

**Wpływ biokomponentu otrzymanego  
w wariacie *co-processing* na  
właściwości oleju napędowego**

*Impact of bio-component obtained by the  
„co-processing” on properties of diesel fuel*



Jan Lubowicz

**Wpływ biokomponentu otrzymanego  
w wariancie *co-processing* na  
właściwości oleju napędowego**

*Impact of bio-component obtained by the  
„co-processing” on properties of diesel fuel*

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

---

2016

**Redaktor naukowy:**

prof. dr hab. inż. Jolanta Grzechowiak

**Recenzent:**

prof. dr hab. inż. Jolanta Grzechowiak

**DOI: 10.18668/PN2016.208**

**Wydawca:**

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Lubicz 25A

31-503 Kraków

**Redaktor wydania:** Agnieszka J. Kozak

**Korekta językowa:** Katarzyna Wróbel

**Skład i łamanie, DTP, projekt okładki:** Paweł Noszkiewicz

**Fotografia na okładce:** Paweł Noszkiewicz

**Druk i oprawa:**

Drukarnia K&K reklama i poligrafia

ul. Zakopiańska 9, 30-418 Kraków

**Nakład:** 70 egz.

Copyright © 2016 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718, ISBN 978-83-65649-13-3

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.



# Spis treści

<b>Alfabetyczny wykaz skrótów</b> .....	10
<b>Streszczenie</b> .....	12
<b>Cel badań</b> .....	17
<b>I. Część teoretyczna</b> .....	19
<b>I.1. Wstęp</b> .....	19
<b>I.2. Technologie wytwarzania nowej generacji biokomponentów przeznaczonych do produkcji paliw ciekłych</b> .....	21
I.2.1. Charakterystyka paliw II i III generacji.....	21
I.2.2. Technologie wytwarzania biokomponentów do silników o zapłonie iskrowym.....	26
I.2.3. Technologie wytwarzania biokomponentów do paliwa lotniczego Jet.....	31
I.2.4. Technologie wytwarzania biokomponentów do silników o zapłonie samoczynnym (silnik Diesla).....	34
<b>I.3. Proces hydrokonwersji olejów roślinnych (HVO)</b> .....	40
I.3.1. Podstawy procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego.....	40
I.3.2. Teoretyczny bilans masowy procesu hydroodtlenienia, dekarboksylacji i uwodornienia oleju rzepakowego.....	46
I.3.3. Rozwój technologii hydrokonwersji olejów roślinnych.....	50
I.3.4. Wpływ biokomponentów węglowodorowych z procesu HVO na jakość oleju napędowego.....	56

---

I.4. Podsumowanie części teoretycznej pracy .....	59
<b>II. Część doświadczalna .....</b>	<b>62</b>
Koncepcja badań .....	62
<b>II.1. Surowce .....</b>	<b>65</b>
<b>II.2. Katalizatory .....</b>	<b>72</b>
<b>II.3. Parametry procesu hydrokonwersji .....</b>	<b>74</b>
<b>II.4. Hydrokonwersja mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji nafty         w wariantcie <i>co-processing</i> .....</b>	<b>76</b>
II.4.1. Dobór katalizatora .....	76
II.4.2. Wpływ parametrów procesu na właściwości i skład chemiczny produktów hydrokonwersji .....	83
II.4.3. Bilans masowy procesu hydrrafinacji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego .....	99
II.4.4. Wyznaczenie profili temperaturowych w reaktorze .....	101
<b>II.5. Hydrokonwersja mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji oleju         napędowego w wariantcie <i>co-processing</i> .....</b>	<b>103</b>
II.5.1. Właściwości fizykochemiczne i skład chemiczny produktów hydrokonwersji .....	104
II.5.2. Stabilność produktów uzyskanych w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy .....	113
II.5.3. Ocena właściwości niskotemperaturowych hydrrafinatów uzyskanych z surowca zawierającego olej rzepakowy .....	120
II.5.4. Ocena podatności na skażenie mikrobiologiczne hydrrafinatu uzyskanego z surowca zawierającego olej rzepakowy .....	128
II.5.5. Badania kompatybilności produktu hydrokonwersji oleju rzepakowego z olejami silnikowymi .....	133
<b>II.6. Ocena możliwości wykorzystania produktu hydrokonwersji         mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji A-3 z destylacji ropy         naftowej jako paliwa i komponentu olejów napędowych .....</b>	<b>140</b>

---

<b>Wnioski</b> .....	145
<b>Metodyka badań</b> .....	148
<b>Metody badań</b> .....	148
<b>Aparatura</b> .....	152
<b>Literatura</b> .....	154
<b>Spis rysunków i tabel</b> .....	164





## Alfabetyczny wykaz skrótów

AFJ.....	<i>Advanced Fermentation Jet Fuel</i> (paliwo Jet z zaawansowanej fermentacji)
APR.....	<i>Aqueous Phase Reforming</i> (reforming w fazie wodnej)
ASTM.....	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATJ.....	<i>Alcohol to Jet fuel</i> (paliwo lotnicze Jet z alkoholu)
bioHC.....	Biokomponent węglowodorowy wytworzony w wyniku hydrokonwersji oleju roślinnego i frakcji naftowej
7bioHC.....	Olej napędowy zawierający 7% (V/V) bioHC
Bio ON.....	Olej napędowy wytworzony z biomasy
BTL.....	<i>Biomass to Liquid</i>
CEN.....	<i>European Committee for Standardization</i>
CFPP.....	<i>Cold filter plugging point</i> (temperatura zablokowania zimnego filtra)
CoMo.....	Katalizator kobaltowo-molibdenowy
DMDS.....	<i>Dimethyl disulfide</i> (disiarczek dimetylu)
DME.....	<i>Dimethyl ether</i> (eter dimetylowy)
EETB.....	Eter etylowo-tert-butyłowy
ETG.....	<i>Ethanol to Gasoline</i> (proces)
FAME.....	<i>Fatty acid methyl ester</i> (estry metylowe kwasów tłuszczowych)
7FAME.....	Olej napędowy zawierający 7% (V/V) FAME
FCC.....	<i>Fluid catalytic cracking</i> (fluidalny kraking katalityczny)
F-T.....	Proces Fischera-Tropscha
FTJ.....	<i>Fischer-Tropsch Jet fuel</i> (paliwo lotnicze Jet z procesu Fischera-Tropscha)
HDO.....	<i>Hydrodeoxygenation</i> (hydroodtlenienie)
HDT.....	<i>Hydrotreating</i>
HEFA.....	<i>Hydroprocessed Esters and Fatty Acids</i>
HI.....	Hydroizomeryzacja

---

HK.....	Hydrokonwersja
HPO.....	<i>Hydrotreated Pirolisis Oil</i> (hydrorafinowany olej popirolityczny)
HTU.....	<i>Hydrothermal Upgrading</i> (proces)
HVO.....	<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i> (hydrorafinowany olej roślinny)
LC.....	Liczba cetanowa
LHSV.....	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i> (szybkość objętościowa podawania surowca)
MtG.....	<i>Methanol to Gasoline</i>
NCW.....	Narodowy Cel Wskaźnikowy
NiMo.....	Katalizator niklowo-molibdenowy
ON F-T.....	Olej napędowy wytworzony w procesie Fischera–Tropscha
ON HVO.....	Olej napędowy wytworzony w procesie HVO
OR.....	Olej rzepakowy
PRJ.....	<i>Pyrolysis Renewable Jet Fuel</i> (paliwo Jet z procesu pirolizy)
SNG.....	<i>Synthetic natural gas</i> (syntetyczny gaz ziemny)
SRJ.....	<i>Sugar-derived Jet Fuel</i> (paliwo Jet z cukrów)

## Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono w sposób kompleksowy zagadnienia związane z wytwarzaniem biokomponentu w procesie hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej oraz jego zastosowaniem jako komponentu paliwowego lub finalnego paliwa silnikowego. Nowością w tej pracy jest uwzględnienie w badaniach szerokiego obszaru zagadnień, w tym zwłaszcza wpływu biokomponentu na trzy podstawowe gatunki olejów napędowych dostępnych na rynku krajowym. Również nowatorski charakter mają badania procesu starzenia biokomponentu. W badaniach wzięto pod uwagę rolę dodatków uszlachetniających, ze szczególnym uwzględnieniem – ze względu na charakter chemiczny biokomponentu – właściwości niskotemperaturowych produktu.

Celem pracy było wykazanie, że proces hydrokonwersji oleju rzepakowego w wariancie *co-processingu* może zostać zaimplementowany w warunkach krajowego przemysłu rafineryjnego, przy zastosowaniu istniejącej infrastruktury technicznej. Stąd też oprócz szerokiego zakresu wpływu parametrów procesu hydrokonwersji na właściwości produktu skoncentrowano się także na warunkach procesowych (ciśnienie, temperatura, katalizatory) typowych dla istniejących instalacji służących do hydroodsiarczania komponentów oleju napędowego.

W warunkach procesowych typowych dla przemysłowych niskociśnieniowych instalacji hydroodsiarczania komponentów oleju napędowego całkowitą konwersję oleju rzepakowego (OR) w mieszaninie z frakcją nafty otrzymano, stosując katalizatory NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalizatory typu CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> okazały się nieefektywne. Katalizator NiMo-1 zapewnia całkowitą konwersję oleju rzepakowego w temperaturach niższych niż katalizator NiMo-2. Założony poziom hydrokonwersji oleju rzepakowego (zawartość OR max. 10 mg/kg, liczba jodowa max. 0,11 g J/100 g) na katalizatorze NiMo-1 dla surowca zawierającego 10% (V/V) OR i 90 (V/V) frakcji nafty uzyskano przy następujących parametrach: 300°C, 3,2 MPa, 3 h<sup>-1</sup>, 150 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. W przypadku surowca zawierającego 20% (V/V) OR i 80% (V/V) frakcji

nafty konieczne było zwiększenie stosunku  $H_2$ /surowiec do  $250 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ . Podniesienie temperatury procesu hydrokonwersji (3,2 MPa) surowca zawierającego 20% (V/V) OR i 80% (V/V) frakcji nafty z  $300^\circ\text{C}$  do  $320^\circ\text{C}$  spowodowało znaczne zwiększenie udziału reakcji dekarboksylacji: z 48% do 61%. Istotne zmniejszenie udziału tej reakcji (z 55% do 16%) można było uzyskać w wyniku zwiększenia ciśnienia z 3,2 MPa do 9,0 MPa ( $310^\circ\text{C}$ ).

Badania wykazały, że w zakresie podatności na działanie dodatków uszlachetniających, stabilności w czasie przechowywania, podatności na skażenie oraz kompatybilności z olejami silnikowymi (syntetyczny, półsyntetyczny i mineralny) produkt hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji A-3 oraz wytworzone z jego udziałem paliwo charakteryzują się porównywalnymi właściwościami co rafineryjny olej napędowy (bez FAME). Produkty te nie są jednak podatne na depresowanie, przy zastosowaniu dodatków depresujących wykorzystywanych obecnie w przemyśle rafineryjnym.

Poddanie procesowi hydroizomeryzacji produktu powstałego w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego i 80% (V/V) frakcji A-3 powoduje znaczącą poprawę właściwości niskotemperaturowych, co rozszerza zakres jego stosowania. W zależności od temperatury i ciśnienia procesu hydroizomeryzacji można uzyskać komponent oleju napędowego o temperaturze mętnienia  $-13^\circ\text{C}$ , który jest podatny na proces depresowania ( $310^\circ\text{C}$ , 4,0 MPa,  $1,0 \text{ h}^{-1}$ ,  $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ ), lub komponent o bardzo dobrych właściwościach niskotemperaturowych ( $320^\circ\text{C}$ , 6,0 MPa,  $1,0 \text{ h}^{-1}$ ,  $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ ) charakteryzujący się temperaturą mętnienia  $-23^\circ\text{C}$ , który nie wymaga stosowania depresatorów. Wytworzony w obu przypadkach komponent może być z powodzeniem użyty do wytwarzania olejów napędowych przeznaczonych do eksploatacji w sezonie zimowym.

Biokomponent uzyskany w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego i frakcji naftowej może stanowić alternatywę dla biokomponentu (FAME) stosowanego obecnie. Zastąpienie FAME biokomponentem uzyskanym w wyniku katalitycznej hydrokonwersji olejów roślinnych, charakteryzującym się wysoką liczbą cetanową i dobrą stabilnością oksydacyjną, powinno spowodować wzrost jakości handlowych olejów napędowych stosowanych do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Produkt hydroizomeryzacji ( $320^\circ\text{C}$ , 6,0 MPa,  $1,0 \text{ h}^{-1}$ ,  $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ ) biokomponentu otrzymanego w wariancie *co-processing* z surowca zawierającego 20% (V/V) OR i 80% (V/V) frakcji A-3 spełnia wszystkie wymagania jakościowe dla oleju napędowego „o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych”, które są określone w normie PN-EN 590:2013-12 (klasa 2 klimat arktyczny). Produkt ten może być zastosowany jako samodzielne paliwo do pojazdów wyposażonych w silniki Diesla, można go również wykorzystać jako komponent do wytwarzania oleju napędowego gatunku F. Uzyskuje się zatem możliwość dywersyfikacji sposobów wytwarzania olejów napędowych zgodnych z wymaganiami normy EN-590:2013-12.

## *Abstract*

The presented work includes topics in a comprehensive manner on all aspects relating to both the production of bio-components in the process of hydro-conversion of a mixture of rapeseed oil and naphtha, and the application of the product obtained in the form of the final component or motor fuel. The novelty of this work is to include in the study, a broad area of issues, including especially the impact of bio-components on the three main grades of diesel fuels available on the domestic market. Also, the study of the aging process of bio-components possesses an innovative character. The study considered the role of additives with special emphasis on the low-temperature properties of the product, due to the chemical nature of the bio-component as well. The aim of the study was to show that rapeseed oil hydro-conversion process, in the co-processing variant can be implemented in the domestic refinery industry, using the existing technical infrastructure. Hence, in addition to the wide range impact of the hydro-conversion process parameters on product characteristics, focus was also placed on the process conditions (pressure, temperature, catalysts), typical for existing installations for hydro-desulfurization of diesel oil components.

The scope of the research included:

- 1) Selection of a catalyst for the hydro-conversion process of rapeseed oil and hydrocarbon fraction mixture (naphtha fraction).
- 2) Determination of the effect of process parameters on the product properties and chemical composition originating from the hydro-conversion of raw materials containing rapeseed oil.
- 3) Vulnerability assessment of hydro-treating products on additives (foaming tendency, anti-corrosion properties, lubricity, susceptibility to microbial contamination).
- 4) The evaluation of the stability, low temperature characteristics and the susceptibility to depressants on hydro-conversion crude products containing rapeseed oil.
- 5) Determination of the effect of the hydro-isomerization process on the low temperature properties of hydro-converted crude products containing rapeseed oil.

- 6) Compatibility testing of hydro-converted crude products containing rapeseed oil with different classes of engine oils.
- 7) The possibility assessment of the co-processed products application, containing rapeseed oil as a component of diesel fuel or as a final fuel.

In conditions typical for industrial low-pressure hydrodesulphurization process of diesel fuel components, the total conversion of rapeseed oil (OR) in a mixture of petroleum fractions was obtained using the NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The catalysts CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proved to be ineffective. The catalyst NiMo-1 ensures complete conversion of rapeseed oil at lower temperatures rather than the NiMo-2 catalyst. The chosen hydro-conversion level of rapeseed oil (OR content max. 10 mg/kg, iodine value max. 0,11 gJ/100g) on the NiMo-1 catalyst, for crude containing 10% (V/V) OR, was obtained for the following parameters: 300°C, 3,2 MPa, 3 h<sup>-1</sup>, 150 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. In the case of crude containing 20% (V/V) OR it was necessary to increase the ratio of H<sub>2</sub>/crude to 250 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. The temperature increase of the hydro-conversion process (3,2 MPa), of crude containing 20% (V/V) OR 300 to 320°C resulted in a significant increase from 48 to 61% of decarboxylation reactions contribution. A significant reduction of the mentioned reactions (from 55 to 16%) could be obtained by the pressure increase from 3.2 MPa to 9,0 MPa (310°C).

