

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246187 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441706**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.11**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.15 BUP 03/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.16 WUP 51/2024**

(51) MKP:

**C10G 3/00** (2006.01)

**C10L 1/04** (2006.01)

**B01J 23/755** (2006.01)

**B01J 29/85** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
CIEŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ  
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JAN WÓJCIK, Leśnica Opolska, PL  
MAREK GŁÓWKA, Zabrze, PL  
KAROLINA JAROSZEWSKA, Prusice, PL  
JERZY GARBACIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL  
PRZEMYSŁAW BOBERSKI, Jastrzębie Zdrój, PL  
ŁUKASZ KOTYRBA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL  
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL  
MARCIN MUSZYŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL  
ZBIGNIEW TOMIK, Kędzierzyn-Koźle, PL  
JANUSZ WAĆKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL  
KRYSTYNA ZWIERZ, Kędzierzyn-Koźle, PL  
JOANNA BAŃK, Gliwice, PL  
RAFAŁ ŁUŻNY, Wołów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Anna Wojtała, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania biokomponentu paliw płynnych**

**PL 246187 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biokomponentu paliw płynnych do zastosowania jako dodatek do paliw lotniczych.

Najbardziej powszechnym, źródłem paliw lotniczych jest przeróbka ropy naftowej, z wykorzystaniem hydrokrakingu, hydorafinacji, destylacji lub połączenia wszystkich trzech metod. Są to procesy wysokotonażowe, wysokoenergetyczne, wykorzystujące nieodnawialny surowiec, a przez to niekorzystnie wpływające na środowisko naturalne. Poszukuje się więc rozwiązań alternatywnych, do których należą procesy przeróbki biomasy w dodatki do paliwa lotniczego. W tym zakresie, zazwyczaj jako pierwszy etap przetwórstwa, stosuje się procesy: Fishera-Tropscha, hydorafinacji olejów, hydrodeoksydacji kwasów tłuszczowych (proces HDO), czy konwersji cukrów (proces SRJ). Skład frakcyjny produktów powstałych w tych procesach jest oczywiście zróżnicowany i zależy zarówno od stosowanej procedury jak i od rodzaju zastosowanego surowca. W celach legalizacyjnych otrzymanego paliwa powstała dyrektywa europejska RED 11/2009/28/WE, a na jej podstawie opracowano normę ASTM D-7566 określającą warunki zastosowania w bezpieczny sposób biododatków paliwowych w stosunku 50:50 względem frakcji pochodzenia petrochemicznego. Norma ta określa niezbędne parametry fizykochemiczne finalnej frakcji paliwowej wytworzonej z biomasy. Kluczowym parametrem, zwłaszcza w przypadku paliw lotniczych, są właściwości niskotemperaturowe. Według normy ASTM D-7566 temperatura krzepnięcia biododatku powinna wynosić maksymalnie  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Paliwa płynne składają się głównie z węglowodorów nasyconych lub węglowodorów aromatycznych. Ich podstawowe parametry, czyli temperatura krzepnięcia oraz zakres temperatur wrzenia, zależą od składu. W paliwach płynnych nie można stosować dodatków o dużej zawartości tlenu, ponieważ podwyższają temperaturę krzepnięcia, rozpuszczalność wody oraz pogarszają właściwości przeciwstukowe. Istotnym czynnikiem struktury frakcji paliwowej jest także udział węglowodorów rozgałęzionych. Wraz z jego wzrostem poprawiają się parametry temperaturowe. Węglowodory rozgałęzione uzyskuje się w wyniku hydroizomeryzacji nasyconych węglowodorów liniowych. Stąd izomeryzacja to istotny etap procesu produkcji paliwa, a jej efektywność w znaczącym stopniu wpływa na parametry produktu.

Sposób przetwórstwa surowca pochodzenia petrochemicznego opisano w U59879192B2. Twórcy proponują sposób otrzymywania paliw lotniczych poprzez kilku etapowy proces, który obejmuje oligomeryzację, dehydrogenację i hydrokraking wydzielonej po syntezie węglowodorów frakcji parafin  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$ . Procesy te prowadzi się w temperaturze  $300\text{--}340^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem 4 MPa z udziałem katalizatora, w którym na nośniku usytuowano metal z grupy VIII. Podczas hydroizomeryzacji jest z kolei stosowany katalizator z grup VI oraz VIII układu okresowego na nośniku glinokrzemianowym. Proces jest prowadzony w temperaturze  $380\text{--}420^{\circ}\text{C}$ , pod ciśnieniem wodoru do 7 MPa. Komponent paliwa lotniczego, o gęstości  $0,775\text{ g/cm}^3$ , uzyskuje się z wydajnością około 60%, jednak dopiero po zmieszaniu lżejszych frakcji z częścią frakcji zawierającej struktury aromatyczne.

