

Sposób wytwarzania biokomponentu oleju napędowego oraz paliwo do silników
wysokoprężnych zawierające ten biokomponent

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biokomponentu oleju napędowego o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, jak temperatura mętnienia i temperatura krzepnięcia, z olejów tłuszczowych pochodzenia naturalnego oraz paliwo do silników wysokoprężnych biokomponent ten zawierające.

Stosowanie biokomponentów pochodzenia biologicznego do wytwarzania produktów rafineryjnych jest związane z dążeniem do ograniczenia emisji ditlenku węgla do atmosfery, któremu przypisuje się istotny wpływ na powstawanie efektu cieplarnianego.

Podstawową drogą wykorzystania tłuszczów pochodzenia biologicznego jako surowców do produkcji frakcji oleju napędowego jest wytwarzanie FAME (estrów metylowych kwasów tłuszczowych) lub FAEE (estrów etylowych kwasów tłuszczowych). Dzięki takiemu wykorzystaniu olejów pochodzenia roślinnego uzyskuje się efekt ekologiczny polegający na obniżeniu zawartości ditlenku węgla w atmosferze.

Jednak wiadomo powszechnie, że mankamentem związanym z wytwarzaniem estrów FAME lub FAEE jest powstająca w procesie estryfikacji gliceryna, która nie znajduje odpowiednio dużego zastosowania w stosunku do podaży, jak również ich odmienne właściwości w stosunku do tradycyjnego oleju napędowego, co skutkuje koniecznością stosowania specjalnych dodatków do paliwa. W związku z tym poszukuje się innych, efektywniejszych procesów wykorzystania olejów i tłuszczów biologicznych do produkcji paliw.

Literatura fachowa oraz patentowa zawiera szereg informacji o rozwiązaniach dotyczących wykorzystania naturalnych tłuszczów, olejów lub pokrewnych materiałów w celu uzyskania z nich paliw lub innych produktów dla przemysłu chemicznego.

Kraking katalityczny olejów i tłuszczów w celu uzyskania produktów ciekłych, polegający między innymi na dekarboksylacji kwasów tłuszczowych, po

raz pierwszy przedstawiono w opisie patentowym US 1960951. Zgodnie z tym rozwiązaniem, proces prowadzi się pod ciśnieniem, z węglem aktywnym jako katalizatorem.

W opisie patentowym DE 19620378 zaproponowano konwersję tłuszczów odpadowych w trój etapowym sposobie, którego etapy obejmują prowadzenie procesu w każdorazowo wzrastającej temperaturze i z różnymi katalizatorami. W pierwszym etapie tłuszcz poddawany jest dekarboksylacji i/lub uwalniany od związków heterocyklicznych w obecności modyfikowanego tlenku glinu i zeolitów w temperaturze 320 - 400°C, w drugim etapie prowadzi się dehydratację i izomeryzację w temperaturze 340 - 450°C w obecności glinokrzemianów lub zeolitów amorficznych w promieniowaniu rentgenowskim. Trzeci etap służy izomeryzacji i reformingowi i prowadzi się go w temperaturze 380 - 550°C w obecności aluminium modyfikowanego metalem przejściowym lub innym takim katalizatorem.

W pracy autorstwa Prasad Y.S., Bakhshi N.N., Mathews J.F., Eager R.L.: „Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical feedstocks”.; *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 278-284, 285-292, opisano stosowanie zeolitów ZSM-5 do dekompozycji triglicerydów oleju rzepakowego w celu uzyskania węglowodorów.

Obszerny przegląd procesów krakingu triglicerydów naturalnych z wykorzystaniem katalizatorów zeolitycznych zawiera praca autorstwa Buzetzki E., Švaňova K., Cvengroš J.: „Zeolite catalysts in cracking of natural triacylglycerols”.; 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21-22, 2009. Autorzy stwierdzają, że najczęściej stosowany w procesach pirolizy naturalnych triglicerydów jest HZSM-5. Jego właściwości sprzyjają uzyskiwaniu frakcji węglowodorowych zawierających wysokooktanowe związki aromatyczne. Mezoporowate sита molekularne z rodziny MCM działają natomiast w kierunku uzyskiwania węglowodorów o strukturze linearnej. Podobnie jest w przypadku stosowania aktywnego tlenku glinu, a także węgla sodu. Uzyskiwane węglowodory mogą być przydatne jako komponenty oleju napędowego, podczas gdy frakcje aromatyczne (uzyskiwane głównie za pomocą ZSM-5) jako komponenty benzyn. Przedstawiono także wyniki stosowania w badaniach zeolitów naturalnych jak np. klinoptilolit, fojazyt, heulandyt, analcym.