Studies have shown, that regarding the impact of additives, on storage stability, susceptibility to contamination and compatibility with engine oils (synthetic, semi-synthetic and mineral), the product of hydro-conversion of a mixture of rapeseed oil and the fraction A-3 and prepared fuel with its participation, is characterized by comparable properties as refinery diesel oil (without FAME). These products are not susceptible to depressant additives, currently used by the refining industry.

Subjecting the product resulting from the hydro-conversion of crude, containing 20% (V/V) of rapeseed oil, to the hydro-isomerization process, results in significant improvement of low temperature properties, which expands the scope of its application. Depending on the temperature and pressure of the hydro-isomerization processes, a diesel fuel component can be obtained, with a cloud point of -13°C, which is susceptible to the depressants application (310°C, 4,0 MPa, 1,0 h<sup>-1</sup>, 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) or a component with very good low-temperature properties (320°C, 6,0 MPa, 1,0 h<sup>-1</sup>, 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>), characterized by a cloud point temperature of -23°C, which does not require the application of depressants. The component produced in both cases, can be successfully applied in the production of winter diesel fuel. Bio-component obtained by the hydro-conversion of rapeseed oil and naphtha may be an alternative to the currently used bio-components (FAME). Replacement of FAME with a bio-component obtained from catalytic hydro-conversion of vegetable oils, characterized

by a high cetane number and good oxidation stability, should increase the quality of commercial gas oil. The product of hydro-isomerization (320°C and 6,0 MPa, 1,0<sup>-1</sup>, 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) of the resulting bio-component in the variant of “co-processing” from crude containing 20% (V/V) OR meets all the quality requirements for diesel oil “with improved low-temperature properties”, that are specified in PN-EN 590: 2013-12 (class 2 arctic climate). This product can be used as a standalone fuel for vehicles equipped with diesel engines, it can also be used as a component for the production of grade F diesel. Therefore the possibility of methods diversification for diesel fuels production, compliant with the requirements of EN-590: 2013-12 is achieved.



## Cel badań

Celem badań było wykazanie, że proces hydrokonwersji oleju rzepakowego w warunkach *co-processing*, może zostać zaimplementowany w warunkach krajowego przemysłu rafineryjnego, przy zastosowaniu istniejącej infrastruktury technicznej. Stąd też oprócz szerokiego zakresu wpływu parametrów procesu hydrokonwersji na właściwości produktu skoncentrowano się także na warunkach procesowych (ciśnienie, temperatura, katalizatory) typowych dla istniejących instalacji służących do hydroodsiarczania komponentów oleju napędowego. Celem badań było również wyznaczenie optymalnych parametrów procesu *co-processingu* (hydrokonwersji) mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji węglowodorowych uzyskanych z ropy naftowej Rebcó oraz przeprowadzenie oceny możliwości zastosowania biokomponentu, otrzymanego w wytypowanych warunkach, jako samodzielnego paliwa spełniającego wymagania normy PN-EN-590:2013-12 lub biokomponentu służącego do wytwarzania oleju napędowego. W badaniach wzięto pod uwagę rolę dodatków uszlachetniających, ze szczególnym uwzględnieniem – ze względu na charakter chemiczny biokomponentu – właściwości niskotemperaturowych tego produktu.

Zakres badań obejmował:

- 1) dobór katalizatora do procesu hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji węglowodorowej (frakcja nafty);
- 2) określenie wpływu parametrów procesu na właściwości i skład chemiczny produktów hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy;
- 3) ocenę podatności hydrorafinatów na działanie dodatków uszlachetniających (skłonność do pienienia, właściwości przeciwkorozyjne, smarność, podatność na skażenie mikrobiologiczne);
- 4) ocenę stabilności, właściwości niskotemperaturowych oraz podatności na depresowanie produktów hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy;

- 5) określenie wpływu procesu hydroizomeryzacji na właściwości niskotemperaturowe produktów hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy;
- 6) badania kompatybilności produktów hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy z różnej klasy olejami silnikowymi;
- 7) ocenę możliwości wykorzystania produktów co-processingu surowców zawierających olej rzepakowy jako komponentu oleju napędowego lub jako paliwa finalnego.

Badania w zakresie właściwości, zmiany składu chemicznego oraz zastosowań produktów otrzymywanych w procesie hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego z frakcją węglowodorową (z uwzględnieniem wpływu katalizatora, warunków procesu oraz składu surowca) nie były dotąd prowadzone w tak szerokim zakresie. Nowością w tej pracy jest uwzględnienie w badaniach wpływu biokomponentu na podstawowe gatunki olejów napędowych dostępnych na rynku krajowym oraz badania właściwości oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) frakcji węglowodorowej wytworzonej w procesie *co-processingu* mieszaniny oleju roślinnego i frakcji naftowej w odniesieniu do oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) FAME.

# I. Część teoretyczna

## I.1. Wstęp

Do końca XX wieku praktycznie jedynym źródłem węglowodorów i szerokiej gamy wytwarzanych na ich bazie produktów, w tym paliw ciekłych, była przeróbka ropy naftowej i węgla, których dostępne zasoby mają charakter ograniczony. Zainteresowanie alternatywnymi źródłami komponentów służących do wytwarzania paliw silnikowych i opałowych nie wynika jednak wyłącznie z faktu kurczenia się zasobów paliw kopalnych. Istotne są także uwarunkowania ekonomiczno-gospodarcze (wzrost cen ropy naftowej i gazu ziemnego), ekologiczne oraz kwestie natury politycznej związane z uzależnieniem od dostaw surowców z regionów lub krajów uznawanych za nieprzewidywalne. Poszukiwania te idą przede wszystkim w kierunku źródeł o charakterze bioodnawialnym, umożliwiających jednocześnie redukcję gazów cieplarnianych oraz w pewnym stopniu uniezależnienie się od importu surowców kopalnych. Kraje należące do Unii Europejskiej, w tym Polska, zobowiązane są do wprowadzania biokomponentów/biopaliw na mocy dyrektywy RED 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [1]. Dyrektywa ta określa krajowe cele ogólne w zakresie udziału energii ze źródeł odnawialnych. Uzupełnieniem dyrektywy RED jest dyrektywa 2009/30/WE (tzw. paliwowa, FQD), określająca zasady stosowania i dokumentowania biopaliw [2]. Implementacją obu dyrektyw na obszarze Polski są: ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych [3] oraz ustawa z dnia 21 marca 2014 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw [4], określające zasady stosowania biokomponentów i biopaliw na terenie Polski. Minimalny udział biokomponentów w ogólnej ilości paliw ciekłych sprzedawanych, zbywanych lub zużywanych na potrzeby własne przez podmioty gospodarcze określa wspo-

mniana ustawa o biokomponentach i biopaliwach ciekłych [3] oraz rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 23 lipca 2013 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2013–2018 (Dz. U. z 2013 r., poz. 918). W brzmieniu ww. ustawy do realizacji Narodowego Celu Wskaźnikowego, określającego liczbowo minimalny udział biopaliw, zobowiązany jest „każdy podmiot, w tym mający siedzibę lub miejsce zamieszkania poza terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, wykonujący działalność gospodarczą w zakresie wytwarzania, importu lub nabycia wewnątrzspółnotowego paliw ciekłych lub biopaliw ciekłych, który sprzedaje lub zbywa je w innej formie na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej lub zużywa na potrzeby własne na tym terytorium”. Minimalny udział biopaliw w ogólnej ilości paliw liczony jest według wartości opałowej poszczególnych biokomponentów.

Narodowy Cel Wskaźnikowy ulega powolnemu, ale systematycznemu wzrostowi, tak, aby w 2020 r. osiągnąć przewidywany poziom 10%. W poszczególnych latach określono go na: 7,10% w 2015 r., 7,10% w 2016 r., 7,80% w 2017 r., 8,50% w 2018 r.

Obowiązujące na terenie Polski wymagania jakościowe dla biopaliw i biokomponentów precyzują: rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych [5] oraz rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 17 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentów [6]. Jakość bioetanolu oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) jest również regulowana przez normy europejskie i ich krajowe odpowiedniki, w roku 2016 należy się również spodziewać normy europejskiej dla parafinowego oleju napędowego wytwarzanego w procesach hydrokonwersji olejów roślinnych (HVO) oraz w procesie Fischera–Tropscha.

Biokomponenty ciekłe służące do wytwarzania paliw do celów grzewczych nie są w tej chwili w Polsce przedmiotem żadnych uregulowań prawnych i jakościowych, co może pośrednio wynikać z ich bardzo niewielkiego udziału w całej puli wytwarzanych biokomponentów.

### **Komentarz:**

W dokumentach i literaturze w języku angielskim funkcjonuje jedynie pojęcie „biopaliwa”, bez względu na to, czy produkt stosowany jest jako biokomponent, czy jako samodzielne biopaliwo silnikowe. W Polsce „biopaliwo” jest finalnym produktem przeznaczonym do zasilania silników, natomiast „biokomponent” jest składnikiem paliwa finalnego. Biokomponent może być jednak także przekształcony w samodzielne biopaliwo w późniejszym etapie handlu i dystrybucji.

Jako surowiec bioodnawialny stosowana jest różnego rodzaju biomasa. Zgodnie z definicją przedstawioną w dyrektywie RED „biomasa jest to ulegająca biodegradacji

część produktów, odpadów i pozostałości z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich” [1]. Jednym z podstawowych surowców bioodnawialnych są oleje pochodzenia biologicznego, do których zalicza się różnego typu oleje roślinne oraz tłuszcze zwierzęce i rybne. Innym surowcem do wytwarzania biopaliw są algi (mikroalgi) [7, 8, 9]. Mikroorganizmy te charakteryzują się bardzo szybkim przyrostem biomasy, a w zależności od zastosowanej technologii mogą służyć do wytwarzania np. bioetanolu (proces fermentacji) [10], oleju z mikroalg (surowiec do produkcji FAME) [11, 12, 13] czy biooleju (w procesie pirolizy) [14]. Wszystkie te produkty zyskują coraz większe znaczenie w gospodarce światowej jako surowiec do wytwarzania produktów węglowodorowych, w tym przede wszystkim biopaliw i biokomponentów paliwowych.

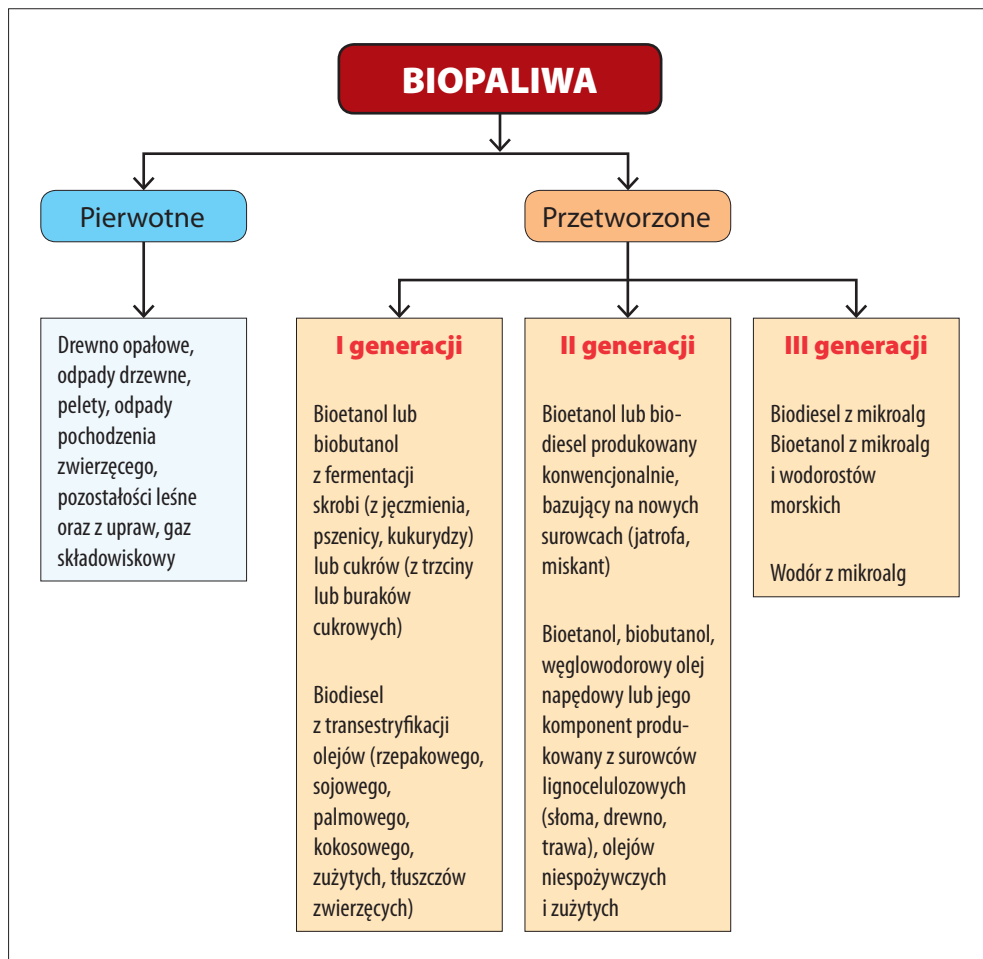
## **I.2. Technologie wytwarzania nowej generacji biokomponentów przeznaczonych do produkcji paliw ciekłych**

### **I.2.1. Charakterystyka paliw II i III generacji**

Biopaliwa produkowane w oparciu o surowce bioodnawialne dzielą się na pierwotne oraz przetworzone, a następnie w ramach tych drugich wyróżnia się biopaliwa I, II i III generacji [15, 16]. Biopaliwa pierwotne to naturalna i nieprzetworzona biomasa, stosowana w formie bezpośredniej (np. drewno opałowe) do wytwarzania ciepła i energii elektrycznej, natomiast biopaliwa przetworzone uzyskiwane są w wyniku przeróbki biomasy, przy wykorzystaniu różnego rodzaju technologii.

Schemat podziału biopaliw przedstawiono na rysunku 1.

Do biopaliw I generacji zaliczane są produkty otrzymywane przy zastosowaniu klasycznych technologii, takich jak fermentacja alkoholowa oraz estryfikacja, przy wykorzystaniu surowców typowo spożywczych, np. zboże, ziemniaki, trzcina cukrowa, buraki cukrowe, roślinne oleje jadalne. Cechą wyróżniającą te biopaliwa jest ich niewęglowodorowy charakter. Są to przede wszystkim związki tlenowe: alkohol etylowy, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) oraz etery wytworzone na bazie bioetanolu lub biometanolu.



Rys. 1. Podział biopaliw ze względu na sposób wytworzenia oraz zastosowane surowce [16]

Biopaliwa II generacji otrzymywane są z surowców „niespożywczych”, czyli biomasy odpadowej i lignocelulozowej oraz z biomasy obejmującej również niekonsumpcyjne lub nadmiarowe i niepełnowartościowe surowce (np. niekonsumpcyjne oleje roślinne oraz oleje zużyte). Do tej generacji biopaliw należą produkty o różnym charakterze chemicznym (np. bioetanol, dimetyloeter), jednak najważniejszą obecnie grupę stanowią produkty węglowodorowe. Uzyskiwane z tych surowców węglowodorowe biokomponenty i biopaliwa II generacji są pod względem właściwości fizykochemicznych bardzo zbliżone do produktów

otrzymywanych z przeróbki ropy naftowej. Jedną z podstawowych zalet węglowodorowych biopaliw/biokomponentów II generacji jest brak wad cechujących biopaliwa I generacji (np. problemy ze stabilnością FAME podczas magazynowania i dystrybucji), przez co są znacznie bardziej akceptowane przez przemysł motoryzacyjny.