CN111589469A zawiera opis hydroizomeryzacji węglowodorów powstałych w wyniku procesu Fishera-Tropscha, przy czym jego celem jest uzyskanie dobrej jakości smarującego oleju bazowego. Jako fazę aktywną katalizatora izomeryzacji stosuje się platynę wraz z promotorem w postaci metalu ziem rzadkich (w ilości 0,01–2%) zaś jako nośnik stosuje się zeolit syntetyczny typu SAPO i ZSM, z grupy SAPO-11, ZSM-22 oraz ZSM-48 wraz z nieorganicznym spoiwem. Ilość platyny w przeliczeniu na masę katalizatora wynosi od 0,03% do 1%. W pierwszej kolejności miesza się zeolit ze spoiwem i roztworem kwasu, po czym formuje się przez ugniatanie (np. wyłaczanie), suszy i wypraża uzyskując nośnik, na który wprowadza się związek platyny oraz związek metalu ziem rzadkich, ponownie suszy i poddaje kalcynacji. Hydroizomeryzację syntetycznego wosku z hydrokrakingu oleju resztkowego prowadzi się w temperaturze  $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ , pod ciśnieniem wodoru 2–10 MPa,  $\text{WSVH}=0,2\text{--}2\text{ h}^{-1}$  i stosunku objętościowym wodoru do oleju 1002000:1. W wyniku hydroizomeryzacji wosku udział frakcji wrzącej w zakresie  $180\text{--}370^{\circ}\text{C}$  w produkcie stanowi ok. 33% m/m. Poza stosunkowo niewielką wydajnością, wykorzystanie do otrzymywania paliwa lotniczego procesu Fishera-Tropscha skutkuje znaczącym krakingiem i wytworzeniem znacznej ilości strumieni ubocznych, już w pierwszym etapie produkcji. Strumieni tych nie można wykorzystać do produkcji paliwa lotniczego typu Bio-Jet, ze względu na zbyt krótkie łańcuchy węglowodorowe.

Lepszym rozwiązaniem jest wykorzystanie w pierwszym etapie procesu hydrodeoksygenacji związków zawierających reszty kwasowe, które wchodzi w skład tłuszczów roślinnych, również pracowanych/posmażalnych. W jego efekcie można uzyskać węglowodory prostolańcuchowe, bez

znaczącego udziału nieprzydatnych w dalszym procesie produktów ubocznych. Te jednak charakteryzują się niekorzystaną temperaturą krzepnięcia, dlatego też niezbędne jest przeprowadzenie procesu hydroizomeryzacji w celu uzyskania związków jedno-, dwu- i wielorozgałęzionych, które cechuje, znacznie niższa, temperatura krzepnięcia, przy temperaturze wrzenia zbliżonej do wartości notowanej dla izomerów nierozgałęzionych.

W dokumentach EP2228423B1, US8552235B2 opisany jest proces hydroodtleniania surowców naturalnych. Głównym założeniem jest wybór katalizatora i warunków właściwych dla selektywnej hydrodeoksydacji. Wskazany katalizator zawiera jako fazę aktywną co najmniej jeden pierwiastek z grupy VIB i co najmniej jeden z grupy VIII układu okresowego, przy czym obydwa pierwiastki występują w postaci siarczkowej. Przed właściwym procesem hydroodtleniania/dekarboksylacji prowadzi się hydroodtlenienie wstępne, po czym wstępnie oczyszczony surowiec jest poddawany odtlenianiu właściwemu. Założono, że przynajmniej część produktu, po oczyszczeniu z resztkowych związków organicznych, zawierających azot, jest poddawana hydroizomeryzacji do uzyskania bazy oleju napędowego. Proces izomeryzacji prowadzi się w złożu stałym na katalizatorze. Na nośnik krzemowy, glinokrzemianowy lub zeolit (korzystnie ZSM-48, ZMB-30, IZM-1) nanosi się, metodą mieszania, impregnacji na sucho lub impregnacji przez wymianę, fazę aktywną. Korzystnie stanowi ją co najmniej jeden metal z grupy VIII (np. Pt, Pd) i/lub co najmniej jeden metal z grupy VIB (np. molibden, wolfram) w połączeniu z co najmniej jednym metalem szlachetnym z grupy VIII (np. nikiel, kobalt) korzystnie w formie siarczkowej. Zawartość metalu szlachetnego mieści się w zakresie 0,01–5% m/m, a w najbardziej korzystnym wariantcie 0,2–2% m/m w stosunku do masy gotowego katalizatora. Właściwe jest również przeprowadzenie redukcji metalu szlachetnego dowolną metodą redukcji *ex situ*. Hydroizomeryzację prowadzi się w temperaturze 200–450°C, pod ciśnieniem wodoru 2–10 MPa, przy przepływie objętościowym WHSV 0,2 do 7 h<sup>-1</sup>. Metoda służy z założenia wytworzeniu bazy oleju napędowego i paliwo lotnicze typu JET-A1 uzyskuje się w ilości zaledwie około 15%. Dodatkowo w procesie stosuje się katalizatory w postaci siarczkowej, co wymaga zastosowania dodatkowych procedur: najpierw siarczowania a następnie oczyszczania półproduktu z siarki. Wskazana jest również konieczność oczyszczania półproduktu z resztkowych związków organicznych, zawierających azot.