W opisach patentowych EP 1489157 B1 i EP 1724325 A1 oraz w pracy autorstwa Camara H., Dresen B., Fastabend A., Heil V., Juricev-Spiric M., Kraft A., Krzanowski M., Meller K., Menne A., Unger C.A., Urban W.: Hydrogen-Free Generation of Oxygen-Free Fuels from Bio-Based Oils and Fats.; 8th International Colloquium Fuels Conventional and Future Energy for Automobiles, Esslingen, Niemcy, 19-20 January 2011, TAE Proceedings 2011, s. 163 opisano proces technologiczny (o nazwie handlowej „Greasoline”) dotyczący konwersji surowców i odpadów zawierających tłuszcze lub oleje naturalne w mieszaniny o dużym udziale węglowodorów, nadające się do wykorzystania jako paliwa lub materiały pędne. Proces polega na pirolizie materiału pochodzenia naturalnego i kontaktowaniu go w postaci gazowej, w atmosferze beztlenowej, pod ciśnieniem 0,2 - 2 bar, w temperaturze 150 - 850°C ze stałym złożem węgla aktywnego jako materiału katalitycznego, a następnie prowadzeniu dalszej katalitycznej obróbki, w której węglowodory nienasycone ze strumienia gazowego poddaje się uwodornieniu w obecności katalizatora uwodarniania, znajdującego się w stałym złożu. W procesie tym surowcem wyjściowym jest materiał naturalny zawierający triglicerydowe tłuszcze i/lub triglicerydowe oleje i/lub kwasy tłuszczowe. Uzyskuje się trwałe gazy palne i węglowodory zdolne do kondensacji, w tym frakcję ciekłą złożoną z alkanów C₁₅ ÷ C₁₇ (w wyniku dekarboksylacji kwasów tłuszczowych triglicerydów) oraz frakcje o zakresie wrzenia nafty i benzyny. W produktach ciekłych nie stwierdzono benzenu.

Z opisów patentowych US 4992605 oraz CA 1313200 znany jest sposób uzyskiwania komponentu polepszającego zapłon oleju napędowego przy wykorzystaniu procesu hydrokonwersji (hydroodtlenianie, dekarboksylacja) olejów roślinnych takich jak olej rzepakowy, olej sojowy, olej słonecznikowy, olej palmowy, oliwa z oliwek, olej lniany, olej konopny, olej gorczyczny, olej arachidowy, olej rącznikowy (rycynowy), olej kokosowy, olej talowy (smolej), tran pozyskiwany z ryb lub ssaków, smalec, tłuszcz zawarty w mleku zwierzęcym, olej pochodzący z recyklingu olejów jadalnych z przemysłu spożywczego, a także tłuszcze zawarte w roślinach transgenicznych lub wytworzone z drewna oraz niektóre kwasy tłuszczowe. Proces przebiega w temperaturze 350 – 450 °C, przy ciśnieniu w zakresie 4,8 – 15,2 MPa, prędkości objętościowej (LHSV) 0,5 – 5,0 h⁻¹ wobec handlowo dostępnych katalizatorów hydrorafinacji. W efekcie tego procesu

powstaje frakcja oleju napędowego zawierająca głównie *n*-parafiny $C_{15} - C_{18}$. Wynalazek obejmuje także kompozycje paliwowe zawierające *n*-parafiny o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 12 do 24 uzyskane w wyniku dekompozycji i uwodorniania olejów pochodzenia roślinnego lub tłuszczów, albo analogiczne kompozycje zawierające *izo*-parafiny będące wynikiem procesu izomeryzacji *n*-parafin.

Znany jest również z opisów patentowych US 5705722 oraz CA 2149685 sposób uzyskiwania komponentu podwyższającego liczbę cetanową oleju napędowego, poprzez zastosowanie procesu hydroodtleniania (HDO - *hydrodeoxygenation*) biomasy składającej się z: (a) łożu zawierającego mniej niż 0,5% (*m/m*) popiołu, mniej niż 25 % (*m/m*) składników nie ulegających zmydlaniu (*unsaponifiables*), do 50 % (*m/m*) kwasów di-terpenowych i 30 do 60 % (*m/m*) nienasyconych kwasów tłuszczowych, (b) oleju drzewnego (z procesu termicznego rozkładu drewna), (c) tłuszczów zwierzęcych, (d) mieszanek wspomnianego łożu oraz olejów roślinnych. Proces HDO prowadzony jest z użyciem gazowego wodoru, w ciśnieniach procesowych 4 – 15 MPa, w temperaturze 370 – 450 °C, przy prędkości objętościowej 0,5 – 5 h⁻¹, wobec katalizatorów hydrowerfacyjnych. Uzyskiwany w wyniku hydrowerfacji komponent parafinowy, destylujący w zakresie od 200 do 350 °C charakteryzuje się liczbą cetanową powyżej 90.

Znany jest również z opisu EP 1396531 sposób produkcji komponentów węglowodorowych biologicznego pochodzenia. Surowce biologiczne (olej sojowy, palmowy, tłuszcze zwierzęce, itp.), poddawane są hydrowerfacji w przynajmniej dwustopniowej procedurze, składającej się z procesu HDO, a następnie procesu izomeryzacji. Sposób prowadzony jest przy ciśnieniu w zakresie 2 – 15 MPa, oraz przy temperaturze 200 – 500 °C. W opisie ujawniono możliwość zastosowania w realizacji sposobu mieszaniny składającej się z węglowodorów oraz wskazanych surowców pochodzenia biologicznego. Oprócz sposobu prowadzenia procesu i paliwa z udziałem wytworzonych komponentów, ujawniono również składy katalizatorów zarówno w odniesieniu do stopnia pierwszego – uwodornienia jak i drugiego stopnia – izomeryzacji wspomnianego procesu. W przypadku stopnia pierwszego (HDO) wskazano katalizatory Ni, Pd, Pt, NiMo lub CoMo na nośnikach z tlenku glinu lub krzemionki. W przypadku stopnia drugiego (izomeryzacji)

wskazano katalizatory zawierające sita molekularne, pierwiastki grupy VIII układu okresowego, tlenek glinu, krzemionkę oraz zeolity typu SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 a także feriryt, platynę, pallad, nikiel.