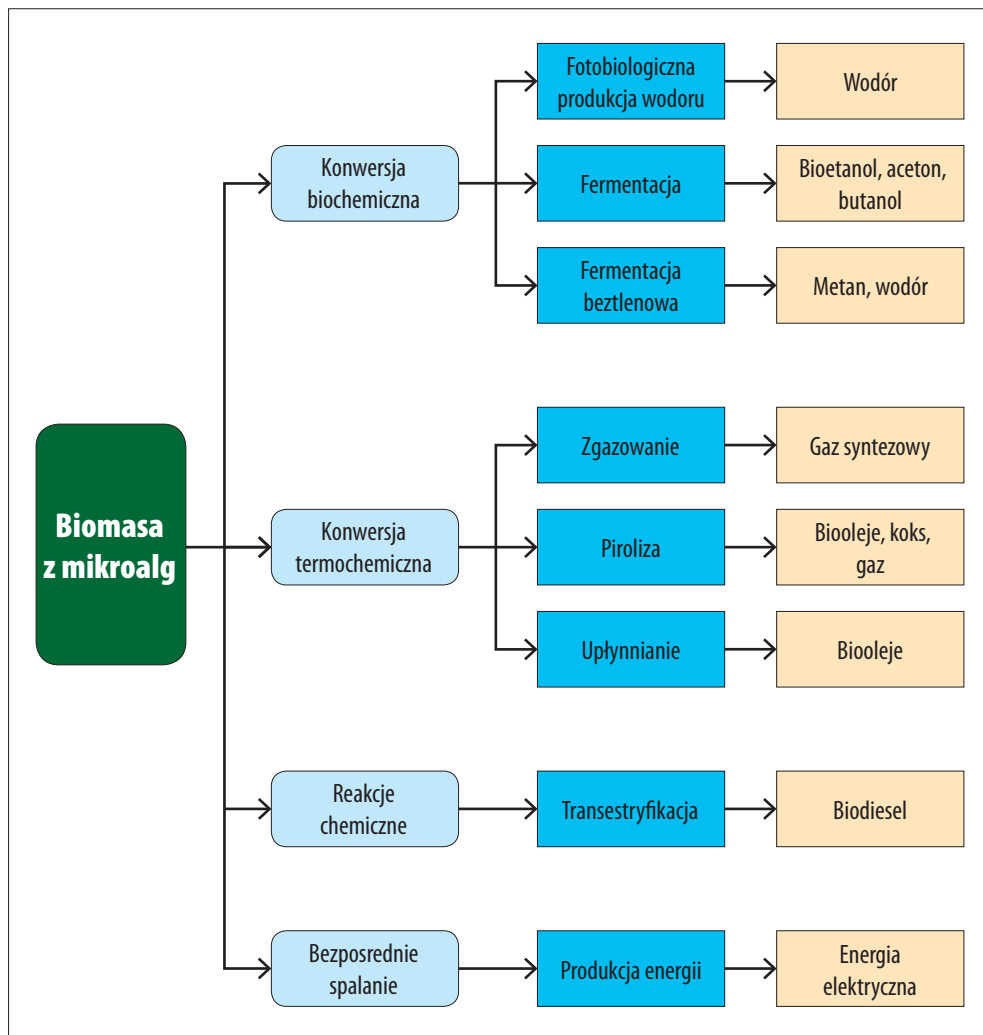
Do biokomponentów czy biopaliw II generacji można zaliczyć następujące produkty:

- bioetanol z surowców lignocelulozowych;
- paliwa syntetyczne uzyskiwane z gazu syntezowego wytworzonego w wyniku zgazowania biomasy:
  - » ciekłe paliwa węglowodorowe z procesów BTL (*Biomass to Liquids*) – procesy Fischera–Tropscha (F–T) i *Methanol to Synfuel* (MtSynfuels),
  - » DME (dimetyloeter),
  - » biometanol,
  - » SNG (*Synthetic Natural Gas*),
  - » biowodór;
- paliwa węglowodorowe otrzymywane w procesie hydrokonwersji:
  - » biooleju uzyskiwanego w procesie hydropirolizy odpadowej lignocelulozy (proces HTU),
  - » olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych (proces HVO).

Biopaliwa i biokomponenty III generacji wykorzystują jako pierwotny surowiec mikroalgi. Mogą być one przetwarzane w tych samych lub zbliżonych procesach, które stosowane są do wytwarzania biopaliw i biokomponentów I i II generacji [15, 17, 18].

Na rysunku 2 przedstawiono kierunki konwersji mikroalg do biopaliw, w tym bezpośrednio wytwarzanie energii elektrycznej (*direct combustion*), technologie przetwarzające olej z alg do węglowodorów w procesie Fischera–Tropscha (*gasification*), w procesie hydrokonwersji (*liquefaction*) czy w procesie pirolizy oraz technologie biochemiczne umożliwiające uzyskanie wodoru, bioetanolu, biobutanolu i metanu.

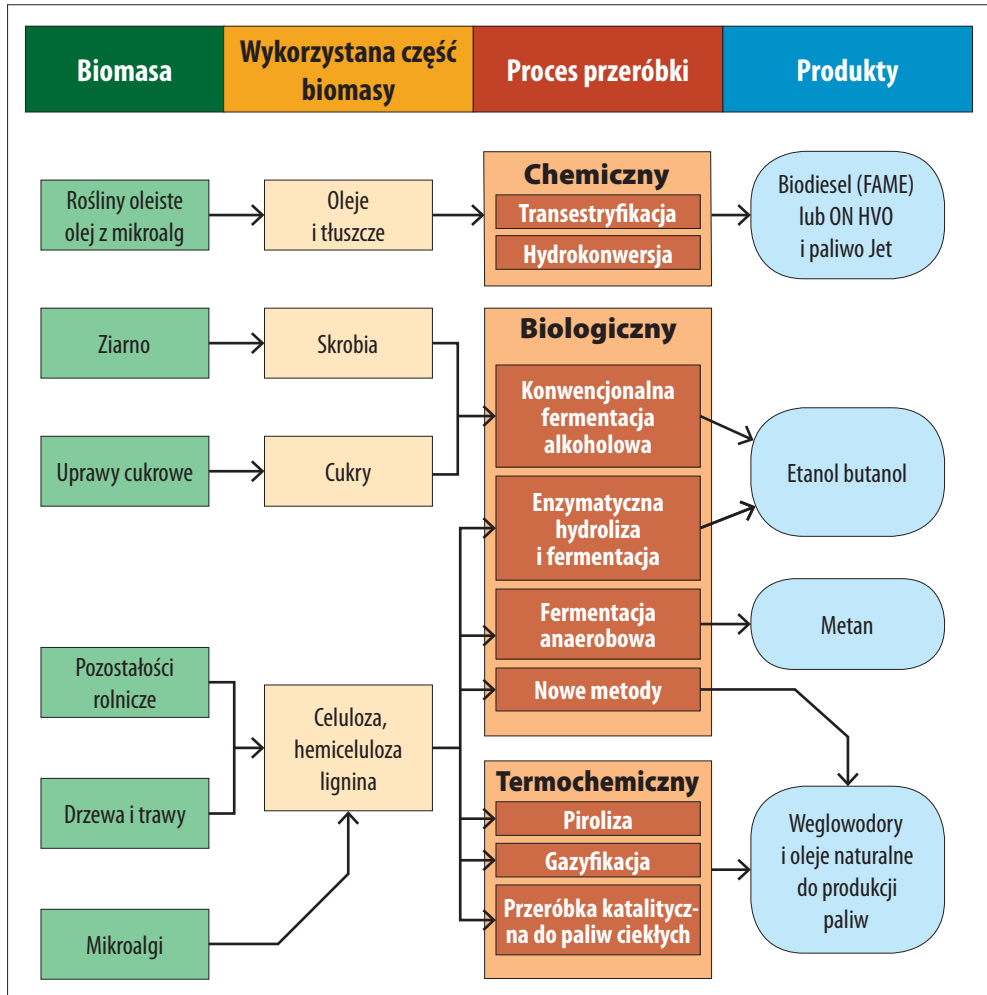
Na świecie aktualnie nadal dominującym biokomponentem stosowanym do paliw do silników o zapłonie iskrowym jest bioetanol, otrzymywany z trzciny cukrowej i kukurydzy (Brazylia, Europa) czy ziemniaków, zbóż i buraków cukrowych (Europa), oraz wytwarzany z zastosowaniem bioetanolu eter etylo-tert-butylowy (EETB). Natomiast w przypadku paliw do silników o zapłonie samoczynnym podstawowym biokomponentem jest FAME wytwarzane na bazie oleju rzepakowego i sojowego. W ciągu ostatnich kilku lat zaobserwowano jednak znaczący wzrost produkcji węglowodorowego biokomponentu otrzymywanego w wyniku hydrokonwersji olejów roślinnych (proces HVO), którego sumaryczna produkcja w Europie, USA i Azji (Singapur) w 2015 r. przekroczyła już 3,5 mln ton.



Rys. 2. Kierunki konwersji biomasy z alg do biopaliw III generacji [17]

Duży nacisk kładziony w USA oraz UE na rozwój paliw bioodnawialnych i idący za tym rozwój technologii pozwoliły na wdrożenie w skali przemysłowej nowych technologii, bazujących na nowych surowcach służących do wytwarzania paliw bioodnawialnych kolejnych generacji. Na rysunku 3 przedstawiono kluczowe kierunki przetwarzania biomasy w zależności od typu surowca i zastosowanej technologii [19, 20].





Rys. 3. Kierunki przetwarzania biomasy do biopaliw ciekłych i gazowych [19]

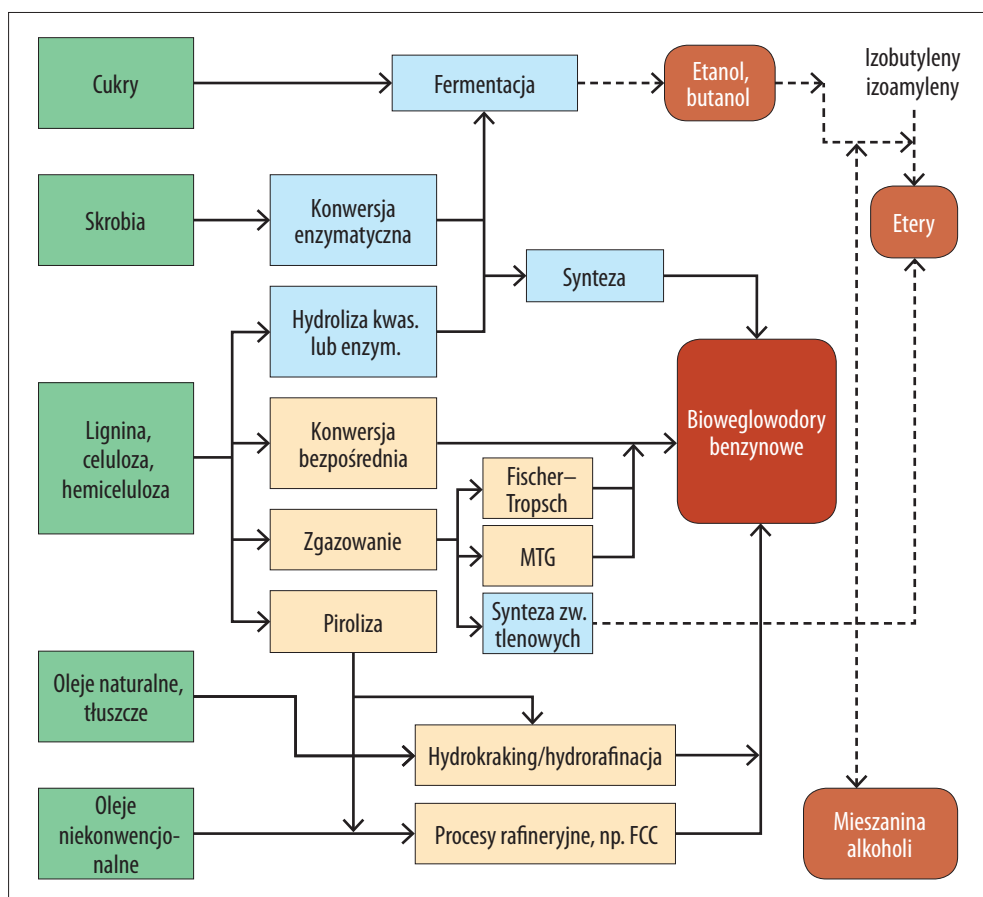
Klasyczne technologie wytwarzania bioetanolu I generacji, jak i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) do celów paliwowych są szeroko znane i stosowane od co najmniej kilkunastu lat, dlatego też nie są objęte zakresem niniejszej pracy.

W Europie jednym z pionierów wdrażających na skalę przemysłową, na początku lat 90. XX wieku, technologię wytwarzania benzyn silnikowych z udziałem bioetanolu (tzw. benzyna etanolowa) był Instytut Technologii Nafty (obecnie INiG – PIB).

## I.2.2. Technologie wytwarzania biokomponentów do silników o zapłonie iskrowym

Technologie służące do wytwarzania biokomponentów do silników o zapłonie iskrowym można podzielić ze względu na charakter otrzymanego produktu na dwie podstawowe grupy (rys. 4.) [21, 22]:

- biokomponenty będące związkami tlenowymi;
- biokomponenty węglowodorowe.



Rys. 4. Kierunki przetwarzania biomasy do biokomponentów paliw do silników o zapłonie iskrowym [21]

Biokomponenty alkoholowe (bioetanol, biobutanol) mogą powstawać w wyniku procesu fermentacji cukrów i skrobi oraz dwu- lub kilkietapowego procesu rozkładu i przetworzenia lignocelulozy. Wytwarzanie biokomponentów węglowodorowych jest bardziej skomplikowane, ponieważ ich otrzymanie wiąże się z zastosowaniem procesów:

- zgazowania i syntezy Fischera–Tropscha;
- pirolizy i katalitycznej hydrokonwersji czy krakingu katalitycznego (FCC).

Możliwe jest również otrzymywanie biowęglowodorów benzynowych w sposób dwuetapowy, czego przykładem jest proces EtG (*Ethanol to Gasoline*). W I etapie w wyniku fermentacyjnej przeróbki skrobi, cukrów czy lignocelulozy uzyskuje się bioetanol, z którego w II etapie wytwarza się biokomponent węglowodorowy.

## Bioetanol

Bioetanol I generacji stanowi obecnie podstawowy biokomponent stosowany do produkcji paliw silnikowych. Udział innych biokomponentów w wytwarzaniu benzyn silnikowych jest w porównaniu z nim znikomy. Bioetanol wprowadza się do benzyn silnikowych w ilości do 5% (V/V) lub pod postacią eteru etylo-tert-butyłowego (EETB) w ilości do 15% (V/V). W najbliższym czasie nowelizacja prawa krajowego umożliwi podniesienie zawartości bioetanolu w benzynach odpowiednio do 10% i 22% (V/V). W niektórych krajach (Szwecja, Francja) rozwijana jest również produkcja i sprzedaż biopaliwa E85, zawierającego 85% (V/V) bioetanolu.

Należy także dodać, że istnieje możliwość wytwarzania na bazie bioetanolu biopaliwa do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Produkt ten, o nazwie ED95, zawiera ok. 95% (V/V) bioetanolu, a drugi składnik to specjalny pakiet cetanowy, umożliwiający pracę silnika Diesla. Badania nad produkcją tego biopaliwa prowadzone są również w Instytucie Nafty i Gazu, a ich efektem jest opracowanie zarówno samej technologii wytwarzania paliwa ED95, jak i własnego dodatku cetanowego. Na skalę przemysłową paliwo to produkowane jest w Szwecji i stosuje się je do zasilania autobusów komunikacji miejskiej.

Surowcem do wytwarzania bioetanolu II generacji jest biomasa lignocelulozowa, w skład której wchodzi: celuloza (40–55% suchej masy), hemiceluloza (24–40% suchej masy) i lignina (18–25% suchej masy) [23, 24, 25]. Celuloza i hemiceluloza stanowią surowiec do produkcji bioetanolu, natomiast lignina jest produktem odpadowym.