Opis US9545621B2 przedstawia sposób równoległej, kilkietapowej przemiany surowców naturalnych do mieszaniny dwóch frakcji izoparafina: paliwowej i oleju bazowego, z których każda obejmuje szeroki zakres homologów. Jako surowce stosuje się oleje roślinne i tłuszcze. Pierwszym etapem jest ketonizacja z jednoczesną hydrorafinacją, po której prowadzi się hydroodtlenienie ketonów do uzyskania n-alkanów. Etap ten prowadzi się z udziałem katalizatora dualnego K<sub>2</sub>O/TiO – NiMo. Katalizator może być stosowany w formie siarczkowej. Kolejnym etapem jest hydroizomeryzacja z selektywnym hydrokrakingiem. Twórcy wskazują, że proces standardowo prowadzi się z zastosowaniem dwufunkcyjnych katalizatorów z metalu szlachetnego, korzystnie typu Pt-SAPO lub Pt-ZSM, w temperaturze 300–400°C pod ciśnieniem wodoru 2–5 MPa, przy obciążeniu złoża WHSV 0,5–2 h<sup>-1</sup>. Produktem jest mieszanina oleju bazowego i frakcji paliwowych, które następnie rozdziela się na komponenty C<sub>24</sub>-C<sub>43</sub> i C<sub>5</sub>-C<sub>23</sub>. Twórcy wskazują przy tym, że w efekcie krakingu wyższych frakcji, przebiegającego podczas izomeryzacji, uzyskuje się wysokiej jakości komponenty paliwa Diesel i BioJet (o temperaturze krzepnięcia poniżej -42°C). Opisany proces jest wieloetapowy, a jego założeniem jest uzyskanie dwóch głównych frakcji produktowych, co zmniejsza selektywność procesu dla każdej z nich.

Patent US 8039682 B2 opisuje technologię otrzymywania paliw płynnych z olejów roślinnych oraz tłuszczów zwierzęcych. Wykorzystać można oczyszczone oleje roślinne zarówno jadalne jak i niejadalne, oleje przepracowane spożywcze oraz tłuszcze zwierzęce. Proces obejmuje kolejno reakcje uwodornienia, hydroodtlenienia, izomeryzacji i selektywnego hydrokrakowania, prowadzonych w obecności wielofunkcyjnego katalizatora lub układu katalizatorów o odpowiedniej funkcjonalności w jednej strefie reakcyjnej. Strumień parafin oddziela się następnie od wody, tlenku węgla i gazowych lekkich węglowodorów. Z kolei ze strumienia parafin wydziela się frakcję o temperaturze wrzenia właściwej dla paliwa lotniczego, strumień zawierający naftę i dolny strumień zawierający składniki wrzące powyżej zakresu temperatur wrzenia paliwa lotniczego. Ten ostatni zwracany jest do strefy reakcji. Produktem procesu są korzystnie parafiny zawierające od 6 do 24 atomów węgla w cząsteczce. Sugerowany przez twórców katalizator procesu hydroizomeryzacji może zawierać metal z grupy VIII układu okresowego, zwłaszcza pallad i platynę oraz nośnik składający się z tlenku glinu, zeolitów lub amorficznych glinokrzemianów, wykazujący właściwości kwasowe. Względny udział frakcji paliwa lotniczego i typu diesel nie jest jednak duży: wykazana wydajność dla frakcji wrzącej w zakresie temperatur 132–279°C wynosiła ok. 55%.

Podobnie jak w poprzednim przykładzie także i tutaj konieczne jest wieloetapowe przetwórstwo surowca, a produkt, poza frakcją lekką i paliwową zawiera także frakcje cięższe, co przekłada się na niższą wydajność procesu w kierunku frakcji paliwa lotniczego.

Problemem wciąż nierozwiązanym w stanie techniki, pozostaje względnie niska wydajność procesu wytwarzania frakcji paliwa lotniczego o odpowiedniej temperaturze krzepnięcia, przy jednoczesnym znaczącym udziale frakcji ubocznych, zwłaszcza niżej wrzących. Sprawne przeprowadzenie procesu jest również często utrudnione ze względu na brak wyspecjalizowanych katalizatorów, zarówno do procesu hydrodeoksygenacji, a w szczególności hydroizomeryzacji długołańcuchowych węglowodorów nasyconych.

Celem wynalazku było zatem opracowanie wydajnej i możliwie uproszczonej metody wytwarzania frakcji węglowodorowej C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> z surowców odnawialnych, która cechuje się poprawioną, możliwie wysoką konwersją i selektywnością pozwalającą na pracę bez konieczności rozcieńczania surowca oraz na wytwarzanie biokomponentu paliwa lotniczego JET A1, który spełnia wymagania normy ASTM D-756.