Ponadto z opisów WO 2007027955, EP 1398364, US 2004055209, CN 1688673 znane są oleje napędowe, w składzie których uwzględniono, oprócz komponentów pochodzenia petrochemicznego, również i komponenty węglowodorowe pochodzenia biologicznego oraz komponenty zawierające tlen.

Wykorzystanie reakcji dekarboksylacji kwasów tłuszczowych w produkcji oleju napędowego przedstawiono w opisie CN 1687316, który dotyczy wytwarzania oleju napędowego poprzez dekarboksylację kwasów organicznych zawartych w kalafonii. Także opis patentowy CA 1219579 dotyczy dekarboksylacji kwasów organicznych zawartych w kalafonii.

W wymienionych powyżej opiach patentowych zwraca się uwagę na niedostateczne właściwości niskotemperaturowe (temperatura mętnienia, temperatura krzepnięcia) parafinowych biokomponentów oleju napędowego, uzyskiwanych w wyniku hydrokonwersji olejów tłuszczowych. Dlatego też stosowane są rozwiązania obejmujące (jako drugi stopień) hydroizomeryzację uzyskanych w wyniku hydrokonwersji frakcji parafinowych w celu konwersji *n*-parafin do *izo*-parafin. Tego typu rozwiązania przedstawiono między innymi w opisach US 4992605 oraz CA 1313200.

Znane są także rozwiązania polegające na równoczesnym prowadzeniu (w jednym reaktorze) hydrokonwersji oraz izomeryzacji frakcji parafinowych. Informacje na temat wspomnianych procesów służących izomeryzacji parafin uzyskanych w wyniku hydrokonwersji olejów tłuszczowych są szeroko omawiane w opisach WO 2010077476, CA 2705066, WO 2010053896, WO 2010039693, CN 101679876, WO 2009151692, US 2009287029, US 2009077868, US 2009077865, US 2008302001, US 2009047721, US 2008073250 i US 6723889.

Ponadto z literatury fachowej Egeberg R., Michaelsen N., Skyum L., Zeuthen P.; *Hydrotreating in the production of green diesel*, Petroleum Technology Quarterly, Q2, 2010, znane są rozwiązania polegające na selektywnym hydroodparafinowaniu biokomponentu *n*-parafinowego.

Wszystkie wymienione powyżej rozwiązania charakteryzuje to, iż procesy izomeryzacji czy też hydroodparafinowania stosowane są wobec *n*-parafin uzyskanych wcześniej w toku hydrokonwersji. W przypadku procesów jednostopniowych jest mowa o izomeryzacji *n*-parafin w tym samym reaktorze, na dodatkowym złożu katalitycznym.

Okazało się nieoczekiwanie, że wskazane powyżej niedogodności związane z niedostatecznymi właściwościami niskotemperaturowymi (temperatura mętnienia, temperatura krzepnięcia) parafinowych biokomponentów oleju napędowego, uzyskiwanych w wyniku hydrokonwersji olejów tłuszczowych można wyeliminować bez konieczności stosowania w tym celu procesu (hydro)izomeryzacji lub odparafinowania, o ile przed przeprowadzeniem procesu hydrokonwersji, surowiec zawierający oleje tłuszczowe i/lub tłuszcze pochodzenia biologicznego podda się zeoformingowi.

Powszechnie wiadomo, że proces zeoformingu jest stosowany w rafineriach w odniesieniu do produktów ropopochodnych. Jest on wykorzystywany głównie do produkcji wysokoktanowych komponentów benzynowych. Jako wsad na zeoforming stosuje się najczęściej lekkie destylaty naftowe. Proces przebiega na katalizatorze zeolitowym, którego głównym składnikiem jest zeolit z rodziny ZSM-5.

Jak dotąd, nie natrafiono w literaturze fachowej i patentowej na doniesienia o stosowaniu zeoformingu wobec triglicerydów olejów roślinnych i/lub tłuszczów.

Surowcem wyjściowym, który zgodnie z wynalazkiem można poddać modyfikacji za pomocą zeoformingu, jest praktycznie każdy tłuszczowy olej naturalny i/lub tłuszcz zwierzęcy składający się głównie z triglicerydów kwasów tłuszczowych. Można stosować oleje i/lub tłuszcze pochodzące z roślin i/lub zwierząt i/lub ryb i/lub innych organizmów żywych, np. z alg, okrzemek, bakterii, a w szczególności olej rzepakowy, olej sojowy, olej słonecznikowy, olej palmowy, oliwa z oliwek, olej lniany, olej konopny, olej gorczyczny, olej arachidowy, olej z orzechów laskowych, olej z orzechów włoskich, olej sezamowy, olej z pestek winogron, olej z nasion maku, olej z awokado, olej z pestek moreli, olej z nasion dyni, olej z orzechów makadamia, olej kukurydziany, olej ryżowy, olej rącznikowy (rycynowy), olej kokosowy, olej z lnianki siewnej (camelina oil), olej talowy, tran pozyskiwany z ryb lub ssaków, smalec, łój, tłuszcz zawarty w mleku zwierzęcym,

olej pochodzący z recyklingu olejów jadalnych z przemysłu spożywczego, tłuszcz lub olej powstały w wyniku przeróbki drewna, tłuszcz zawarty w roślinach modyfikowanych genetycznie. Ponadto poszczególne oleje i/lub tłuszcze mogą być przed poddaniem ich zeoformingowi mieszane praktycznie w dowolnym stosunku.