Proces otrzymywania bioetanolu z biomasy celulozowej przebiega według następujących etapów [26]:

- I) obróbka wstępna biomasy (przegrzana para wodna, gorąca woda, roztwory kwasów i zasad);

- II) hydroliza celulozy i hemicelulozy do cukrów C<sub>6</sub> (glukoza) i C<sub>5</sub> (ksyloza) – proces enzymatyczny;
- III) fermentacja cukrów C<sub>5</sub> i C<sub>6</sub> do etanolu (klasyczna fermentacja za pomocą drożdży);
- IV) oczyszczanie etanolu (destylacja);
- V) utylizacja ligniny (spalanie).

Wytwarzanie bioetanolu z odpadowej biomasy (lignocelulozy) napotyka na wiele problemów, do których należą: zbyt niska efektywność procesu obróbki wstępnej, wysoki koszt enzymów do procesu hydrolizy, zbyt niska efektywność tego procesu (badania prowadzone są w kierunku genetycznie modyfikowanych drożdży) oraz trudności w równoległym przebiegu procesów fermentacji ksylozy i glukozy. Rozwój technologii w tym obszarze obserwuje się przede wszystkim w USA [27, 28].

Bioetanol (jak również biometanol) może być także wykorzystywany do wytwarzania eterów. Etery etylo-tert-butyłowy i etylo-tert-amylowy otrzymane przy zastosowaniu bioetanolu II generacji mogą zostać zakwalifikowane do biokomponentów II generacji.

### **Biobutanol**

Biobutanol uzyskuje się w procesie fermentacji biomasy, w warunkach beztlenowych, przy wykorzystaniu bakterii *Clostridium*. Jednym z gatunków bakterii przeprowadzających fermentację jest *Clostridium acetobutylicum*. Fermentację taką nazwano ABE (*acetone-butanol-ethanol*) ze względu na nazwy głównych produktów tego procesu [29, 30]. Bakteria *Clostridium acetobutylicum* umożliwia przeprowadzenie bezpośredniej fermentacji do biobutanolu nie tylko surowców typu skrobia, ale również odpadowych surowców celulozowych. Biobutanol do produkcji paliw ma obecnie zdecydowanie mniejsze znaczenie i wykorzystanie niż bioetanol, jednakże obserwuje się powolny wzrost jego produkcji.

### **Biokomponenty węglowodorowe do benzyn silnikowych**

Technologie wytwarzania biowęglowodorów, które mogłyby być stosowane do produkcji benzyn silnikowych, są na etapie prac badawczych albo instalacji pilotażowych. Dlatego też biokomponenty tego rodzaju nie są jeszcze wykorzystywane na skalę przemysłową do wytwarzania benzyn silnikowych. Najbardziej zaawansowane w badaniach tego biokomponentu są firmy w USA, gdzie prowadzono już testy eksploatacyjne pojazdów zasilanych tego rodzaju biopaliwem.

Biowęglowodory do silników o zapłonie iskrowym mogą być wytwarzane z biomasy w oparciu o kilka procesów [31]: MtG (*Methanol to Gasoline*), np. technologie: ExxonMobil

i Haldor Topsøe's TIGAS, EtG (*Ethanol to Gasoline*), np. technologia Ekobenz, Virent's BTL, Fischera–Tropscha (zgazowanie biomasy i synteza F–T), oraz *co-processing* frakcji próżniowych i ciekłych półproduktów z biomasy, np. olejów roślinnych czy bioolejów z procesu pirolizy biomasy.

Procesy MtG oraz EtG (bioetanol I lub II generacji) prowadzone są w temperaturach od 300°C do 450°C, przy ciśnieniu 1–4 MPa, z zastosowaniem katalizatora zawierającego zeolit ZSM-5 [32, 33]. Na uwagę zasługuje proces EtG polskiej firmy Ekobenz. Ta innowacyjna w skali światowej technologia jest już na etapie budowy instalacji przemysłowej o wydajności 20 tys. ton/rok komponentu węglowodorowego i ma zostać uruchomiona w roku 2016 r.

Proces EtG składa się z trzech podstawowych etapów:

- odwodnienie etanolu;
- oligomeryzacja etylenu i aromatyzacja;
- wydzielenie frakcji benzynowej z „szeroko wrzącego” produktu.

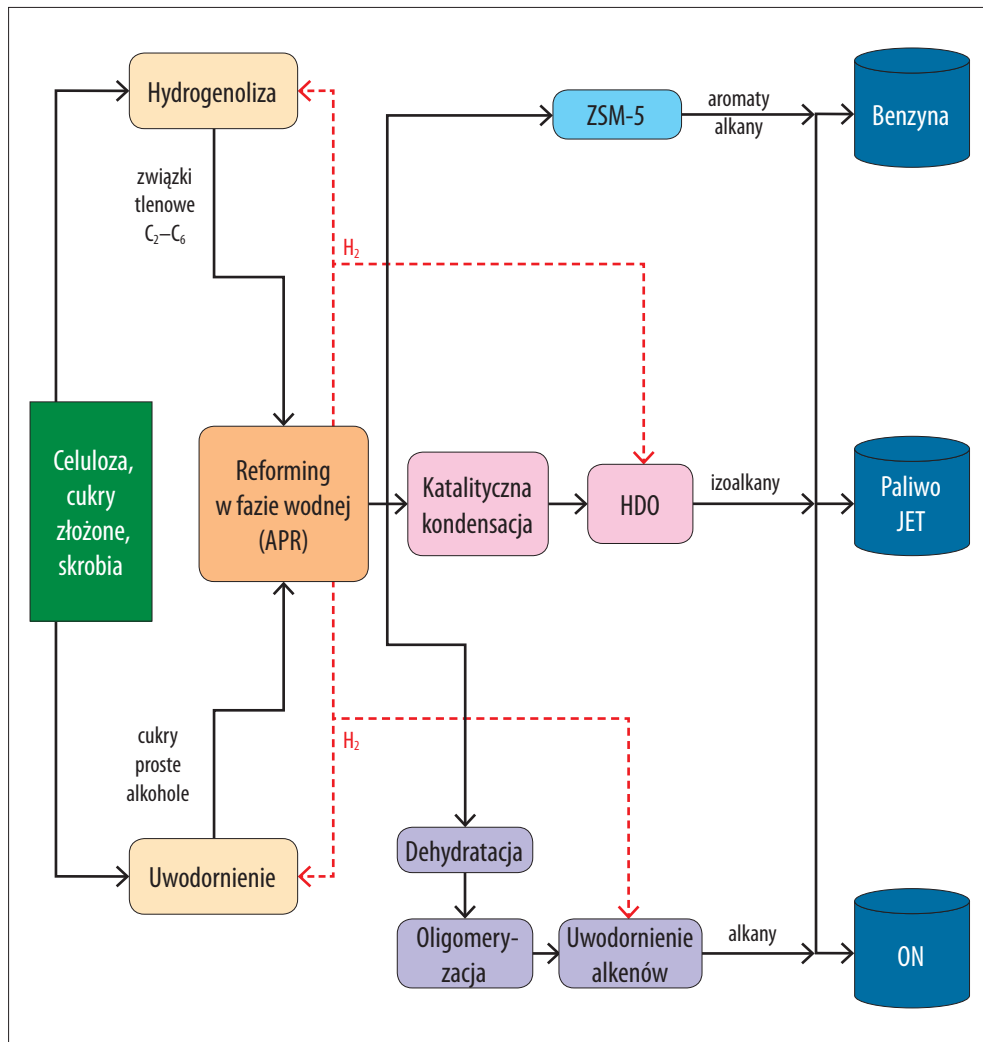
Uzyskany w wyniku procesu EtG biokomponent charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do bazowej benzyny silnikowej i w zależności od ukierunkowania procesu może zawierać od 20% do 50% (V/V) węglowodorów aromatycznych i 10% do 30% (V/V) węglowodorów olefinowych. Produkt charakteryzuje się wysoką liczbą oktanową (LOB), przekraczającą 95 jednostek, dlatego też z powodzeniem może być stosowany do wytwarzania benzyn silnikowych.

Kolejna technologia produkcji biokomponentów benzynowych, o nazwie BioForming, została opracowana przez firmę Virent (rys. 5) [34, 35]. BioForming to proces kompleksowy, do którego surowcem jest biomasa, umożliwiającą wytwarzanie różnego rodzaju frakcji węglowodorowych, które mogą zostać wykorzystane jako komponenty benzyn silnikowych, paliwa lotniczego Jet, olejów napędowych lub do produkcji chemikaliów. Kluczowy element tej technologii stanowi instalacja APR, w której z wstępnie przetworzonej biomasy (hydrogenoliza/uwodornienie) uzyskuje się mieszaninę węglowodorów i związków tlenowych. Mieszanina ta poddawana jest następnie dalszej przeróbce na poszczególne rodzaje paliw.

Biokomponent benzynowy z tego procesu zawiera zarówno węglowodory aromatyczne, jak i izoparafinowe i charakteryzuje się liczbą oktanową na poziomie 93–98 jednostek. Cechą wyróżniającą tę technologię jest możliwość wytwarzania wodoru, niezbędnego do realizacji poszczególnych jej etapów.

Prowadzone są również badania otrzymywania biokomponentów benzynowych w procesie *co-processingu*, prowadzonym przy zastosowaniu rafineryjnej instalacji krakingu katalitycznego (FCC) [36, 37]. Do surowca, który typowo składa się z frakcji próżniowych

(uzyskanych z ropy naftowej), dodawany jest ciekły komponent w ilości do 20% (V/V), np. bioolej (z pirolizy biomasy) lub produkt otrzymany z hydrokonwersji olejów roślinnych. Wytworzona w ten sposób benzyna krakingowa pod względem składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych nie odbiega parametrami od benzyny otrzymanej z surowca naftowego na instalacji FCC.



Rys. 5. Schemat ideowy procesu BioForming

### I.2.3. Technologie wytwarzania biokomponentów do paliwa lotniczego Jet

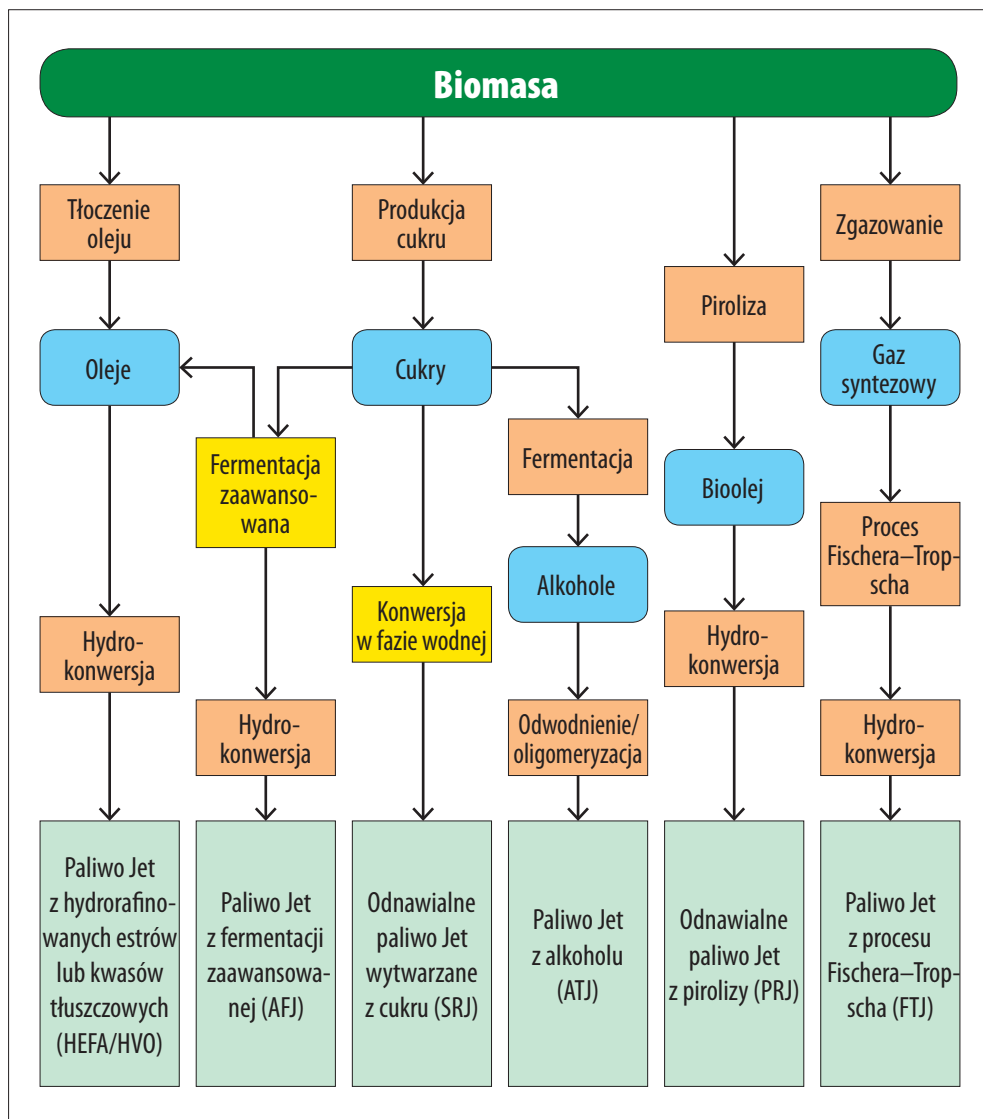
Paliwo lotnicze do turbinowych silników lotniczych (Jet) jest zawsze poddawane ścisłemu nadzorowi, a do jego produkcji mogą być stosowane jedynie wyselekcjonowane komponenty. Wprowadzanie nowych komponentów oraz dodatków uszlachetniających wymagało przejścia długiego i kosztownego procesu certyfikacji, dlatego też temat biokomponentów do paliw lotniczych nie był traktowany jako bardzo istotny. Dopiero w ciągu kilku ostatnich lat zaobserwowano gwałtowny rozwój zarówno technologii, jak i przemysłowych instalacji służących do wytwarzania tego rodzaju produktów. Powodem tego był z jednej strony rozwój technologii umożliwiających uzyskanie wysokiej jakości węglowodorowych biokomponentów, a z drugiej strony – zwiększenie w Europie i USA presji na wprowadzenie biokomponentów również do tego rodzaju paliwa silnikowego.

Formalną możliwość wprowadzania biokomponentów węglowodorowych do paliwa lotniczego typu Jet umożliwiło ustanowienie w 2009 r. nowej edycji normy ASTM D 7566 [38], w której określono rodzaje i właściwości możliwych do zastosowania biokomponentów oraz wymagania dla otrzymywanego paliwa. Przeprowadzone testy wykazały, że paliwo lotnicze Jet A-1 zawierające biokomponent węglowodorowy w ilości do 50% (V/V) jest równie bezpieczne jak stosowane obecnie klasyczne paliwa lotnicze pochodzenia naftowego [39]. Jedyną przeszkodą w wykorzystywaniu biokomponentów do wytwarzania paliwa Jet jest ich niewielka produkcja, jednakże nowe inwestycje realizowane przez firmy: Solazyme, Honeywell UOP, Solena, Sapphire Energy, Imperium Renewables czy Neste Oil wskazują na szybki rozwój tej branży biopaliwowej [40].

Opracowanych zostało szereg procesów technologicznych służących do wytwarzania biokomponentów do paliwa lotniczego typu Jet (rys. 6) [41, 42]. Technologie te umożliwiają produkcję wysokiej jakości frakcji węglowodorowych o zakresie wrzenia typowym dla komponentów paliwa lotniczego (ok. 170–245°C) oraz składzie grupowym i właściwościach fizykochemicznych zgodnych z obowiązującymi wymaganiami dla paliwa lotniczego [38].