Sposób wytwarzania biokomponentu paliw płynnych w procesie obejmującym dwa etapy:

- chemiczną konwersję reszt kwasów tłuszczowych zawartych w olejach pochodzenia roślinnego do węglowodorów prostolańcuchowych poprzez hydroodtlenienie z udziałem stacjonarnego katalizatora w obecności wodoru,

a następnie:

- przekształcenie węglowodorów prostolańcuchowych do węglowodorów rozgałęzionych w procesie hydroizomeryzacji z udziałem stacjonarnego katalizatora w obecności wodoru;

a obydwa etapy prowadzone, są w układzie szeregowym dwóch reaktorów przepływowych ze zraszanym stałym złożem katalitycznym (Trickle Bed Reactor), z których każdy jest wyposażony w regulator przepływu gazu, regulator przepływu cieczy, pomiar temperatury na złożu katalitycznym oraz układ separacji produktów ciekłych od gazowych, z możliwością międzystopniowego oddzielania wody, który to sposób polega na tym, że najpierw przy pomocy pompy wysokociśnieniowej dozuje się ciekły strumień oleju pochodzenia roślinnego, który to strumień, przed pierwszym reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru tak, że stosunek wodór:olej pochodzenia roślinnego wynosi od 50:1 do 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, po czym podaje się od góry reaktora, przepuszcza przez stacjonarne złożo niklowego katalizatora prowadząc hydroodtlenianie w temperaturze z zakresu 250–350°C, pod ciśnieniem wodoru 5–10 MPa i WHSV z zakresu 0,25–2h<sup>-1</sup>, zaś otrzymane półprodukty odbiera się od dołu reaktora i kieruje do układu separatorów, gdzie oddziela się półprodukty gazowe od półproduktów ciekłych, które stanowi frakcja węglowodorów prostolańcuchowych o długości łańcucha węglowego C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>, z której wydzielą się wodę. Podczas hydrodeoksygenacji następuje przemiana obecnych w oleju pochodzenia roślinnego związków, zawierających reszty kwasowe, w n-alkany, a w układzie separacji oddziela się je od powstającej równolegle wody, tlenu lub dwutlenku węgla oraz propanu. Wskutek hydrodeoksygenacji, po oddzieleniu wody oraz produktów gazowych, otrzymuje się bezwodną frakcję n-parafin C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> z minimalnie 85% wydajnością wagową. Zastosowany surowiec zawiera produkty o długości łańcucha C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>, co stanowi bardzo dobrą bazę dla ich konwersji w parafiny stanowiące właściwą frakcję paliwa lotniczego. Zastosowanie procesu HDO w przetwórstwie oleju pochodzenia roślinnego, gwarantuje bardzo dobrą ekonomię atomową węgla i małą ilość strumieni pobocznych. Kolejnym czynnikiem gwarantującym wysoką wydajność okazał się katalizator niklowy, rzadko wykorzystywany w praktyce przemysłowej w procesach hydrodeoksygenacji surowców naturalnego pochodzenia. Uzyskana frakcja n-parafin stanowi idealny półprodukt do przetwórstwa w kierunku strumienia rozgałęzionych parafin stanowiących frakcję paliwa lotniczego. Nie ma konieczności jej oczyszczania przed kolejnym etapem. Nie powstają frakcje cięższe. W drugim etapie prowadzi się hydroizomeryzację prostolańcuchowych węglowodorów w kierunku rozgałęzionych węglowodorów, w ten sposób, że do drugiego reaktora dozuje się ciekły strumień bezwodnej frakcji n-parafin C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>, który przed drugim reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru tak, że stosunek wodór: strumień bezwodnej frakcji n-parafin C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> wynosi od 50:1 do 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, po czym przepuszcza się ów strumień przez stacjonarne złożo katalizatora, w którym fazę aktywną stanowi platyna umiejscowiona w ilości 0,1–2% na uformowanym wcześniej nośniku, składającym się z tlenowodorotlenku glinu i zeolitu o strukturze AEL, przy czym w trakcie wytwarzania nośnika, w celu zwiększenia dostępności centrów fazy aktywnej, jest stosowany, dodatek adiuwanta, w postaci polioli poliolefinowych. Etap hydroizomeryzacji prowadzi się w temperaturze z zakresu 240–340°C, pod ciśnieniem wodoru 1–5 MPa, a WHSV wynosi 0,2–2 h<sup>-1</sup>. Przeprowadzona w ten sposób hydroizomeryzacja pozwala uzyskać selektywność w kierunku izo-alkanów powyżej 85% z wydajnością powyżej 70%. Tak wysoką

efektywność gwarantuje zastosowanie katalizatora o właściwej strukturze, „dopasowanej” do składu surowcowego, co gwarantuje jego stabilnie wysoką efektywność katalityczną w tym, układzie reakcyjnym, przy względnie niedużym udziale składnika aktywnego. Produkt, uzyskany w wyniku izomeryzacji poddaje się destylacji, oddzielając składniki o temperaturze wrzenia poniżej 150°C, czyli węglowodory o długości łańcucha węglowego poniżej C<sub>9</sub>. Uzyskuje się frakcję, o wysokiej zawartości izoalkanów, wrzącą w zakresie temperatur 150–300°C. Frakcja ta spełnia wymagania normy ASTM D-7566. Cechuje się temperaturą zapłonu  $\geq 38^{\circ}\text{C}$  i bardzo dobrymi właściwościami niskotemperaturowymi (temperatura krzepnięcia poniżej -40°C). Ostatecznie zatem następuje przekształcenie olejów roślinnych do frakcji izo-parafinowej, która może być stosowana jako dodatek do paliw lotniczych JET A-1 spełniających wymagania ASTM D-7566.