W wyniku zeoformingu z wyżej wymienionych substancji uzyskuje się olej tłuszczowy i/lub tłuszcz modyfikowany, który następnie jest zgodnie z wynalazkiem poddawany hydrokonwersji w celu uzyskania parafin.

Badania potwierdziły, że modyfikacja zeoformingiem olejów tłuszczowych i/lub tłuszczów pochodzenia biologicznego (triglicerydy kwasów tłuszczowych) w celu poprawy właściwości niskotemperaturowych frakcji parafinowych, które z tych olejów i tłuszczów można uzyskać w wyniku ich dalszej przeróbki drogą hydrokonwersji, jest w pełni skuteczna.

Stwierdzono, iż przyczyn tego korzystnego zjawiska należałoby upatrywać w tym, że w wyniku zeoformingu w oleju i/lub tłuszczu pochodzenia biologicznego zachodzą głównie następujące procesy: częściowy rozkład triglicerydów do kwasów tłuszczowych i lekkich produktów gazowych oraz izomeryzacja i cyklizacja łańcuchów kwasów tłuszczowych.

Ponadto stwierdzono, że hydrokonwersja może być według wynalazku prowadzona w odniesieniu do samego surowca pochodzenia naturalnego (modyfikowany olej i/lub tłuszcz) lub też w odniesieniu do mieszaniny modyfikowanego oleju z produktami pochodzenia petrochemicznego (*co-processing*), najlepiej z frakcją naftową.

Sposób wytwarzania biokomponentu oleju napędowego o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, w którym surowiec pochodzenia naturalnego zawierający olej i/lub tłuszcz, przekształca się w procesie hydrokonwersji, charakteryzuje się tym, że wspomniany surowiec modyfikuje się w procesie zeoformingu, przed poddaniem go hydrokonwersji.

W pierwszym etapie sposobu, proces zeoformingu prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego jako, główny składnik wodorową formę zeolitu ZSM-5 (HZSM-5).

Zeoforming prowadzi się warunkach:

- temperatura: 150 – 460°C,

- ciśnienie: 0,1 – 3,0 MPa,

- objętościowe podawanie surowca względem katalizatora (LHSV): 0,5 – 5,0 h⁻¹.

W procesie zeoformingu ewentualnie podaje się wodór, praktycznie w dowolnym stosunku względem surowca, a najlepiej w stosunku 150 – 1000 Nm³/m³ surowca.

Możliwe jest również stosowanie do zeoformingu triglicerydów ze skutkiem podobnym, jak opisano powyżej, katalizatorów zeolitowych HZSM-5 dotowanych jonami metali, w szczególności jonami metali grup przejściowych układu okresowego.

Wiadomo, że w wyniku prowadzenia każdego procesu zeoformingu, katalizator procesu, składający się głównie z zeolitu ZSM-5, ulega stopniowemu zakoksovaniu. Typowo, stosuje się stopniowy wzrost temperatury procesu jako kompensację spadku aktywności katalizatora w wyniku jego zakoksovania.

W niniejszym wynalazku, po osiągnięciu temperatury 460°C nie jest zalecane dalsze prowadzenie zeoformingu.

Zakoksovany katalizator regeneruje się w znany sposób poprzez wypalenie koksu. Ze względu na konieczność cyklicznej regeneracji katalizatora korzystne jest, by instalacja zeoformingu składała się z co najmniej dwóch identycznych ciągów reaktorowych, które wykorzystuje się naprzemiennie.

W wyniku zeoformingu olejów tłuszczowych i/lub tłuszczów, proste łańcuchy kwasów tłuszczowych w triglicerydach, ulegają jak stwierdzono izomeryzacji, a także cyklizacji. Jednocześnie zachodzą słabe reakcje krakingu, przy czym powstają lekkie węglowodory, a także tlenki węgla i woda.

Ilość uzyskanych lekkich gazów w stosunku do masy wprowadzonego surowca (olej tłuszczowy i/lub tłuszcz), w zależności od warunków procesu, może osiągać do około 1 %. Zazwyczaj jest jednak zdecydowanie niższa niż 1 %.

Na podstawie analizy chromatograficznej stwierdzono, że gazy wylotowe zawierają m.in. metan, etan, propan, butan a także tlenki węgla, parę wodną, ślady etylenu i węglowodorów cięższych. Proporcje pomiędzy głównymi składnikami gazów wylotowych mogą się wahać w zależności od warunków procesu, zakoksovania katalizatora oraz ewentualnego podawania wodoru. Skład gazów wylotowych wskazuje, że podczas zeoformingu, obok reakcji izomeryzacji i cyklizacji łańcuchów kwasów tłuszczowych w triglicerydach naturalnych olejów tłuszczowych lub tłuszczów zachodzą reakcje krakingu przy czym zachodzą

również reakcje dehydrogenacji (etylen). Analiza chromatograficzna hydorafinatów wskazuje wyraźnie na zachodzenie reakcji izomeryzacji i cyklizacji łańcuchów kwasów tłuszczowych w triglicerydach, przy czym tworzą się łańcuchy rozgałęzione oraz związki aromatyczne. Taki stan rzeczy znajduje swoje odzwierciedlenie we właściwościach niskotemperaturowych hydorafinatów uzyskanych w wyniku hydrokonwersji modyfikowanego surowca naturalnego.