Nie wszystkie z przedstawionych rozwiązań technologicznych zostały skomercjalizowane [43]. Jedynym zrealizowanym na skalę przemysłową procesem jest technologia HEFA/HVO, w której surowcem są oleje roślinne, oleje zużyte, tłuszcze zwierzęce oraz rybne. W najbliższym czasie zostanie wdrożona na skalę przemysłową produkcja paliwa lotniczego otrzymywanego z gazu syntezowego powstałego ze zgazowania biomasy (FTJ). Biokomponenty jedynie z tych dwóch technologii posiadają oficjalne certyfikaty dopuszczające do wykorzystania ich w lotnictwie. Pozostałe technologie, stosujące pirolizę biomasy i uwodornienie biooleju czy proces ATJ (*Alcohol to Jet fuel*), analogiczny do technologii

EtG (*Ethanol to Gasoline*), oraz proces AFJ, wykorzystujący do fermentacji nowej generacji enzymy, drożdże i bakterie, pozostają na razie na etapie instalacji pilotażowych lub w fazie badawczej (tab. 1).



Rys. 6. Ścieżki technologiczne wytwarzania paliwa lotniczego Jet [41]



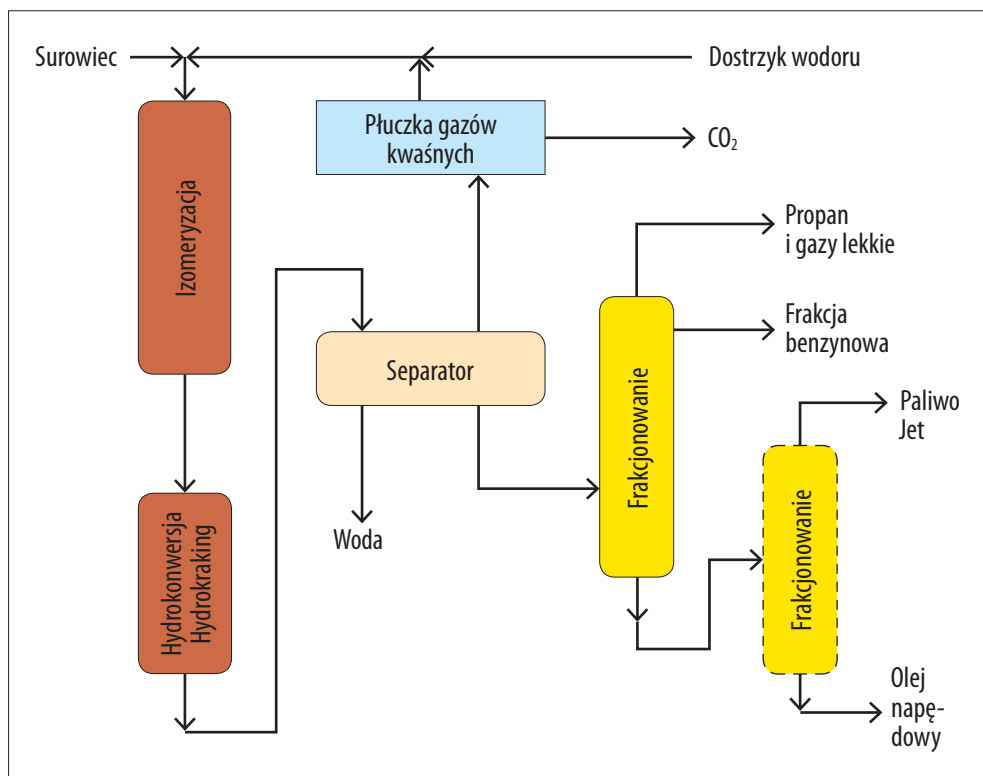
**Tabela 1. Komerccjalizacja technologii produkcji biokomponentów do paliwa Jet [43]**

Technologia produkcji biopaliwa Jet	Certyfikat do stosowania w lotnictwie	Surowiec	Stan technologii	Uwagi
Uwodorniony olej roślinny (HVO) lub hydrorafinowane estry i kwasy tłuszczowe (HEFA)	Tak	Oleje roślinne, odpady z przemysłu spożywczego, produkty uboczne z rafinacji olejów roślinnych, olej z alg	Stosowana komercyjnie (z wyjątkiem oleju z alg)	Najpopularniejszy sposób produkcji biopaliwa Jet
Proces Fischera–Tropscha (F–T)	Tak	Biomasa z drewna (lignoceluloza)	Faza badawcza zakończona, brak zastosowania komercyjnego	Współpraca firm BA i Solena w celu uruchomienia instalacji w 2015 r.
Hydrorafinowany olej popirolityczny (HPO)	Nie	Biomasa z drewna (lignoceluloza)	Faza pilotażowa	–
Biopaliwa z innych rodzajów biomasy/ cukrów	Nie	Cukry, skrobia	Faza pilotażowa	Produkcja biopaliwa Jet z alkoholu w trakcie certyfikacji ASTM

Proces produkcji biokomponentu paliwa Jet metodą HVO i HEFA, która jako jedyna została wdrożona obecnie na skalę przemysłową, składa się z trzech kluczowych etapów (według Honeywell UOP):

- hydrokonwersji triglicerydów i kwasów tłuszczowych obecnych w oleju roślinnym;
- selektywnego krakingu oraz izomeryzacji węglowodorów *n*-parafinowych;
- rozdestylowania szerokiej frakcji izoparafinowej na poszczególne produkty (w tym produkt podstawowy – frakcję Jet).

Technologia ta jest bardzo zbliżona do technologii wytwarzania biokomponentu do oleju napędowego. Stosowane są te same procesy oraz surowce, a także istnieje możliwość wykorzystania tych samych instalacji. Jediną różnicę stanowi etap selektywnego hydrokrakingu/krakingu, który umożliwia uzyskanie odpowiednio dużej wydajności frakcji Jet kosztem frakcji oleju napędowego. Uproszczony schemat takiego procesu przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat procesu *Ecofining (Green Diesel)* firmy Honeywell UOP z możliwością wytwarzania paliwa lotniczego [44]

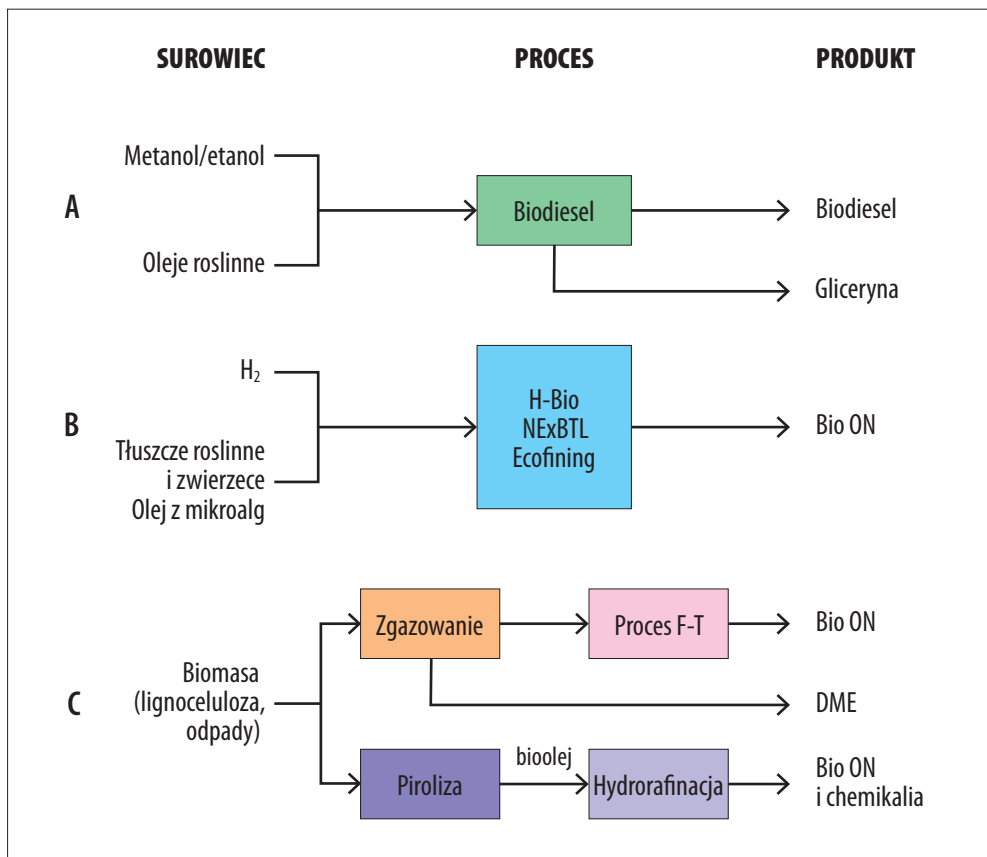
## I.2.4. Technologie wytwarzania biokomponentów do silników o zapłonie samoczynnym (silnik Diesla)

Technologie produkcji biokomponentów do silników o zapłonie samoczynnym można podzielić na trzy podstawowe rodzaje ze względu na wykorzystywany surowiec biodegradowalny oraz typ procesu (rys. 8) [45]:

- transestryfikacja olejów roślinnych z udziałem metanolu lub etanolu (schemat A);
- katalityczna hydrokonwersja olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych i oleju z mikroalg (schemat B);

- konwersja biomasy lignocelulozowej i odpadowej (schemat C):
  - » proces zgazowania + synteza Fischera–Tropscha,
  - » proces pirolizy + katalityczna hydorafinacja.

W pierwszym przypadku uzyskuje się klasyczny już biokomponent pod postacią estrów metylowych (etylowych) kwasów tłuszczowych, który stosowany jest obecnie na szeroką skalę przez światowy przemysł paliwowy do wytwarzania oleju napędowego. Natomiast w drugim i trzecim przypadku otrzymuje się produkt czysto węglowodorowy, który jeżeli surowiec był produktem niespożywczym, może zostać zakwalifikowany do biopaliw II generacji.



Rys. 8. Technologie wytwarzania biokomponentów/biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym [45]

W dalszej części tego punktu omówiono poszczególne procesy służące do wytwarzania biokomponentów do silników Diesla. Proces hydrokonwersji olejów roślinnych, będący przedmiotem niniejszej pracy, został przedstawiony osobno, w kolejnym punkcie.

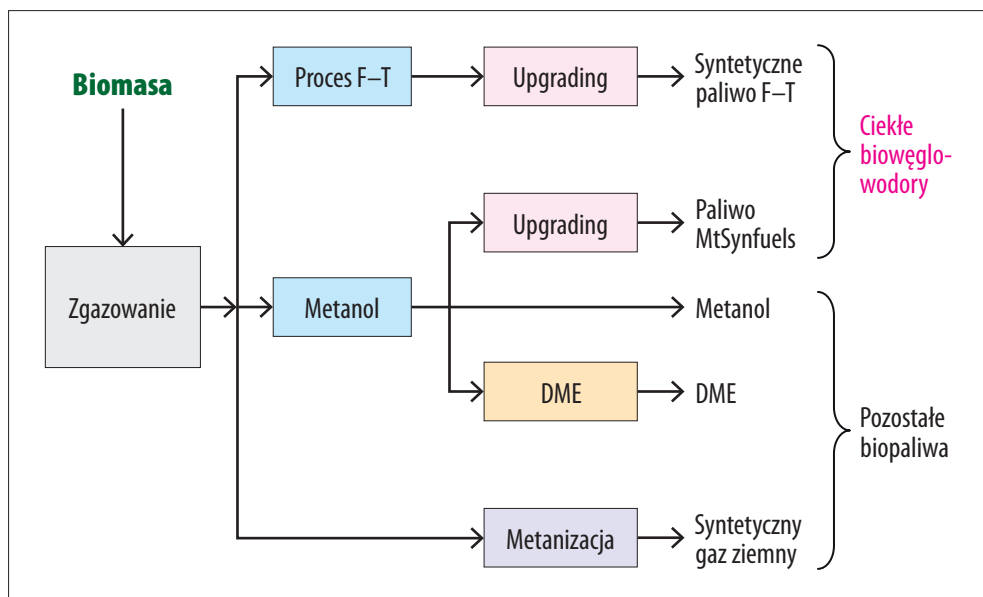
### Ciekłe i gazowe biopaliwa węglowodorowe uzyskiwane z procesów zgazowania biomasy

Proces wytwarzania ciekłych węglowodorów z biomasy poprzez jej zgazowanie polega w pierwszym podstawowym etapie na otrzymaniu gazu syntezowego ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Następnie, w zależności od zastosowanej technologii, proces ten można prowadzić w dwóch wariantach [46, 47]:

- jednoetapowo (synteza F-T): gaz syntezowy  $\rightarrow$  węglowodory ciekłe;
- dwuetapowo: gaz syntezowy  $\rightarrow$  synteza metanolu  $\rightarrow$  węglowodory ciekłe.

Schemat takich rozwiązań na przykładzie technologii MtSynfuels przedstawiono na rysunku 9.

Proces zgazowania biomasy może być realizowany w sposób jedno- lub dwustopniowy. W procesie jednostopniowym gaz syntezowy uzyskiwany jest w sposób bezpośredni z biomasy.



Rys. 9. Wytwarzanie biowęglowodorów oparte na procesie zgazowania biomasy

Proces przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach wysoko- (1200÷1400°C) lub niskotemperaturowych (800÷1000°C). W procesie dwustopniowym, w I etapie, prowadzonym w temperaturze ok. 500°C i bez dostępu powietrza, w wyniku pirolizy biomasy otrzymuje się tzw. biogaz oraz frakcję ciekłą, tzw. bioolej, który następnie w II etapie poddawany jest procesowi zgazowania. Z uzyskanych produktów poreakcyjnych wydzielany i oczyszczany jest gaz syntezowy. Bezpośrednie wytwarzanie z gazu syntezowego różnego rodzaju produktów węglowodorowych umożliwia proces F–T. Komponenty benzynowe otrzymuje się, prowadząc proces w reaktorze ze złożem fluidalnym lub cyrkulującym w temperaturze ok. 340°C, przy zastosowaniu katalizatora żelazowego. Frakcję węglowodorową o zakresie wrzenia oleju napędowego wytwarza się w reaktorze ze złożem stałym lub zawieszinowym, w temperaturze ok. 220°C, przy zastosowaniu katalizatora żelazowego lub kobaltowego.

Przemysłowe technologie wytwarzania węglowodorowych biokomponentów paliwowych w wyniku dwustopniowego zgazowania biomasy zostały opracowane m.in. przez firmy Choren i Lurgi. W technologii Carbo-V firmy Choren [48] proces produkcji biopaliwa węglowodorowego przebiega w sposób następujący:

- piroliza biomasy i uzyskanie biooleju (zawierającego węglowodory i związki tlenowe);
- zgazowanie ciekłego produktu (biooleju) otrzymanego w wyniku pirolizy biomasy;
- synteza węglowodorów (Fischera–Tropscha) z gazu syntezowego uzyskanego ze zgazowania biomasy;
- rozfrakcjonowanie mieszaniny węglowodorów typu  $C_nH_{2n}$  lub  $C_nH_{2n+2}$ .

Otrzymane w wyniku rozdestylowania frakcje, będące mieszaninami węglowodorów parafinowych i olefinowych, poddawane są dalszym procesom, takim jak hydorafinacja, kraking katalityczny czy hydroizomeryzacja, mającymi na celu nadanie poszczególnym produktom odpowiednich parametrów jakościowych.

W przypadku technologii MtSynfuels firmy Lurgi [49–51] do momentu uzyskania gazu syntezowanego proces przebiega praktycznie analogicznie jak w przypadku rozwiązania firmy Choren. Następnie z gazu syntezowego otrzymywany jest metanol, z którego w procesie MtSynfuels uzyskuje się mieszaninę węglowodorów. Proces MtSynfuels składa się z trzech zasadniczych etapów:

- wytwarzanie olefin ( $C_3H_6$ ) z metanolu:
  - »  $CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3$  (DME) +  $H_2O$
  - »  $CH_3OCH_3 \rightarrow C_3H_6$  +  $H_2O$

- oligomeryzacja olefin:
  - »  $C_3H_6 \rightarrow \text{np. } C_{12}H_{24}$
- selektywne uwodornienie mieszaniny węglowodorów i rozdział na poszczególne produkty (LPG, frakcja benzynowa, frakcja oleju napędowego, oleje bazowe).