Korzystnie, gdy jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się nieprzetworzony olej roślinny. Pod pojęciem nieprzetworzonego oleju roślinnego należy rozumieć olej, który nie jest olejem poużytkowym, ani też nie był poddawany rafinacji, bądź innej obróbce, w wyniku której następuje zmiana udziału kwasów tłuszczowych czy trójglicerydów.

Równie dobrze, gdy jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się rafinowany olej roślinny. Oleje roślinne zawierają naturalne estry kwasów tłuszczowych i glicerolu, które ulegają w pierwszym etapie hydrodeoksygenacji w kierunku węglowodorów prostołańcuchowych. W procesie rafinacji następuje oczyszczenie oleju przez usunięcie cząstek stałych, oraz soli fosforu, chloru, azotu i siarki.

Korzystnie, gdy jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się posmażalniczy olej roślinny. Surowiec ten zawiera naturalne trójglicerydy i kwasy tłuszczowe, a oprócz tego również produkty częściowej lub całkowitej hydrolizy, tj. monoglicerydy, diglicerydy lub produkty częściowej lub całkowitej transestryfikacji alkoholami pierwszorzędowymi, tj. estry metylowe kwasów tłuszczowych, estry etylowe kwasów tłuszczowych. Obecność tych składników nie stanowi przeszkody do efektywnego wykorzystania surowca w procesie hydrokonwersji według wskazanej procedury. Hydrodeoksygenacji podlegają w tym układzie zarówno estry kwasów tłuszczowych jak i kwasy tłuszczowe.

Lepiej, gdy jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się oczyszczony od cząstek stałych olej posmażalniczy.

Skład surowcowy, obok zastosowanych warunków przetwórstwa determinuje skład frakcji produktu, z dominującą frakcją paliwa lotniczego. Surowiec jak i stosowana procedura hydroodtlania implikują możliwość wykorzystania półproduktu w kolejnym etapie hydroizomeryzacji bez konieczności oczyszczania ze związków azotu czy siarki. Poza wodą i gazową frakcją węglowodorów niskowrzących w pierwszym etapie nie powstają inne odpady. W drugim etapie, lżejsza frakcja węglowodorowa, stosowana jako paliwo do benzyn, powstaje tylko w niewielkiej ilości.

Stosowany surowiec, procedura oraz użyte katalizatory sprawiają, że procesy hydrokonwersji mogą być prowadzone z wyższą selektywnością oraz wydajnością niż znane ze stanu techniki. Sposób według wynalazku pozwala realizować hydrodeoksygenację z bardzo wysoką, ponad 90% selektywnością i równie wysokim poziomem konwersji, natomiast selektywność hydroizomeryzacji w kierunku izo-parafin przekracza 85%, a uzyskana z dużą wydajnością frakcja paliwa lotniczego może być bezpośrednio stosowana jako dodatek do paliw lotniczych klasyfikowanych jako JET A-1.

Sposób według wynalazku zilustrowano w poniższych przykładach.

#### Przykład 1

Prowadzi się proces dwuetapowej hydroprzemiany trójglicerydów oleju rzepakowego w układzie szeregowo połączonych dwóch trójfazowych reaktorów przepływowych. W pierwszym prowadzony jest proces hydrodeoksygenacji, z kolei w drugim hydroizomeryzacja.

Do trójfazowego reaktora przepływowego, o pojemności 200 ml i o wymiarach rury 24x450 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora niklowego o symbolu Nisat 300 RS firmy Clariant, przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, dozuje się olej rzepakowy. Tuż przed reaktorem olej łączy się ze strumieniem wodoru i mieszaniną reagentów podaje się w stosunku wódór:olej równym 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> od góry reaktora. Hydrodeoksygenację prowadzi się przez 200 godzin w sposób ciągły bez widocznego spadku aktywności katalitycznej, w temperaturze 300°C, przy ciśnieniu wodoru 10 MPa i przy WHSV = 0,3 h<sup>-1</sup>. Po przejściu przez złożę stacjonarne reaktora od dołu reaktora odbiera się półprodukty i kieruje je do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe półprodukty od półproduktów ciekłych, które stanowi mieszanina węglowodorów prostołańcuchowych o długości łańcucha C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>. Z półproduktu wydziela się wodę. Uzyskuje się selektywność przemiany składników zawierających reszty kwasowe w kierunku n-alkanów na poziomie 93,5% przy konwersji na poziomie 99,9%.