W drugim etapie sposobu, zmodyfikowany w procesie zeoformingu surowiec poddaje się hydrokonwersji do parafin w obecności katalizatora hydorafinacji, najlepiej NiMo lub CoMo, przy ciśnieniu 2,0 – 9,0 MPa i prędkości objętościowej LHSV = 0,5 – 5,0 h⁻¹, oraz przy podawaniu do surowca gazu wodorowego, przy czym hydrokonwersji poddaje się sam produkt zeoformingu z dodatkiem siarki w ilości korzystnie 500 mg/kg, i wprowadzanej za pomocą organicznego związku siarki, zwłaszcza DMDS – w celu ochrony katalizatora przed dezaktywacją, stosując temperaturę 300 – 450°C oraz podawanie gazu wodorowego 300 – 1000 Nm³/m³ surowca, otrzymując w efekcie efekcie frakcję oleju napędowego zawierającą głównie parafiny C₁₅ – C₁₈, lub hydrokonwersji poddaje się produkt zeoformingu w mieszaninie z frakcją węglowodorową, najlepiej frakcją oleju napędowego lub frakcją naftową, uzyskiwaną z przeróbki ropy naftowej, w której to mieszaninie zawartość modyfikowanego oleju tłuszczowego i/lub tłuszczu wynosi do 50 % (V/V), a korzystnie nie więcej niż 30 % (V/V), stosując temperaturę 300 – 380°C oraz podawaniu gazu wodorowego 150 – 1000 Nm³/m³ surowca, otrzymując w efekcie efekcie frakcję oleju napędowego zawierającą głównie parafiny C₁₅ – C₁₈ w mieszaninie z frakcją węglowodorową przy równoczesnym hydroodsiarczeniu, hydroodazotowaniu, hydroodtlenieniu oraz ewentualnym uwodornieniu związków zawartych we frakcji węglowodorowej. Jak stwierdzono, związki typu aromatycznego ulegają w procesie hydrokonwersji uwodornieniu do parafino – naftenów.

Ponadto opcjonalnie, powyżej opisaną metodą może być prowadzona hydrokonwersja mieszanin zawierających oleje tłuszczowe i/lub tłuszcze nie poddane modyfikacji drogą zeoformingu i poddane zeoformingowi, w dowolnym stosunku.

Uzyskane hydorafinaty olejów i/lub tłuszczów modyfikowanych w procesie zeoformingu (pod warunkiem że nie są stosowane mieszaniny z olejami i/lub

tłuszczami niemodyfikowanymi), cechują się temperaturami mętnienia niższymi niż analogiczne hydrorafinaty uzyskane w tych samych warunkach procesowych z tych samych olejów i/lub tłuszczów wyjściowych nie poddanych uprzednio zeoformingowi.

Obniżenie temperatury mętnienia hydrorafinatu uzależnione jest od stopnia modyfikacji oleju i/lub tłuszczu naturalnego w procesie zeoformingu. Stwierdzono, że temperatury mętnienia gotowych hydrorafinatów ulegają obniżeniu wraz ze wzrostem temperatury procesu zeoformingu surowca, czyli wraz z głębszą modyfikacją struktury triglicerydów (kwasów tłuszczowych). Podobny efekt jest obserwowany w przypadku zwiększania czasu kontaktu surowca z katalizatorem zeoformingu (zmniejszenie LHSV) dla tych samych warunków ciśnienia i temperatury.

Różnice temperatur mętnienia hydrorafinatów uzyskanych ze modyfikowanych poprzez zeoforming olejów i/lub tłuszczów naturalnych i hydrorafinatów uzyskanych z nie modyfikowanych (hydrorafinat referencyjny) poprzez zeoforming tych samych olejów i/lub tłuszczów naturalnych mogą wynosić do kilkunastu stopni Celsjusza.

Możliwe jest też uzyskiwanie hydrorafinatów charakteryzujących się jeszcze większymi różnicami tego parametru w stosunku do hydrorafinatu referencyjnego, poprzez stosowanie ostrych warunków zeoformingu w celu bardzo głębokiej modyfikacji triglicerydów. Jednak w tym przypadku należy się liczyć ze stosunkowo dużymi stratami wynikającymi ze zwiększenia ilości gazów lekkich.

Wynalazek w pełni rozwiązuje postawione powyżej zagadnienia techniczne. Założony dla wynalazku efekt ekologiczny uzyskuje się przy zastosowaniu oleju pochodzenia biologicznego jako składnika, który jest poddawany zeoformingowi a następnie hydrokonwersji, przy czym hydrokonwersja oleju tłuszczowego może być prowadzona w odniesieniu do samego oleju tłuszczowego poddanego zeoformingowi lub w mieszaninie z frakcją węglowodorową, np. średnim destylatem z DRW (tzw. co-processing).

Wynalazek pozwala na zastosowanie zeoformingu w odniesieniu do olejów naturalnych (tłuszczowych) w celu modyfikacji struktury triglicerydów. Modyfikacja ta polega głównie na katalitycznym rozkładzie części triglicerydów zawartych w oleju naturalnym i/lub tłuszczu, przy czym zachodzi również częściowa

izomeryzacja i cyklizacja łańcuchów kwasów tłuszczowych, w procesie zeoformingu.

