania i dekarboksylacji triglicerydów oleju lub tłuszczu biologicznego, w zależności

od warunków ciśnienia i temperatury, przy stałej prędkości podawania surowców. Zawartość *n*-parafin w wybranych hydrolafinatach – w odniesieniu do zawartości *n*-parafin w surowcu oraz warunków prowadzenia procesu – podano w tablicy 5.

#### Właściwości niskotemperaturowe

Właściwości niskotemperaturowe są bardzo ważnymi parametrami użytkowymi oleju napędowego. W celu ich oceny oznaczono temperatury mętnienia uzyskanych hydrolafinatów. Uzyskane wyniki zamieszczono w tablicy 5.

### Dyskusja uzyskanych wyników

#### Zawartość siarki

Zgodnie z przewidywaniami, uzyskano praktycznie całkowite usunięcie siarki z surowca podczas prowadzenia hydrokonwersji. Zawartość siarki we wszystkich badanych hydrolafinatach oznaczono na poziomie poniżej 5 mg/kg.

#### Zawartość *n*-parafin

Jest to ważny parametr dający informację o mechanizmie procesu. We wszystkich hydrolafinatach stwierdzono pełne przereagowanie składnika biologicznego. Wynikiem hydrokonwersji jest znaczące podwyższenie zawarto-

ści *n*-parafin w produkcie, w stosunku do surowców. Na podstawie zawartości *n*-parafin można oszacować udział reakcji dekarboksylacji w stosunku do reakcji hydroodtleniania, a więc stwierdzić, który typ reakcji przeważa w danych warunkach procesowych. Ponieważ w olejach tłuszczowych i tłuszczach naturalnych brak jest kwasów tłuszczowych o nieparzystej ilości atomów węgla w cząsteczce, można zauważyć, że sumaryczny przyrost *n*-parafin o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce (głównie C<sub>16</sub> oraz C<sub>18</sub>) jest wynikiem reakcji hydroodtleniania, natomiast o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce

(głównie  $C_{15}$  oraz  $C_{17}$ ) reakcji – dekarboksylacji, a ich stosunek molowy wskazuje na udział poszczególnych reakcji w procesie konwersji. Udział cięższych  $n$ -parafin, np.  $C_{19}$ , może być pominięty, ze względu na stosunkowo niewielką zawartość tych związków w hydrorafinatach. Tablica 6 zawiera – oszacowane na podstawie zawartości  $n$ -parafin w hydrorafinatach – udziały reakcji dekarboksylacji dla poszczególnych warunków procesowych oraz olejów (lub tłuszczu) obecnych w surowcach.

Udział reakcji dekarboksylacji oszacowano na podstawie zawartości  $n$ -parafin  $C_{17} \div C_{18}$ . Dla tych samych warunków procesowych, dla niektórych surowców zawierających składniki pochodzenia biologicznego stwierdzono różny udział reakcji dekarboksylacji. Różnica jest zauważalna szczególnie w przypadku surowca zawierającego 10% ( $V/V$ ) oleju palmowego, jednak na obecnym etapie badań trudno jednoznacznie wyjaśnić przyczynę tak dużej różnicy tego parametru.

Tablica 6. Udział reakcji dekarboksylacji w zależności od warunków procesowych hydrokonwersji surowców zawierających 10% ( $V/V$ ) składnika biologicznego

Warunki procesu	Hydrorafinaty					
	Nafta +10% ( $V/V$ ) oleju sojowego		Nafta +10% ( $V/V$ ) łój wołowego		Nafta +10% ( $V/V$ ) oleju palmowego	
Podawanie objętościowe surowca [ $h^{-1}$ ]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ciśnienie [MPa]	3,0	6,0	3,0	6,0	3,0	6,0
Temperatura [ $^{\circ}C$ ]	320	320	320	320	320	320
Udział reakcji dekarboksylacji w hydrokonwersji [%]	32	23	38	27	47	32

### Podsumowanie i wnioski

Oleje roślinne, takie jak olej sojowy, rzepakowy czy palmowy, stanowią pełnowartościowy surowiec do otrzymywania komponentów  $n$ -parafinowych w procesie wodorowym hydrokonwersji.

Mieszanki składające się z frakcji nafty oraz łój wołowego (10% ( $V/V$ )) wykazują w warunkach normalnych tendencję do rozwarstwiania się.