W następnej, kolejności, ciekły półprodukt dozuje się przy pomocy pompy wysokociśnieniowej do drugiego przepływowego reaktora trójfazowego, o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora Pt/SAPO-11-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego nośnik składa się z tlenowodorotlenku glinu i zeofitu SAPO-11 o strukturze AEL, a został wytworzony przy udziale polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da jako adiuwanta, i jest dotowany Pt w ilości 1%. Tuż przed reaktorem mieszaninę prostołańcuchowych węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Substraty te podaje się od góry reaktora. Izomeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez 220 h, przy temperaturze złoża 300°C, przy stosunku objętościowym wodór : n-alkany = 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, przy ciśnieniu 5 MPa oraz przepływie WSVH=0,6 h<sup>-1</sup>. Mieszaninę poreakcyjną odbiera się od dołu reaktora i kieruje ją do układu separatorów, gdzie oddziela się resztkowy wodór od frakcji węglowodorowej bogatej w izo-parafiny. Selektywność przemiany w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> wynosi 92%, przy konwersji 70%. Po prowadzonej destylacji odzyskuje się 90% mieszaniny w zakresie wrzenia 150–300°C, a uzyskany produkt ma temperaturę krzepnięcia -47°C i temperaturę zapłonu 52°C.

#### Przykład 2

Prowadzi się proces dwuetapowej hydroprzemiany trójglicerydów rafinowanego oleju rzepakowego w układzie szeregowo połączonych dwóch trójfazowych reaktorów przepływowych. W pierwszym prowadzony jest proces hydrodeoksygenacji, z kolei w drugim hydroizomeryzacja.

Do trójfazowego reaktora przepływowego, o pojemności 200 ml i o wymiarach rury 24x450 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora niklowego o nazwie handlowej NiSAT 310 RS firmy Clariant, przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, dozuje się od góry rafinowany olej rzepakowy. Tuż przed reaktorem olej łączy się ze strumieniem wodoru i mieszaninę reagentów podaje się w stosunku wodór:olej 1000:1. Proces hydrodeoksygenacji prowadzi się w trybie ciągłym przez 250 godzin w temperaturze 350°C, przy ciśnieniu wodoru 10 MPa i przy WSHV=0,3 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Po przejściu przez złożo stacjonarne reaktora od dołu reaktora odbiera się półprodukty i kieruje je do, układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe półprodukty od półproduktów ciekłych, które stanowi mieszanina węglowodorów prostołańcuchowych o długości łańcucha C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>. Z produktu wydziela się wodę. Uzyskuje się selektywność przemiany składników zawierających reszty kwasowe w kierunku n-alkanów 99,5% przy konwersji 99,9%.

W następnej kolejności, ciekły półprodukt dozuje się przy pomocy pompy wysokociśnieniowej do drugiego przepływowego reaktora trójfazowego, o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora Pt/SAPO-11-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego nośnik składa się z tlenowodorotlenku glinu i zeolitu SAPO-11 o strukturze AEL, a został wytworzony przy udziale polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da jako adiuwanta i jest dotowany Pt w ilości 0,5%. Tuż przed reaktorem mieszaninę prostołańcuchowych węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Uzyskaną mieszaninę podaje się od góry reaktora. Izomeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez 220 godzin, w temperaturze 320°C, przy stosunku objętościowym wodór : n-alkany = 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, przy ciśnieniu 5 MPa i WSHV = 0,3 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Mieszaninę poreakcyjną odbiera się od dołu reaktora i kieruje ją do układu separatorów, gdzie oddziela się resztkowy wodór od frakcji węglowodorowej bogatej w izo-parafiny. Uzyskuje się selektywność przemiany węglowodorów nierozgałęzionych w kierunku rozgałęzionych węglowodorów 88% przy konwersji n-parafin na poziomie 85%, a produkt ma temperaturę krzepnięcia -49°C.

Po destylacji ciekłej frakcji odzyskuje się 88% mieszaniny w zakresie temperatury wrzenia 150–300°C, a uzyskany produkt ma temperaturę krzepnięcia -47°C.

#### Przykład 3

Prowadzi się proces dwuetapowej hydroprzemiany trójglicerydów oleju palmowego w układzie szeregowo połączonych dwóch trójfazowych reaktorów przepływowych. W pierwszym prowadzony jest proces hydrodeoksygenacji, z kolei w drugim hydroizomeryzacja.

Do trójfazowego reaktora przepływowego, o pojemności 200 ml i o wymiarach rury 24x450 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora niklowego o nazwie handlowej NiSAT 300 RS firmy Clariant, przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, dozuje się od góry olej palmowy. Tuż przed reaktorem olej łączy się ze strumieniem wodoru i mieszaninę reagentów podaje się w stosunku wodór : olej 1000:1. Proces hydrodeoksygenacji prowadzi się w trybie ciągłym przez 250 godzin, w temperaturze 300°C, przy ciśnieniu wodoru 6 MPa i przy WSHV = 0,3 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Po przejściu przez złożo stacjonarne reaktora od dołu reaktora odbiera się półprodukty i kieruje je do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe półprodukty od półproduktów

ciekłych, które stanowi mieszanina węglowodorów prostłańcuchowych o długości łańcucha C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>. Z produktu wydziela się wodę.

Uzyskuje się selektywność przemiany składników oleju palmowego zawierających reszty kwasowe w kierunku n-alkanów 90,5 % przy 91,9% konwersji.