Tak modyfikowane oleje tłuszczowe są następnie stosowane jako surowiec do uzyskiwania parafin w procesach hydrokonwersji, dając w jej wyniku parafinowy biokomponent oleju napędowego (tzw. biokomponent II generacji).

Paliwo do silników wysokoprężnych zawierające biokomponent o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, uzyskany przez hydrokonwersję surowca pochodzenia naturalnego zawierającego olej tłuszczowy i/lub tłuszcz, zgodnie z wynalazkiem zawiera przynajmniej:

parafinowy komponent (A) w ilości 0,1 – 99,9 % (V/V), uzyskany na drodze takiej modyfikacji surowca pochodzenia naturalnego zawierającego olej tłuszczowy i/lub tłuszcz przez zeoforming i hydrokonwersję, w której przed hydrokonwersją surowiec pochodzenia naturalnego modyfikuje się w procesie zeoformingu w obecności katalizatora, zawierającego wodorową formę zeolitu ZSM-5, w temperaturze 150 – 460°C i ciśnieniu 0,1 – 3,0 MPa, przy objętościowym podawaniu surowca względem katalizatora (LHSV) 0,5 – 5,0 h⁻¹ oraz przy ewentualnym podawaniu wodoru w ilości 150 – 1000 Nm³/m³ surowca, zaś zmodyfikowany w procesie zeoformingu surowiec poddaje się hydrokonwersji do parafin w obecności katalizatora hydrorafinacji, najlepiej NiMo lub CoMo, przy ciśnieniu 2,0 – 9,0 MPa, prędkości objętościowej LHSV = 0,5 – 5,0 h⁻¹, temperaturze 300 – 450°C oraz przy podawaniu do surowca gazu wodorowego w ilości 150 – 1000 Nm³/m³ surowca;

tlenowy komponent (B) w ilości 0 ÷ 20 % (V/V), będący związkiem tlenowym należącym do przynajmniej jednej z grup związków takich jak alkohole, etery, estry, glicerydy, glicerydy modyfikowane za pomocą zeoformingu, woda.

Paliwo będące mieszaniną obu komponentów (A) i (B) ma postać emulsji lub komponenty (A) i (B) są rozpuszczone w produktach dieslowskich, uzyskanych z ropy naftowej i/lub frakcji z procesu Fischera-Tropscha w ilości, sumarycznie, 0,1 – 80 % (V/V).

Surowiec naturalny do wytworzenia komponentu (A) stanowi zawierający triglicerydy kwasów tłuszczowych olej i/lub tłuszcz pochodzący z roślin i/lub zwierząt i/lub ryb i/lub innych organizmów żywych jak algi, okrzemki, bakterie, a w

szczegółności olej rzepakowy, sojowy, słonecznikowy, palmowy, lniany, konopny, gorczyczny, arachidowy, sezamowy, kukurydziany, ryżowy, rącznikowy (rycynowy), kokosowy, talowy, oliwa z oliwek, olej z orzechów laskowych, z orzechów włoskich, z orzechów makadamia, z pestek winogron, z nasion maku, z awokado, z pestek moreli, z nasion dyni, z lnianki siewnej (camelina oil), tran z ryb lub ssaków, smalec, łój, tłuszcz zawarty w mleku zwierzęcym, olej pochodzący z recyklingu olejów jadalnych z przemysłu spożywczego, tłuszcz lub olej powstały w wyniku przeróbki drewna, tłuszcz zawarty w roślinach modyfikowanych genetycznie, oraz ich mieszaniny.

Opcjonalnie, komponent (A) zawiera produkt hydrokonwersji mieszaniny zawierającej produkt zeoformingu oraz oleju i/lub tłuszczu niemodyfikowanych przez zeoforming.

Paliwo zawiera ewentualnie parafiny o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 8 do 24, otrzymane w wyniku hydrokonwersji glicerydów, opcjonalnie izomeryzowanych i/lub poddanych odparafinowaniu.

Paliwo może też dodatkowo zawierać parafiny uzyskane w wyniku hydrokonwersji olejów naturalnych i/lub tłuszczów, które następnie poddane były procesowi odparafinowania i/lub izomeryzacji.

Wynalazek nadaje się do zastosowania w rafineriach nafty, w szczególności w istniejących rafineryjnych instalacjach hydrorafinacji olejów napędowych (tzw. HON – ach), prowadząc do uzyskania biologicznych produktów paliwowych o podwyższonej jakości, oraz do efektu ekologicznego związanego ze zmniejszeniem emisji do atmosfery ditlenku węgla z paliw kopalnych.

Wynalazek objaśniono poniżej w kilku przykładach jego realizacji.