### **Biopaliwa węglowodorowe uzyskiwane w procesie hydropirolizy lignocelulozy**

Proces hydropirolizy biomasy HTU (*Hydro Thermal Upgrading*) rozwijany jest przez kilka firm, głównie holenderskich, w tym Biofuel B.V. oraz Shell i Total [52, 53]. W procesie tym w wyniku hydropirolizy lignocelulozy odpadowej uzyskiwane są biogaz oraz bioolej, tzw. *biocrude*, zawierający ok. 18% (*m/m*) tlenu, który następnie poddawany jest procesowi hydrokonwersji do węglowodorów.

Proces przebiega w następujących etapach:

- wstępne oczyszczanie surowca (biomasy);
- hydropiroliza biomasy (ciśnienie 10–20 MPa, temperatura 300–360°C);
- katalityczne hydroodtlenianie biooleju uzyskanego w wyniku hydropirolizy;
- rozfrakcjonowanie mieszaniny węglowodorów typu  $C_nH_{2n+2}$  na poszczególne produkty.

Jako produkty w tym procesie uzyskuje się: węglowodory  $C_1$ – $C_4$ , frakcję benzynową, frakcję oleju napędowego oraz oleje bazowe.

### **Biopaliwa węglowodorowe uzyskiwane w procesie przeróbki oleju talowego**

Olej talowy jest jednym z surowców pochodzenia roślinnego, który może być wykorzystywany do wytwarzania biokomponentów węglowodorowych. Surowiec ten powstaje jako produkt uboczny w procesie przetwarzania celulozy. Stanowi mieszaninę kwasów żywiczych (głównie abietynowych) i kwasów tłuszczowych, zawiera również innego rodzaju związki organiczne, m.in. związki siarki, produkty utleniania kwasów oraz wyższe alkohole [54]. Surowy olej talowy poddawany jest w pierwszym etapie procesowi oczyszczania, a następnie głębokiej hydrokonwersji w celu usunięcia siarki, tlenu, azotu. Uzyskaną w ten sposób szeroką frakcją węglowodorową poddaje się następnie rozdestylowaniu na poszczególne frakcje, a głównym produktem jest węglowodorowy biokomponent oleju napędowego [55].

Technologia przetwarzania surowego oleju talowego do komponentu paliwa silnikowego została wdrożona na skalę przemysłową m.in. przez firmę UPM Lappeenranta Bio-

refinery. W 2014 r. w Finlandii uruchomiono instalację, która umożliwiła wyprodukowanie 100 tys. ton/rok komponentu oleju napędowego o nazwie BioVerno.

### **Eter dimetylowy(DME)**

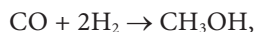
Dimetyloeter jest bezbarwnym gazem, który może być stosowany jako biopaliwo II generacji w silnikach o zapłonie samoczynnym. Pod względem technicznym zasilanie silnika Diesla tym biopaliwem jest bardzo zbliżone do zasilania silników LPG czy LNG.

Podstawowe właściwości DME [56]:

- wysoka liczba cetanowa: (55–60 jednostek);
- gęstość w temperaturze 20°C: 0,66–0,67 kg/m<sup>3</sup>;
- temperatura wrzenia: –23,7°C;
- wartość opałowa: 28,4 MJ/kg;
- niska temperatura zapłonu (–41°C);
- bardzo niska emisja cząstek stałych i tlenków azotu;
- stosowanie DME wymaga doposażenia samochodu w specjalny układ zasilania.

Proces wytwarzania DME realizowany jest najczęściej dwuetapowo [57]:

I) wytworzenie metanolu z gazu syntezowego:



II) dehydratacja metanolu:



Możliwe jest również otrzymywanie DME w procesie jednoetapowym, bezpośrednio z gazu syntezowego, przy wykorzystaniu układu dwóch katalizatorów w reaktorze umożliwiających przeprowadzenie reakcji wytworzenia, a następnie dehydratacji metanolu [58]:



Od wielu lat trwają w Europie, Stanach Zjednoczonych oraz Japonii prace nad zastosowaniem biopaliwa DME do zasilania silników Diesla, obejmujące również testy drogowe.

Technologie wytwarzania DME zostały skomercjalizowane, jednak skala produkcji tego biopaliwa jest niewielka. Niewątpliwą barierą dla rozwoju rynku DME jest konieczność budowy osobnego systemu magazynowania i dystrybucji, o wymaganiach zbliżonych do systemu dystrybucji LPG. Nie bez znaczenia pozostaje również konieczność dostosowania silnika Diesla do zasilania tym biopaliwem (inny układ paliwowo-wtryskowy).

## **I.3. Proces hydrokonwersji olejów roślinnych (HVO)**

### **I.3.1. Podstawy procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego**

Biokomponent uzyskiwany w procesie hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych występujący pod nazwą HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*) jest węglowodorową frakcją parafinową otrzymywaną w wyniku katalitycznego procesu hydrokonwersji triglicerydów (triacylogliceroli) kwasów tłuszczowych obecnych w olejach roślinnych i tłuszczach zwierzęcych. W przypadku zastosowania surowca niespożywczego lub odpadowego jest on kwalifikowany do biokomponentów II generacji. Triglicerydy można podzielić na proste, zawierające trzy identyczne kwasy tłuszczowe (np. oleinowe), i złożone, składające się z trzech różnych kwasów tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe ze względu na obecność/liczbę wiązań podwójnych można podzielić na nasycone (np. kwas stearynowy), jednonienasycone (np. kwas oleinowy) i wielonienasycone (np. kwas linolowy). Właściwości fizykochemiczne triglicerydu zależą od właściwości kwasów tłuszczowych (nasycone/nienasycone, położenie wiązania podwójnego w łańcuchu węglowodorowym) oraz, w przypadku triglicerydów złożonych, od wzajemnego położenia poszczególnych kwasów w cząsteczce triglicerydu. Triglicerydy nasyconych kwasów tłuszczowych mają wysoką temperaturę krzepnięcia (powyżej 30°C) oraz lepszą stabilność oksydacyjną niż triglicerydy kwasów nienasyconych, które ze względu na obecność wiązań podwójnych są bardziej reaktywne [59–61].

Na proces hydrokonwersji triglicerydów kwasów tłuszczowych składają się trzy podstawowe etapy [59, 62–64, 67–69]:

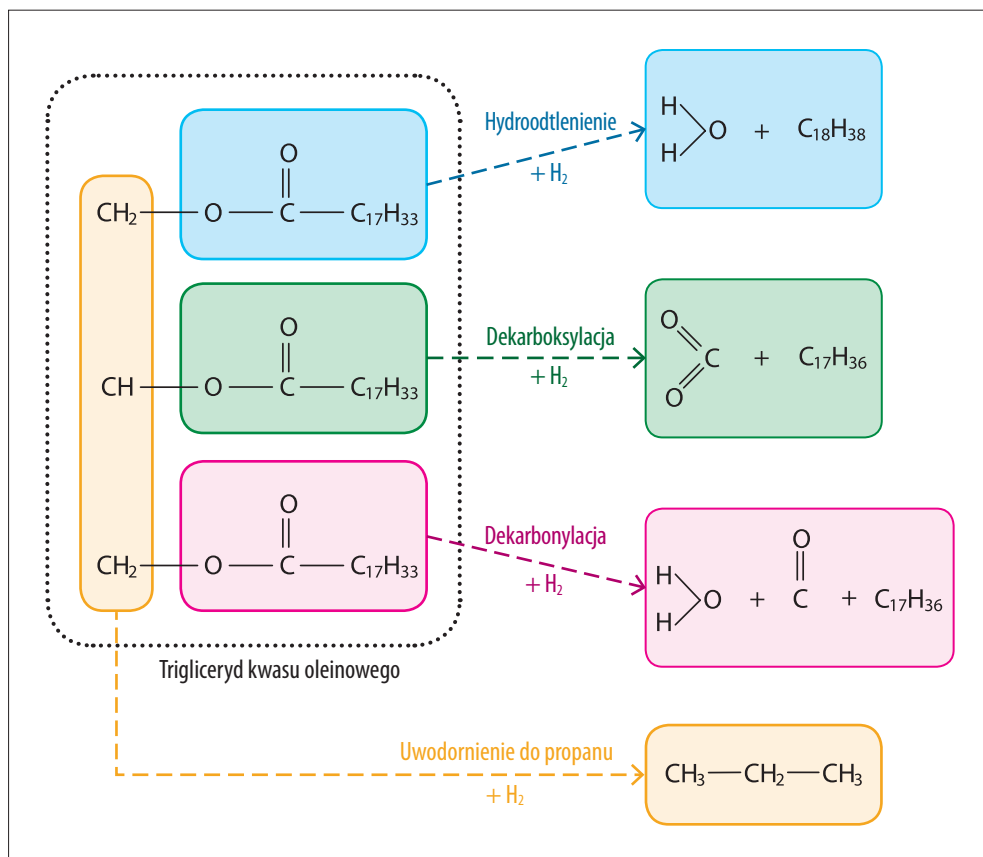
- I) uwodornienie wiązań podwójnych znajdujących się w łańcuchach węglowodorowych triglicerydu;
- II) rozpad cząsteczki triglicerydu do propenu i kwasów tłuszczowych;
- III) dekompozycja kwasów tłuszczowych do węglowodoru *n*-parafinowego z wydzielaniem wody, ditlenku węgla, tlenku węgla oraz uwodornienie propenu do propanu.



W dalszej kolejności powstałe w wyniku hydrokonwersji węglowodory parafinowe poddawane są procesowi izomeryzacji w celu poprawy parametrów niskotemperaturowych biokomponentu [59, 65, 66].

Proces selektywnego (bez dalszej konwersji) uwodornienia wiązań nienasyconych znajdujących się w cząsteczkach triglicerydów kwasów tłuszczowych znany jest pod popularnym określeniem „utwardzania tłuszczów”. Stosuje się go w przemyśle tłuszczowym do wytwarzania z olejów roślinnych stałych tłuszczów roślinnych (margaryna), a w przemyśle chemicznym do produkcji np. substytutu stałej parafiny [60, 70].

Na rysunku 10 przedstawiono przebieg reakcji zachodzących podczas hydrokonwersji triglicerydów dla triglicerydu kwasu oleinowego.



Rys. 10. Reakcje hydrokonwersji triglicerydu kwasu oleinowego

Reakcje hydrokonwersji złożonych triglicerydów: triglicerydu kwasu palmitynowego ( $C_{51}H_{98}O_6$ ), oleinowego ( $C_{57}H_{104}O_6$ ), linolowego ( $C_{57}H_{98}O_6$ ) i linolenowego ( $C_{57}H_{92}O_6$ ) prowadzą do otrzymania węglowodorów *n*-parafinowych  $C_{15}$ – $C_{18}$ :

1) Hydroodtlenienie i uwodornienie:



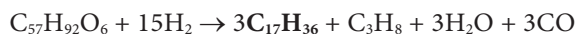
główny produkt: ***n*-heksadekan** lub ***n*-oktadekan**.

2) Dekarboksylacja i uwodornienie:



główny produkt: ***n*-pentadekan** lub ***n*-heptadekan**.

3) Dekarbonylacja i uwodornienie:



główny produkt: ***n*-pentadekan** lub ***n*-heptadekan**.

To, czy w procesie hydrokonwersji zachodzi reakcja dekarbonylacji, jest przedmiotem dyskusji. Według zespołu kierowanego przez B. Donnisa [71] w procesie hydrokonwersji triglicerydów reakcja dekarbonylacji nie zachodzi, a tlenek węgla powstaje w wyniku równowagowej reakcji:  $CO_2 + H_2 = H_2O + CO$ . Natomiast badania prowadzone przez G. W. Hubera [72] sugerują, że tlenek węgla powstaje w wyniku reakcji dekarbonylacji kwasów tłuszczowych. Niemniej jednak – jak wskazują doświadczenia prowadzone na

instalacjach przemysłowych wybudowanych na licencjach UOP i Neste Oil – w produktach reakcji hydrokonwersji triglicerydów kwasów tłuszczowych obserwuje się jedynie ditlenek węgla (oprócz propanu i wody) oraz śladowe ilości tlenku węgla, co świadczyłoby o bardzo niewielkim udziale reakcji dekarbonylacji lub też o przebiegu wtórnej reakcji tlenku węgla z wodą ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ).

Procesowi hydrokonwersji towarzyszą również reakcje uboczne, np. krakingu węglowodorów *n*-parafinowych, w wyniku czego produkt zawiera niewielką ilość lekkich węglowodorów  $\text{C}_4 \div \text{C}_7$  [71].

Hydrokonwersję olejów i tłuszczów roślinnych prowadzi się z zastosowaniem typowych katalizatorów typu  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  wykorzystywanych w przemyśle rafineryjnym [63, 73, 74]. Katalizatory te stosuje się w formie siarczkowej, co ze względu na bezsiarkowy charakter surowca (olej roślinny), niezależnie od procesu nasiarczania świeżego katalizatora, wymusza kontrolowane podawanie do reaktora związku siarki. W tym celu stosuje się następujące rozwiązania:

- dodawanie disiarczku dimetylu (DMDS) do oleju roślinnego;
- zawracanie do reaktora siarkowodoru wydzielonego z mieszaniny reakcyjnej procesu HVO;
- wprowadzanie do reaktora siarkowodoru uzyskiwanego na innej instalacji rafineryjnej.

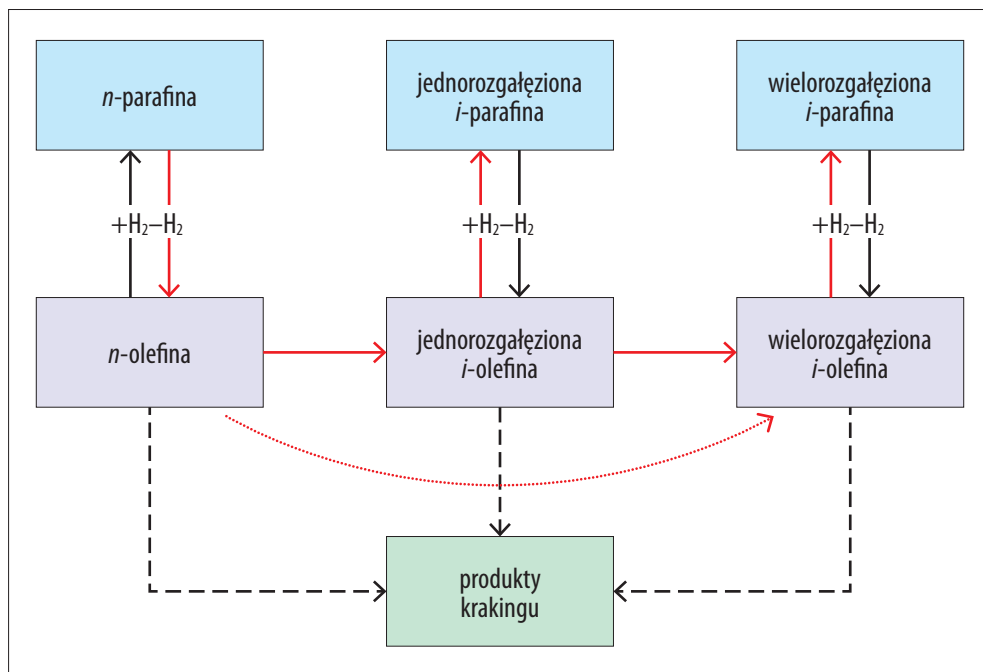
Siarkowódor otrzymywany jest w procesie regeneracji aminy, który wchodzi w skład instalacji HVO (rys. 12).

Ciągłe podawanie do reaktora substancji nasiarczającej spowalnia proces dezaktywacji katalizatora. Ze względu na obecność w produktach procesu hydrokonwersji związków nietypowych dla procesu hydrorafinacji, takich jak ditlenek i tlenek węgla oraz woda, prowadzone są badania wpływu tych związków na trwałość i aktywność katalizatora [75]. Zachodzi tu m.in. możliwość reakcji tlenku węgla z metalami zawartymi w katalizatorze (np. z niklem) z utworzeniem karbonylków.