W temperaturze  $320^{\circ}C$ , przy ciśnieniu 3 MPa i 6 MPa oraz podawaniu objętościowym surowca względem katalizatora  $1,0 h^{-1}$ , udział reakcji hydroodtleniania przeważa nad reakcjami dekarboksylacji dla wszystkich badanych surowców; zarówno dla zawierających 10% ( $V/V$ ) oleju roślinnego, jak i tłuszczu zwierzęcego (składników pochodzenia biologicznego).

Udział reakcji dekarboksylacji w temperaturze  $320^{\circ}C$ , przy ciśnieniu 3 MPa oraz podawaniu objętościowym surowca względem katalizatora  $1,0 h^{-1}$ , dla surowców zawierających olej sojowy lub łój wołowy oszacowano na poziomie około  $32 \div 38\%$ .

Udział reakcji dekarboksylacji w temperaturze  $320^{\circ}C$ ,

przy ciśnieniu 6 MPa oraz podawaniu objętościowym surowca względem katalizatora  $1,0 h^{-1}$ , dla surowców zawierających olej sojowy lub łój wołowy oszacowano na poziomie około  $23 \div 27\%$ .

Udział reakcji dekarboksylacji dla surowca zawierającego olej palmowy w temperaturze  $320^{\circ}C$ , przy ciśnieniu 3 MPa i 6 MPa oraz podawaniu objętościowym surowca względem katalizatora  $1,0 h^{-1}$ , oszacowano na poziomie, odpowiednio: 47 i 32%, jednak wyniki te wymagają weryfikacji.

Właściwości niskotemperaturowe uzyskiwanych hydrorafinatów (temperatury mętnienia) zależą od zawartości konkretnych  $n$ -parafin. Im więcej cięższych  $n$ -parafin, tym wyższa temperatura mętnienia. Ponieważ dystrybucja  $n$ -parafin jest zależna od warunków procesowych, można stwierdzić, że w przypadku stosowania ciśnień wyższych (6 MPa) uzyskuje się hydrorafinaty cechujące się wyższymi temperaturami mętnienia niż dla tych samych warunków procesowych, lecz przy ciśnieniu niższym (3 MPa).

## Literatura

- [1] Dyrektywa Europejska 2003/30/EC.
- [2] Costa P.R.: *Petrobras` Role in the Expansion of Biofuels in Brazil*. ERTC 11<sup>th</sup> Annual Meeting, Paris, 13–15 November, 2006.
- [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.: *Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów*. *Nafta-Gaz*, vol. LXV, 1, s. 29–36, 2009.
- [5] 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. 1<sup>st</sup> International Conference – POLBIOF 2007, Cracow, 24–25 October, 2007.
- [6] Jęczmionek Ł.: *Badanie mechanizmu procesu hydroodtleniania olejów pochodzenia roślinnego*. Dok. INiG 99/TP/2008.
- [7] Jęczmionek Ł.: *Konwersja olejów naturalnych do komponentów paliwowych. Wyznaczenie entalpii tworzenia triglicerydów kwasów tłuszczowych olejów naturalnych*. Dok. INiG 1529/TP/2008.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Marchut A., Jęczmionek Ł.: *Określenie możliwości produkcji komponentu oleju napędowego z udziałem oleju rzepakowego*. Dok. ITN Nr 4209, 2006.
- [11] Molenda J., Rutkowski A.: *Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym*. WNT, Warszawa, 1980.
- [12] Rantanen L., Linnaila R.: *NExBTL – Biodiesel fuel of the second generation*. SAE International, 2005-01-3771.



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. W latach 2000-2007 pełnił funkcję Redaktora Naczelnego czasopisma Biuletyn ITN. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Zeolitowego.

## ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Zakres działania:

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji oraz olejów opałowych, prowadzenie nadzoru technologicznego nad opracowanymi i wdrożonymi technologiami;
- ocena i atestacja komponentów paliwowych, w tym biokomponentów I i II generacji oraz komponentów ze źródeł alternatywnych;
- opracowywanie technologii uszlachetniania paliw i biopaliw silnikowych oraz olejów opałowych i rozpuszczalników, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opałowych, rozpuszczalników i ich komponentów oraz ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji i dystrybucji;
- ocena właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opałowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opałowych i kompatybilność ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsiarczania, hydrorafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- ocena oddziaływania na środowisko paliw, biopaliw i innych produktów pochodzących z przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego w oparciu o analizę cyklu życia produktu (LCA).

**Kierownik:** mgr inż. Jan Lubowicz

**Adres:** ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

**Telefon:** 12 617-76-69

**Faks:** 12 617-75-22

**E-mail:** jan.lubowicz@inig.pl