Przykład I

Przeprowadzono badania z zastosowaniem oleju rzepakowego. Prowadzono zeoforming oleju rzepakowego za pomocą laboratoryjnego zestawu reaktorowego OL-150, składającego się z dwóch ustawionych szeregowo reaktorów o pojemności 100 ml każdy. Aparat wyposażony był w pompę surowcową, separator oraz chłodzony układ odbioru ciekłej frakcji, stanowiącej produkt. Szybkość podawania surowca, ilość gazów wylotowych oznaczano za pomocą odpowiedniego układu pomiarowego. Masę surowca oraz produktu ciekłego

(zeoformat) oznaczano wagowo dla danego czasokresu prowadzenia badań. Aby oznaczyć skład gazów wylotowych z reaktora wykorzystano analizę chromatograficzną. Warunki prowadzenia procesu dobrano na podstawie wcześniej wykonywanych badań z użyciem komercyjnych katalizatorów z rodziny ZSM-5. Pierwszym etapem testu było osuszenie katalizatora w temperaturze 150°C, bezciśnieniowo za pomocą strumienia azotu. Następnie układ reakcyjny napełniono azotem do ciśnienia 1,7 MPa, po czym rozpoczęto podawanie surowca z szybkością objętościową $LHSV = 3,0 \text{ h}^{-1}$, w odniesieniu do sumy objętości katalizatorów w złożu katalitycznym. Ponieważ w procesie zeoformingu następuje wytwarzanie wodoru, nie stosowano dodatkowego przepływu gazu przez reaktor. Prowadzono zeoforming w zakresie 150 – 300°C, podnosząc temperaturę co 10°C. Po każdorazowym ustabilizowaniu temperatury prowadzono zeoformig przez okres 20 h. Pobierano próbkę produktu ciekłego na początku i na końcu każdego okresu dwudziestogodzinnego. Równocześnie wykonywano pomiar chromatograficzny składu gazów wylotowych z reaktora.

W wyniku dokonanych analiz stwierdzono, że modyfikowane drogą zeoformingu oleje naturalne i/lub tłuszcze, lub ich mieszaniny, charakteryzują się kolorem od żółtego poprzez ciemnożółty do pomarańczowego i są znacznie ciemniejsze od wyjściowych olejów stosowanych jako surowce. Nabierają także nieprzyjemnego zapachu. W wyniku zeoformingu olejów tłuszczowych i/lub tłuszczów, proste łańcuchy kwasów tłuszczowych w triglicerydach, ulegają izomeryzacji i cyklizacji. Jednocześnie zachodzą słabe reakcje krakingu, przy czym powstają lekkie węglowodory. Ilość lekkich gazów w stosunku do masy wprowadzonego surowca (olej tłuszczowy i/lub tłuszcz), w zależności od warunków procesu, może osiągać do około 1 %. Zazwyczaj jednak jest zdecydowanie niższa niż 1 %.

Nie stwierdzono istotnych różnic we właściwościach uzyskanych próbek ciekłych oraz składu gazów wylotowych na początku i na końcu każdego z dwudziestogodzinnych okresów testowych.

Nie zaobserwowano więc w warunkach tego testu procesów wyraźnej dezaktywacji katalizatora.

Na podstawie analizy chromatograficznej stwierdzono, że gazy wylotowe zawierają m.in. metan, etan, propan, butan a także ślady etylenu i węglowodorów cięższych. Skład gazów wylotowych wskazuje, że podczas zeoformingu, obok

reakcji izomeryzacji i cyklizacji łańcuchów kwasów tłuszczowych w triglicerydach naturalnych olejów tłuszczowych (lub tłuszczów) zachodzą reakcje krakingu, przy czym zachodzą również reakcje dehydrogenacji (o czym świadczy obecność etylenu).

Analiza chromatograficzna hydrorafinatów wskazała wyraźnie na zachodzenie reakcji izomeryzacji i cyklizacji łańcuchów kwasów tłuszczowych w triglicerydach, przy czym tworzą się łańcuchy rozgałęzione oraz związki aromatyczne. Na otrzymanym chromatografie, poza typowymi pikami estrów metylowych kwasów tłuszczowych, stwierdzono pojawienie się pików niezidentyfikowanych kwasów tłuszczowych. Znajdują się one w większości w obszarze retencji od estru metylowego kwasu C16=0 do estru metylowego kwasu C20=0, z maksimum w obszarze retencji pików estru metylowego C18=1.

Przykład II

Przeprowadzono badania analogiczne jak opisane w przykładzie I, z tym, że jako surowiec wyjściowy stosowano następujące oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce: olej rzepakowy, olej sojowy, olej słonecznikowy, olej palmowy, oliwa z oliwek, olej lniany, olej konopny, olej gorczyczny, olej arachidowy, olej z orzechów laskowych, olej z orzechów włoskich, olej sezamowy, olej z pestek winogron, olej z nasion maku, olej z awokado, olej z pestek moreli, olej z nasion dyni, olej z orzechów makadamia, olej kukurydziany, olej ryżowy, olej rącznikowy (rycynowy), olej kokosowy, olej z lnianki siewnej (camelina oil), łój wołowy, olej pochodzący z recyklingu olejów jadalnych z przemysłu spożywczego. Surowce te były mieszane w różnych proporcjach i poddawane zeoformingowi w warunkach opisanych w przykładzie I. Uzyskano wyniki analogiczne do opisanych w przykładzie I.

Przykład III

Przeprowadzono zeoforming surowców wymienionych w przykładzie II za pomocą zakoksowanego katalizatora do zeoformingu z rodziny ZSM-5, w warunkach wymienionych w przykładzie I, z tym, że temperatura procesu wynosiła 300 – 460°C. Uzyskane wyniki potwierdziły, że wykorzystanie zakoksowanych (przepracowanych) katalizatorów zeoformingu z rodziny ZSM-5 wymaga stosowania wyższych temperatur procesowych rzędu 300 – 460°C.