Proces hydrokonwersji olejów i tłuszczów roślinnych w instalacjach przemysłowych prowadzony przy zastosowaniu katalizatorów rafineryjnych przebiega w sposób wystarczająco efektywny, jednak prowadzone są badania mające na celu opracowanie katalizatorów dedykowanych do tego procesu, które cechowałaby wyższa aktywność w reakcji hydroodtleniania, obniżona skłonność do tworzenia koksu, odporność na działanie wody, lepsza podatność na regenerację, wyższa tolerancja na trucizny oraz możliwość zastosowania w różnych wariantach instalacji przemysłowych [76]. Hydrokonwersja tych surowców, podobnie jak proces hydrorafinacji frakcji naftowych, może być również prowadzona

z zastosowaniem katalizatorów innego typu, np.: Ni/C, Pd/C, Pd+Pt/C, podejmowane są też próby wykorzystania katalizatorów NiMo lub CoMo w formie tlenkowej [75].

Temperatura krzepnięcia *n*-oktadekanu ( $C_{18}H_{38}$ ), podstawowego produktu procesu hydrokonwersji triglicerydów zawartych w oleju rzepakowym, wynosi  $+28^{\circ}C$ , a *n*-heptadekanu  $+21^{\circ}C$  [76]. Tak wysokie temperatury krzepnięcia uniemożliwiają bezpośrednie wykorzystanie produktu hydrokonwersji jako biokomponentu oleju napędowego. Dlatego w warunkach przemysłowych hydrokonwersja triglicerydów jest zawsze połączona z hydroizomeryzacją powstałych węglowodorów *n*-parafinowych. Proces hydroizomeryzacji prowadzony jest z zastosowaniem typowych katalizatorów izomeryzacji zawierających platynę lub pallad otrzymanych z użyciem jako nośników:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ , ZSM-11, ZSM-22 [77, 78]. Na rysunku 11 przedstawiono schemat reakcji hydroizomeryzacji *n*-parafin.



Rys. 11. Uproszczony schemat reakcji hydroizomeryzacji węglowodorów *n*-parafinowych

Głównym produktem hydrokonwersji i uwodornienia triglicerydów, a następnie izomeryzacji węglowodorów *n*-parafinowych jest ciekła frakcja parafinowa, przeznaczona

do wytwarzania oleju napędowego. Właściwości fizykochemiczne tej frakcji są zbliżone do właściwości analogicznych produktów pochodzących z przeróbki ropy naftowej, co ogranicza negatywne interakcje w czasie mieszania biokomponentu z komponentami naftowymi [79]. Produkt ten nie zawiera praktycznie siarki oraz węglowodorów aromatycznych, jest stabilny termochemicznie i charakteryzuje się bardzo wysoką liczbą cetanową (powyżej 70), dlatego też jego obecność w oleju napędowym powoduje korzystne obniżenie zawartości związków aromatycznych oraz podwyższenie liczby cetanowej [80–82]. Biokomponenty z procesu HVO ze względu na brak aromatów oraz wysoką liczbę cetanową posiadają również dobre parametry eksploatacyjne: niską skłonność do zanieczyszczania rozpylaczy oraz – poprzez bardziej efektywny proces spalania – niską emisję zanieczyszczeń [83, 84].

Propan znajduje zastosowanie w rafineryjnych procesach technologicznych, a ze względu na surowiec, z którego jest uzyskiwany, może być wykorzystany jako biokomponent do wytwarzania paliwa LPG.

Skład produktów hydrokonwersji triglicerydów zależy przede wszystkim od parametrów procesowych: temperatury, ciśnienia, czasu kontaktu surowca z katalizatorem. Wyższe ciśnienie sprzyja reakcji hydroodtleniania, natomiast wyższa temperatura – reakcji dekarboksylacji [65, 85, 86]. Nie określono jednak jednoznacznie, czy proces dekarboksylacji zachodzi dzięki obecności katalizatora, czy w wyniku krakingu termicznego cząsteczki kwasu tłuszczowego. Wpływ parametrów procesowych został omówiony w części doświadczalnej niniejszej pracy.

Jednym z problemów, które towarzyszą produkcji i wprowadzaniu węglowodoro-owego biokomponentu HVO na rynki paliwowe, jest określenie rzeczywistej zawartości węglowodorów pochodzenia biologicznego w mieszaninie z węglowodorami uzyskanymi pośrednio (węgiel kamienny, brunatny) lub bezpośrednio ze źródeł kopalnych (ropa naftowa, gaz ziemny). Ma to szczególnie znaczenie w przypadku stosowania biokomponentu w celu realizacji dyrektywy RED 2009/28/WE, zobowiązującej kraje członkowskie UE do wykorzystywania energii ze źródeł odnawialnych. W Polsce zostało to uregulowane poprzez wyznaczenie Narodowego Celu Wskaźnikowego. Realizacja zobowiązań NCW prowadzona jest m.in. poprzez wytwarzanie oleju napędowego zawierającego do 7% (V/V) biokomponentu. W przypadku FAME istnieje metoda badawcza umożliwiająca określenie zawartości bioestrów w paliwie, brakuje natomiast takiej metody w stosunku do węglowodorów wytworzonych w wyniku konwersji biomasy. Do oznaczenia zawartości biowęglowodorów (z procesu HVO lub F–T) w oleju napędowym wykorzystuje się metodę wg normy ASTM D 6866 „Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis”. W metodzie tej oznacza się stosunek  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Niestety, jest to podejście kosztowne i skomplikowane i wobec tego

wykorzystywane w nielicznych laboratoriach. Rozliczenie producentów paliw z realizacji NCW przy zastosowaniu biowęglowodorów z procesu HVO odbywa się zatem jedynie poprzez złożenie deklaracji, a jej poprawność jest weryfikowana podczas audytów.

### I.3.2. Teoretyczny bilans masowy procesu hydroodtlenienia, dekarboksylacji i uwodornienia oleju rzepakowego

Obliczenia bilansowe wykonano przy założeniu, że zachodzące w procesie hydrokonwersji oleju rzepakowego reakcje hydroodtleniania i dekarboksylacji mają ten sam udział. **Taki stosunek reakcji HDO do reakcji dekarboksylacji (50/50) został potwierdzony w części doświadczalnej niniejszej pracy. Udział reakcji HDO w temperaturze procesowej 300°C i 310°C wynosił odpowiednio 52% i 45% (pkt II.5.1).**

W celu obliczenia teoretycznego bilansu masowego procesu hydrokonwersji przyjęto modelowy skład oleju rzepakowego, opierając się na rzeczywistym składzie surowca olejowego, który został wykorzystany w części badawczej pracy (pkt II.1, tabela 11). W modelu uwzględniono cztery triglicerydy kwasów tłuszczowych występujące w oleju rzepakowym w największej ilości i przyjęto następujący skład:

- glicerydy kwasu palmitynowego:.....7% (*m/m*),
- glicerydy kwasu oleinowego:..... 66% (*m/m*),
- glicerydy kwasu linolowego:..... 19% (*m/m*),
- glicerydy kwasu linolenowego:.....8% (*m/m*).

Przedstawiony skład chemiczny modelowego oleju rzepakowego jest zgodny z pokazaną w tabeli 2 zawartością kwasów tłuszczowych w typowych przemysłowych olejach rzepakowych. Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych zależy przede wszystkim od odmiany rzepaku, z którego wytłaczany jest olej rzepakowy.

Obliczenia bilansu masowego przeprowadzono przy następujących założeniach:

- Podczas hydrokonwersji oleju rzepakowego zachodzą jedynie reakcje hydroodtleniania, dekarboksylacji oraz uwodorniania triglicerydów; nie zachodzi reakcja dekarbonylacji.
- Stosunek udziału reakcji HDO do udziału reakcji dekarboksylacji wynosi 1:1.
- Modelowy olej rzepakowy składa się wyłącznie z czterech wymienionych triglicerydów, zgodnie z przedstawionym powyżej składem.
- W procesie ulegają uwodornieniu wszystkie wiązania podwójne obecne w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych.

Tabela 2. Zawartość kwasów tłuszczowych w olejach rzepakowych

Kwasy tłuszczowe w glicerydach	Wzór chemiczny kwasu	Liczba atomów węgla w cząsteczce	Liczba wiązań podwójnych	Zawartość w oleju [% (m/m)]
Kwas palmitynowy	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	16	0	3–8
Kwas stearynowy	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	18	0	0,8–2,5
Kwas oleinowy	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	18	1	50–70
Kwas linolowy	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	18	2	15–28
Kwas linolenowy	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	18	3	6–14
Kwas erukowy	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	22	1	<2

Bilans masowy procesu hydrokonwersji dla poszczególnych składników surowca modelowego przedstawiono poniżej:

### Trigliceryd kwasu palmitynowego

*równanie reakcji chemicznej:*



*bilans według mas cząsteczkowych [g]:*

$$1612 + 30 = 636 + 678 + 88 + 108 + 132$$

*bilans w procentach masowych:*

$$98,17 + 1,83 = 38,73 + 41,29 + 5,36 + 6,58 + 8,04$$

*bilans w procentach masowych na 100% triglicerydu:*

$$100,00 + 1,86 = 39,45 + 42,06 + 5,46 + 6,70 + 8,19$$

*bilans w przeliczeniu na 1000 kg triglicerydu [kg]:*

$$1000 + 18,6 = 394,5 + 420,6 + 54,6 + 67,0 + 81,9$$

### Trigliceryd kwasu oleinowego

równanie reakcji chemicznej:



bilans według mas cząsteczkowych [g]:

$$1768 + 42 = 720 + 762 + 88 + 108 + 132$$

bilans w procentach masowych:

$$97,68 + 2,32 = 39,78 + 42,10 + 4,86 + 5,97 + 7,29$$

bilans w procentach masowych na 100% triglicerydu:

$$100,00 + 2,38 = 40,73 + 43,10 + 4,98 + 6,11 + 7,46$$

bilans w przeliczeniu na 1000 kg triglicerydu [kg]:

$$1000 + 23,8 = 407,3 + 431,0 + 49,8 + 61,1 + 74,6$$

### Trigliceryd kwasu linolowego

równanie reakcji chemicznej:



bilans według mas cząsteczkowych [g]:

$$1756 + 54 = 720 + 762 + 88 + 108 + 132$$

bilans w procentach masowych:

$$97,02 + 2,98 = 39,78 + 42,10 + 4,86 + 5,97 + 7,29$$

bilans w procentach masowych na 100% triglicerydu:

$$100,00 + 3,07 = 41,00 + 43,40 + 5,01 + 6,15 + 7,51$$

bilans w przeliczeniu na 1000 kg triglicerydu [kg]:

$$1000 + 30,7 = 410,0 + 434,0 + 50,1 + 61,5 + 75,1$$

### Trigliceryd kwasu linolenowego

równanie reakcji chemicznej:



bilans wg mas cząsteczkowych [g]:

$$1744 + 66 = 720 + 762 + 88 + 108 + 132$$

bilans w procentach masowych:

$$96,35 + 3,65 = 39,78 + 42,10 + 4,86 + 5,97 + 7,29$$

bilans w procentach masowych na 100% triglicerydu

$$100,00 + 3,79 = 41,29 + 43,69 + 5,05 + 6,20 + 7,56$$

bilans w przeliczeniu na 1000 kg triglicerydu [kg]:

$$1000 + 37,90 = 412,9 + 436,9 + 50,5 + 62,0 + 75,6$$



Bilans masowy reakcji hydrokonwersji modelowego oleju rzepakowego z uwzględnieniem założonego udziału poszczególnych triglicerydów przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3. Teoretyczny bilans masowy reakcji hydrokonwersji modelowego oleju rzepakowego**

Substraty [% (m/m)]		Produkty [% (m/m)]			
Olej rzepakowy	Wodór	Węglowodory <i>n</i> -parafinowe C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub>	Propan	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
97,48	2,52	81,76	4,89	6,01	7,34

W tabeli 4 zamieszczono teoretyczny bilans masowy procesu hydrokonwersji dla surowców zawierających 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego w mieszaninie z frakcją A-3. Wymienione powyżej mieszaniny były przedmiotem badań w końcowym etapie części doświadczalnej pracy (pkt II.9). Zastosowanie frakcji A-3 zamiast frakcji ropy wynika z faktu, że jest ona typowym komponentem oleju napędowego. Właściwości surowców przedstawiono w części doświadczalnej pracy (pkt II.1, tab. 9).

**Tabela 4. Teoretyczny bilans masowy procesu hydrokonwersji dla surowców zawierających 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego w mieszaninie z frakcją A-3<sup>1)</sup>**

Produkty hydrokonwersji oleju rzepakowego	Udział objętościowy (masowy) oleju rzepakowego w surowcu:	
	10,00 (11,05)	20,00 (21,85)
Węglowodory <i>n</i> -parafinowe [kg/t wsadu]	92,68	183,26
Propan [kg/t wsadu]	5,55	10,97
Woda [kg/t wsadu]	6,82	13,48

Produkty hydrokonwersji oleju rzepakowego	Udział objętościowy (masowy) oleju rzepakowego w surowcu:	
	10,00 (11,05)	20,00 (21,85)
CO <sub>2</sub> [kg/t wsadu]	8,32	16,45
Zużycie wodoru w procesie hydrokonwersji oleju rzepakowego obecnego w surowcu [kg/t wsadu]	2,86	5,66
Zużycie wodoru w procesie hydrowodorafinacji frakcji A-3 znajdującej się w surowcu [kg/t wsadu]	3,60	3,20
<sup>1)</sup> Gęstość frakcji A-3: 818 kg/m <sup>3</sup> , oleju rzepakowego: 915 kg/m <sup>3</sup>		

Zużycie wodoru w procesie hydrowodorafinacji atmosferycznych frakcji naftowych o zawartości siarki od 0,2% do 0,8% (*m/m*) wynosi odpowiednio od 2,5 kg do 10 kg/tonę surowca. Obliczenia wskazują, że uwodornienie mieszaniny oleju rzepakowego z frakcjami naftowymi wymaga znacznie większej ilości wodoru.

### I.3.3. Rozwój technologii hydrokonwersji olejów roślinnych

Procesy wodorowe w przemyśle tłuszczowym prowadzone są na skalę przemysłową już od ok. 100 lat. Nie są to jednak technologie całkowitej hydrokonwersji, a jedynie uwodornienia wiązań podwójnych, w wyniku którego z ciekłych olejów roślinnych uzyskuje się stałe lub półstałe produkty tłuszczowe o nienaruszonej lub lekko zmodyfikowanej strukturze triglicerydów [60]. Pierwsze prace nad hydrokonwersją olejów roślinnych, której produktem są węglowodory parafinowe, zostały podjęte już w latach 30. ubiegłego wieku. Wtedy też pojawił się pierwszy patent opisujący proces katalitycznego rozkładu olejów roślinnych [87]. Jednak dopiero w 1984 r. P. P. Nunes opublikował w swoim doktoracie przebieg procesu hydrokonwersji oleju sojowego do węglowodorów *n*-parafinowych. Reakcje prowadzone były w autoklawie przy zastosowaniu katalizatora zawierającego rod oraz ruten [88]. Autor ten w wyniku realizowanych w następnych latach badań nad procesem hydrokonwersji olejów roślinnych wykazał, że w temperaturach ok. 400°C zachodzą reakcje dekarboksylacji i dekarbonylacji kwasów tłuszczowych [89].

Na początku lat 90. ubiegłego wieku prowadzono w Kanadzie badania nad procesem hydrokonwersji tłuszczów pochodzenia zwierzęcego [90] i oleju talowego [91] do frakcji węglowodorowej, w obecności typowych katalizatorów rafineryjnych. Prace te jednak nie zostały skomercjalizowane. Kamieniem milowym w rozwoju procesu hydrokonwersji olejów naturalnych były prace badawcze podjęte na początku XXI wieku przez fiński koncern naftowy Neste Oil. Efektem tych badań było opatentowanie rozwiązań technologicznych procesu hydrokonwersji, w wyniku którego z olejów roślinnych uzyskuje się parafinową frakcję węglowodorową [92, 93], oraz paliwa do silników Diesla, skomponowanego z udziałem tego biokomponentu [94–96]. Patenty te opisują zarówno sam proces hydrokonwersji, jak i proces izomeryzacji umożliwiający uzyskanie biokomponentu o parametrach niskotemperaturowych wymaganych dla komponentów oleju napędowego. Rezultatem tych prac było oddanie do eksploatacji przez koncern Neste Oil w 2007 r. pierwszej na świecie przemysłowej instalacji HVO. Od tego momentu datuje się zintensyfikowany rozwój technologii realizujących na skalę przemysłową proces hydrokonwersji olejów naturalnych.