W następnej kolejności, ciekły półprodukt dozuje się przy pomocy pompy wysokociśnieniowej do drugiego przepływowego, reaktora trójfazowego, o pojemności 30 ml i o wymiarach, rury 207 x 16,5 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora Pt/SAPO-11-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego nośnik składa się z tlenowodorotlenku glinu i zeolitu SAPO-11 o strukturze AEL, a został wytworzony przy udziale polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da jako adiuwanta i jest dotowany Pt w ilości 0,2%. Tuż przed reaktorem mieszaninę prostłańcuchowych węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Uzyskaną mieszaninę podaje się od góry reaktora. Izomeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez 220 godzin w sposób ciągły, w temperaturze 320°C, przy stosunku objętościowym wodór : n-alkany = 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, ciśnieniu 2 MPa oraz WHSV = 0,6 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Mieszaninę poreakcyjną odbiera się od dołu reaktora i kieruje ją do układu separatorów, gdzie oddziela się resztkowy wodór od frakcji węglowodorowej bogatej w izo-parafiny. Uzyskuje się selektywność przemiany węglowodorów nierozgałęzionych w kierunku rozgałęzionych węglowodorów 85% przy konwersji 75%. Po kolejno prowadzonej destylacji odzyskuje się 80% mieszaniny w zakresie wrzenia 150–300°C, a uzyskany produkt ma temperaturę krzepnięcia -47°C.

#### Przykład 4

Prowadzi się proces dwuetapowej hydroprzemiany oczyszczonego z cząstek stałych zużytego oleju posmażalniczego w układzie szeregowo połączonych dwóch trójfazowych reaktorów przepływowych. W pierwszym prowadzony jest proces hydrodeoksygenacji, z kolei w drugim hydroizomeryzacja.

Do trójfazowego reaktora przepływowego, o pojemności 200 ml i o wymiarach rury 24 x 450 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora niklowego o nazwie handlowej NiSAT 300 RS firmy Clariant, przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, dozuje się od góry oczyszczony, zużyty olej posmażalniczy. Tuż przed reaktorem olej łączy się ze strumieniem wodoru i mieszaninę reagentów podaje się w stosunku wodór:olej 1000:1. Proces hydrodeoksygenacji prowadzi się w trybie ciągłym przez 250 godzin w temperaturze 350°C, przy ciśnieniu wodoru 10 MPa i przy WHSV = 0,7 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Po przejściu przez złożę stacjonarne reaktora od dołu reaktora odbiera się półprodukty i kieruje je do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe półprodukty od półproduktów ciekłych, które stanowi mieszanina węglowodorów prostłańcuchowych o długości łańcucha C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>. Z półproduktu wydziela się wodę. Uzyskuje się selektywność przemiany składników zawierających reszty kwasowe w kierunku n-alkanów 99,0% przy 93,9% konwersji. W następnej kolejności, ciekły półprodukt dozuje się przy pomocy pompy wysokociśnieniowej do drugiego przepływowego reaktora trójfazowego, o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora Pt/SA PO-11-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego nośnik składa się z tlenowodorotlenku glinu i zeolitu SAPO-11 o strukturze AEL, a został wytworzony przy udziale polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da jako adiuwanta i jest dotowany Pt w ilości 2%. Tuż przed reaktorem mieszaninę prostłańcuchowych węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Uzyskaną mieszaninę podaje się od góry reaktora. Izomeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez 220 godzin, w temperaturze 350°C, przy stosunku objętościowym wodór:n-alkany = 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, przy ciśnieniu 5 MPa, WHSV= 0,6 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdzono spadku aktywności katalitycznej. Mieszaninę poreakcyjną odbiera się od dołu reaktora i kieruje ją do układu separatorów, gdzie oddziela się resztkowy wodór od frakcji węglowodorowej bogatej w izo-parafiny. Uzyskuje się selektywność przemiany węglowodorów nierozgałęzionych w kierunku rozgałęzionych węglowodorów 85% przy konwersji na poziomie 90%. Następnie, po destylacji odzyskuje się 75% mieszaniny w zakresie wrzenia 150–300°C, a uzyskany produkt ma temperaturę krzepnięcia -47°C.

#### Przykład 5

Prowadzi się proces dwuetapowej hydroprzemiany kwasu oleinowego w układzie szeregowo połączonych dwóch trójfazowych reaktorów przepływowych. W pierwszym prowadzony jest proces hydrodeoksygenacji, z kolei w drugim hydroizomeryzacja.

Do trójfazowego reaktora przepływowego, o pojemności 200 ml i o wymiarach rury 24 x 450 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora niklowego o nazwie handlowej NiSAT 300 RS firmy Clariant, przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, dozuje się od góry wstępnie podgrzany kwas oleinowy. Tuż przed reaktorem olej łączy się ze strumieniem wodoru i mieszaninę reagentów podaje się w stosunku