Właściwości hydorafinatów uzyskanych z modyfikowanych w tych warunkach olejów tłuszczowych i/lub tłuszczów nie odbiegają w istotny sposób od właściwości hydorafinatów uzyskanych z modyfikowanych w niższych temperaturach olejów tłuszczowych i/lub tłuszczów, wobec nie zakoksowanego katalizatora zeoformingu z rodziny ZSM-5.

Dla temperatur ponad 410°C zaobserwowano wzrost wydajności produktu gazowego, co nie jest zjawiskiem pożądanym.

Przykład IV

Przeprowadzono zeoforming surowców wymienionych w przykładach I i II w warunkach podanych w przykładach I i II i wobec katalizatorów opisanych w przykładach I i II w zmiennych warunkach LHSV w zakresie 0,5 – 5,0 h⁻¹. Stwierdzono, że wzrost LHSV, czyli zwiększenie objętościowego przepływu surowca względem katalizatora, dla stałych innych parametrów procesu, powoduje zmniejszenie efektu izomeryzacji łańcuchów kwasów tłuszczowych w triglicerydach, jak również zmniejszenie ilości gazów wylotowych z reaktora.

Przykład V

Przeprowadzono zeoforming surowców wymienionych w przykładach I i II w warunkach podanych w przykładach I i II i wobec katalizatorów opisanych w przykładach I i II, w zmiennych warunkach ciśnienia w zakresie 0,1 – 9,0 MPa. Stwierdzono, że dla stałych pozostałych parametrów testu, wzrost ciśnienia w reaktorze (podczas badań stosowano azot jako czynnik wzrostu ciśnienia), sprzyja głębszej konwersji triglicerydów, czyli lepszej izomeryzacji łańcuchów kwasów tłuszczowych. Efekt ten jest najlepiej widoczny w zakresie ciśnienia 0,1 – 3,0 MPa.

Przykład VI

Przeprowadzono hydrokonwersję modyfikowanego (zeoformowanego) oleju rzepakowego w mieszaninie z frakcją naftową z DRW. Frakcja naftowa z DRW charakteryzowała się zakresem wrzenia: 160 – 245°C. Chromatograficznie stwierdzono, że praktycznie nie zawiera ona parafin powyżej C₁₅.

Badania prowadzone były w następujących warunkach: podawanie objętościowe surowca LHSV $1,0 \text{ h}^{-1}$, podawanie wodoru względem $300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ surowca, ciśnienie $3,0 \text{ MPa}$, temperatura procesu hydrowy rafinacji $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zawartość oleju rzepakowego modyfikowanego (zeoformowanego) w różnych warunkach procesowych (przykłady I, III, IV,) w mieszaninie surowcowej wynosiła $20 \text{ } \%$ (V/V).

Jako surowiec referencyjny (porównawczy) stosowano mieszaninę wspomnianej frakcji naftowej ze świeżym olejem rzepakowym (nie modyfikowanym w procesie zeoformingu) o identycznej zawartości składnika pochodzenia biologicznego.

Pełne przereagowanie triglicerydów do parafin w toku hydrokonwersji potwierdzono metodą chromatograficzną.

Stwierdzono, że hydrowy rafinaty uzyskane z surowca zeoformowanego charakteryzują się zwiększoną zawartością *izo*-parafin w stosunku do hydrowy rafinatu uzyskanego z surowca referencyjnego.

W tabelicy poniżej podano temperatury mętnienia hydrowy rafinatów uzyskanych w wyniku hydrokonwersji $20 \text{ } \%$ (V/V) mieszanin nafty i oleju rzepakowego modyfikowanego (zeoformowanego w trzech różnych warunkach) i w odniesieniu do hydrowy rafinatu z mieszaniny nafty i surowca referencyjnego.

Warunki zeoformingu oleju rzepakowego: LHSV = 3, ciśnienie = $1,7 \text{ MPa}$,	Temperatura mętnienia hydrowy rafinatu [$^\circ\text{C}$]
Temperatura: $200 \text{ }^\circ\text{C}$	-7,2
Temperatura: $250 \text{ }^\circ\text{C}$	-8,7
Temperatura: $300 \text{ }^\circ\text{C}$	-10,2
Hydrowy rafinat referencyjny	-6,4

Przykład VII

Przeprowadzono hydrokonwersję modyfikowanych olejów i tłuszczów wymienionych w przykładzie II i w sposób opisany w przykładzie VI, w warunkach

opisanych w przykładzie VI, i uzyskując wyniki zbieżne z podanymi w przykładzie VI.

Przykład VIII

Przeprowadzono badania analogiczne jak opisane w przykładzie I, z tym, że podczas prowadzenia zeoformingu olejów i/lub tłuszczów naturalnych stosowano podawanie wodoru w ilości $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ surowca.

Stwierdzono, że podawanie wodoru nie ma istotnego wpływu na ilość i właściwości przyszłych hydrorafinatów otrzymanych z olejów i/lub tłuszczów modyfikowanych zeoformingiem, jakkolwiek nieznacznie wpływa na obniżenie stopnia przereagowania triglicerydów dla danych warunków procesowych, w porównaniu do tych samych warunków procesowych bez podawania wodoru.

Stwierdzono także, iż wodór powoduje zmniejszenie zawartości lekkich alkenów w gazach wylotowych, zwłaszcza w przypadku stosowania wysokiego ciśnienia.

Rzecznik Patentowy
- 2391 -
A. Stodolka
mgr inż. Juliaj 1991