wodór:olej 1000:1. Proces hydrodeoksygenacji prowadzi się w trybie ciągłym przez 250 godzin w temperaturze 350°C, przy ciśnieniu wodoru 10 MPa i przy WHSV = 0,7 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Po przejściu przez złożę stacjonarne reaktora od dołu reaktora odbiera się półprodukty i kieruje je do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe półprodukty od półproduktów ciekłych, które stanowi mieszanina węglowodorów prostołańcuchowych o długości łańcucha C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>. Z półproduktu wydzielana jest woda. Uzyskuje się selektywność przemiany składników zawierających reszty kwasowe w kierunku n-alkanów 94,0% przy 91,5% konwersji. W następnej kolejności, ciekły półprodukt dozuje się przy pomocy pompy wysokociśnieniowej do drugiego przepływowego reaktora trójfazowego, o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm, wypełnionego stałym złożem katalizatora Pt/SAPO-11-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego nośnik składa się z tlenowodorotlenku glinu i zeolitu SAPO-11 o strukturze AEL, a został wytworzony przy udziale polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4500 Da jako adiuwanta i jest dotowany Pt w ilości 0,5%. Tuż przed reaktorem mieszaninę prostołańcuchowych węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Uzyskaną mieszaninę podaje się od góry reaktora. Izomeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez 220 godzin, w temperaturze 350°C, przy stosunku objętościowym wodór:n-alkany = 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>; przy ciśnieniu 5 MPa, WHSV = 0,6 h<sup>-1</sup>. W trakcie trwania testu nie stwierdza się spadku aktywności katalitycznej. Mieszaninę poreakcyjną odbiera się od dołu reaktora i kieruje ją do układu separatorów, gdzie oddziela się resztkowy wodór od frakcji węglowodorowej bogatej w izo-parafiny. Uzyskuje się selektywność przemiany węglowodorów nierozgałęzionych w kierunku rozgałęzionych węglowodorów 89% przy konwersji na poziomie 88%. Następnie, po destylacji odzyskuje się 75% mieszaniny w zakresie temperatury wrzenia 150–300°C, a uzyskany produkt ma temperaturę krzepnięcia -48°C.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biokomponentu paliw płynnych w procesie obejmującym dwa etapy:
  - chemiczną konwersję reszt kwasów tłuszczowych zawartych w olejach pochodzenia roślinnego do węglowodorów prostołańcuchowych poprzez hydroodtlenienie z udziałem stacjonarnego katalizatora w obecności wodoru,a następnie:
  - przekształcenie węglowodorów prostołańcuchowych do węglowodorów rozgałęzionych w procesie hydroizomeryzacji z udziałem stacjonarnego katalizatora oraz wodoru;a obydwa etapy są prowadzone w układzie szeregowym dwóch reaktorów przepływowych ze zraszanym stałym złożem katalitycznym, z których każdy jest wyposażony w regulator przepływu gazu, regulator przepływu cieczy, pomiar temperatury na złożu katalitycznym oraz układ separacji produktów ciekłych od gazowych, który posiada możliwość międzystopniowego oddzielenia wody, **znamienny tym**, że najpierw przy pomocy pompy wysokociśnieniowej dozuje się ciekły strumień oleju pochodzenia roślinnego, który to strumień, przed pierwszym reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru tak, że stosunek wodór:olej pochodzenia roślinnego wynosi od 50:1 do 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, po czym podaje się od góry reaktora, przepuszcza przez stacjonarne złożę niklowego katalizatora prowadząc hydroodtlenianie w temperaturze z zakresu 250–350°C, pod ciśnieniem wodoru 5–10 MPa i WHSV z zakresu 0,25–2 h<sup>-1</sup>, zaś otrzymane półprodukty odbiera się od dołu reaktora i kieruje do układu separatorów, gdzie oddziela się półprodukty gazowe od półproduktów ciekłych, które stanowi frakcja węglowodorów prostołańcuchowych o długości łańcucha węglowego C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>, z której wydziela się wodę po czym, w drugim etapie prowadzi się hydroizomeryzację prostołańcuchowych węglowodorów w kierunku rozgałęzionych węglowodorów, w ten sposób, że do drugiego reaktora dozuje się ciekły strumień bezwodnej frakcji n-parafin C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>, który przed drugim reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru tak, że stosunek wodór:strumień bezwodnej frakcji n-parafin C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> wynosi od 50:1 do 1000:1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, po czym przepuszcza się przez stacjonarne złożę katalizatora, w którym fazę aktywną stanowi platyna umiejscowiona w ilości 0,1–2% na uformowanym wcześniej nośniku, składającym się z tlenowodorotlenku glinu i zeolitu o strukturze AEL, przy czym w trakcie wytwarzania nośnika jest stosowany dodatek adiuwanta, w postaci polioliu polieterowych, a hydroizomeryzację prowadzi się w temperaturze z zakresu 240–340°C, pod ciśnieniem wodoru 1–5 MPa, a WHSV wynosi 0,2–2 h<sup>-1</sup>, po czym uzyskany produkt poddaje

- się destylacji, oddziela składniki o temperaturze wrzenia poniżej 150°C i uzyskuje się frakcję o wysokiej zawartości izoalkanów, wrzącą w zakresie temperatur 150–300°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się nieprzetworzony olej roślinny.
  3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się rafinowany olej roślinny.
  4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się posmażalniczy olej roślinny.
  5. Sposób według zastrz. 4 **znamienny tym**, że jako olej pochodzenia roślinnego stosuje się posmażalniczy olej roślinny oczyszczony z cząstek stałych.