Dalsze badania procesu hydrokonwersji olejów naturalnych dotyczyły m.in. doboru katalizatorów, reaktorów i parametrów procesowych. W. Charusiri wraz ze współpracownikami prowadził badania nad hydrokonwersją zużytych olejów roślinnych przy ciśnieniu 1–2 MPa i temperaturze 380–430°C, z zastosowaniem następujących katalizatorów: HZSM-5, siarczanu cyrkonu i katalizatora hybrydowego składającego się z obu wymienionych katalizatorów. Czas reakcji w ciśnieniowym reaktorze autoklawowym wynosił 45–90 minut. W przypadku katalizatora hybrydowego uzyskano produkt charakteryzujący się największym udziałem węglowodorów o zakresie wrzenia typowym dla benzyn [97]. W kolejnych pracach tego zespołu badano wpływ czasu reakcji (30–120 minut); przy tych parametrach i temperaturze powyżej 400°C obok frakcji benzynowej otrzymano produkty gazowe [98]. Badania zespołu pod kierunkiem T. M. Sankaranarayanan dotyczyły hydrokonwersji mieszaniny zawierającej 20% i 40% (*m/m*) oleju słonecznikowego i 40% lub 60% (*m/m*) nieodsiarczonej frakcji oleju napędowego przy ciśnieniu 3–6 MPa, w temperaturze 320–350°C i szybkości objętościowej podawania surowca 1–4 h<sup>-1</sup>. W badaniach tych wykorzystano katalizator typu NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (w formie siarczków), do którego dodano 0,15% i 30% (*m/m*) β-zeolitu (BEA). W wyniku zastosowania katalizatora zawierającego 30% (*m/m*) β-zeolitu uzyskano prawie 100% konwersję surowca do węglowodorów [99]. Badania procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego realizował m.in. P. Simacek z zespołem [100]. Testy katalityczne prowadzono w reaktorze przepływowym w temperaturach 260–340°C i przy ciśnieniu 7 MPa. W badaniach zastosowano trzy katalizatory NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, różniące się

zawartością NiO i MoO<sub>3</sub>: 3,8/17,3%; 2,6/15,0%; 2,6/8,8% (*m/m*). Całkowitą konwersję oleju rzepakowego do węglowodorów uzyskano w temperaturach powyżej 310°C. W badaniach hydrokonwersji zużytego oleju spożywczego, które prowadził zespół Y. Liu, stosowano katalizator rutenowy (nośnik: *Al-polyoxocation-pillared montmorillonite*). Temperatura procesu wynosiła 350°C, ciśnienie 2 MPa. W tych warunkach otrzymano produkt zawierający węglowodory *n*-C<sub>15</sub>÷*n*-C<sub>18</sub> z wydajnością 98,9% (*m/m*) [101]. W badaniach prowadzonych przez zespół K. Muraty hydrokonwersji poddawano olej z jatrofy (270–300°C, 2 MPa) [102]. W procesie stosowano katalizator Pt/H-ZSM-5 oraz Re-Pt/H-ZSM-5. Stwierdzono, że wprowadzenie renu skutkuje zwiększeniem aktywności katalizatora platynowego. Konwersja oleju z jatrofy na tym katalizatorze przy większej, w porównaniu z katalizatorem Pt/H-ZSM-5, szybkości objętościowej podawania surowca kształtowała się na poziomie powyżej 80%.

Prowadzone są również badania nad procesem hydroizomeryzacji produktu hydrokonwersji olejów roślinnych mającym na celu poprawę właściwości niskotemperaturowych biokomponentu. J. Hancsók wraz z zespołem podjęli badania nad hydroizomeryzacją produktu hydrokonwersji oleju słonecznikowego na katalizatorze Pt/HZSM-22/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającym od 0,25% do 1,1% (*m/m*) platyny. Proces przebiegał przy następujących parametrach: temperatura 280÷370°C, ciśnienie 3,5÷8 MPa, LHSV = 1,0÷4,0 h<sup>-1</sup>. Uzyskany w tych warunkach produkt (z wydajnością > 90%) charakteryzował się stosunkiem izo- do *n*-parafin w zakresie 3,7:1÷4,7:1, temperaturą zablokowania zimnego filtra od -18°C do -14°C oraz wysoką liczbą cetanową (81–84) [103]. W celu poprawy parametrów niskotemperaturowych biokomponentu HVO proponuje się również inne rozwiązania, np. wstępne zeoformowanie oleju roślinnego przed poddaniem go procesowi hydrokonwersji [104, 105]. Proces zeoformingu triglicerydów kwasów tłuszczowych prowadzony jest przy zastosowaniu katalizatora zeolitowego typu ZSM-5 w temperaturach 200–400°C i przy ciśnieniu 1,5–4,0 MPa. Uzyskany zeoformat poddany zostaje procesowi hydrokonwersji; finalny produkt stanowi mieszaninę węglowodorów *n*-parafinowych, izoparafinowych, naftenowych i aromatycznych. Produkt charakteryzuje się niską temperaturą mętnienia (poniżej 0°C), co umożliwia zastosowanie go jako komponentu oleju napędowego. Pewną wadą tego procesu jest jednak zawartość węglowodorów aromatycznych w otrzymywanym produkcie. Zeoformowany biokomponent charakteryzuje się także niższą liczbą cetanową oraz nieznacznie pogorszoną stabilnością w stosunku do całkowicie parafinowego produktu HVO.

Przedmiotem badań jest również proces, w którym odtlenienie kwasów tłuszczowych zachodzi w wyniku reakcji dekarboksylacji [74, 106, 107]. W porównaniu z procesem hydroodtleniania dekarboksylacja triglicerydów kwasów tłuszczowych wydaje się mniej

kosztowna ze względu na znacznie mniejszą konsumpcję wodoru. Podczas dekarboksylacji otrzymuje się węglowodory *n*-parafinowe o krótszych łańcuchach węglowodorowych niż w wyniku hydroodtlania. Produkt ten charakteryzuje się lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi niż produkt uzyskany w wyniku procesu hydroodtlania, niemniej jednak rozwiązanie to nie pozwala na wyeliminowanie z ciągu technologicznego produkcji biokomponentu procesu hydroizomeryzacji węglodorów *n*-parafinowych. Wadą tego procesu jest powstawanie dużych ilości CO<sub>2</sub>, jednak zwolennicy tego rozwiązania argumentują, że emisja CO<sub>2</sub> towarzysząca dekarboksylacji nie wpływa na całkowity bilans tego gazu przy zastosowaniu olejów roślinnych do produkcji paliw. Podsumowując, należy stwierdzić, że obecny stan wiedzy wskazuje na to, że technologia konwersji olejów roślinnych oparta jedynie na procesie dekarboksylacji nie jest jeszcze dopracowana i wymaga dalszych badań nad jej udoskonaleniem.

### **Rozwój przemysłowych instalacji HVO**

Jak już wspomniano, pionierem w badaniach hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do węglowodorowych komponentów paliwowych, a następnie w komercjalizacji tej technologii na skalę przemysłową był koncern naftowy Neste Oil, do którego następnie dołączyła firma Honeywell UOP [95, 96, 108]. W lipcu 2007 r. w Parvoo (Finlandia) została uruchomiona pierwsza na świecie instalacja przemysłowa do produkcji wysokocetanowych węglowodorowych biokomponentów oleju napędowego z olejów i tłuszczów naturalnych pod nazwą NExBTL, o zdolności produkcyjnej 170 tys. ton na rok. W wyniku rozwoju tej technologii proces HVO oferowany jest przez wiele firm: Axens IFP (Vegan), Honeywell UOP (Ecofining – Green Diesel), Neste Oil (NExBTL), Syntroleum, UPM (BioVerno).

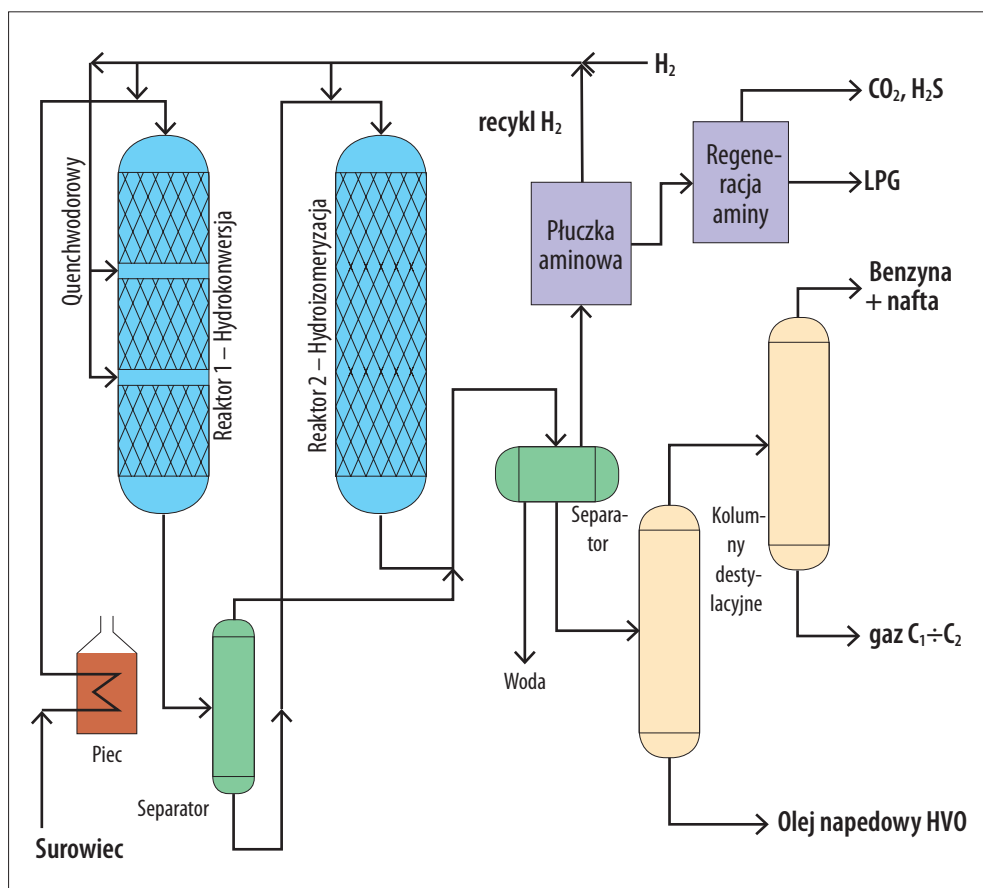
Do 2014 r. powstało wiele przemysłowych instalacji o dużej wydajności:

- według technologii NExBTL: Porvoo (Finlandia) – dwie instalacje po 170 tys. ton/rok, Singapur – 800 tys. ton/rok, Rotterdam – 800 tys. ton/rok [109];
- według technologii Ecofining: Livorno – 300 tys. ton/rok, Norco (USA) – 600 tys. ton/rok.

Sumarycznie możliwości produkcyjne istniejących już przemysłowych instalacji HVO na świecie przekroczyły 3 mln ton/rok. Firma Diamond Green Diesel (USA) rozpoczęła budowę kolejnych instalacji na licencji procesu Ecofining, o mocy produkcyjnej 600 tys. ton/rok (USA) i 250 tys. ton/rok (Kongo). Plany budowy instalacji na 300 tys. ton/rok ma również koncern Galp Energia (rafineria w Sines). Jednocześnie z powstawaniem ko-

lejnyc instalacji silny nacisk kładzie się na wykorzystanie nowych surowców naturalnych, niemających charakteru spożywczego, takich jak np. oleje z mikroalg [110].

Proces HVO prowadzony jest w specjalnie do tego zaprojektowanych instalacjach, o schemacie technologicznym zbliżonym do rafineryjnych instalacji służących do hydrodosiarczania komponentów oleju napędowego. Instalacja składa się zwykle z dwóch reaktorów: w pierwszym (katalizatory typu NiMo) przebiega proces hydrokonwersji oleju roślinnego, natomiast w drugim – proces izomeryzacji węglowodorów *n*-parafinowych (katalizatory typu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Proces HVO prowadzony jest przy ciśnieniu 3–6 MPa i temperaturze 300–350°C.



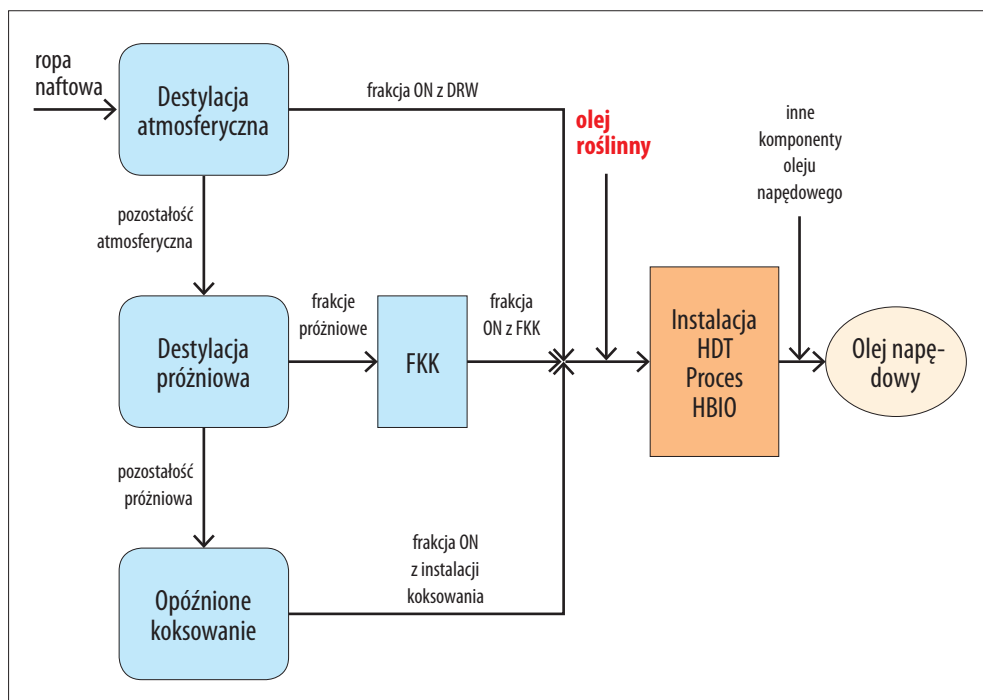
Rys. 12. Schemat procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego

Reakcje hydrokonwersji, a zwłaszcza uwodornienia i hydroodtleniania olejów, są znacznie bardziej egzotermiczne niż reakcje hydroodsiarczania frakcji naftowych. Silny wzrost temperatury w reaktorze podczas prowadzenia procesu hydrokonwersji może skutkować uszkodzeniem złoża katalitycznego oraz reaktora. Dlatego też w instalacjach przemysłowych pierwszy reaktor, w którym zachodzą reakcje uwodornienia i hydroodtleniania, wyposażony jest w specjalny układ chłodzenia (*quench* wodorowy) – jego zadaniem jest utrzymywanie założonej temperatury procesu. Powstałe w wyniku reakcji produkty rozdzielane są w separatorach i na kolumnach destylacyjnych. Uzysk biowęglowodorowej frakcji ciekłej w odniesieniu do wsadu (olej roślinny) wynosi ok. 82–85% (*m/m*), biopropanu: 5,1% (*m/m*), pozostałe produkty to woda, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S. Schemat procesu hydrokonwersji przedstawiono na rysunku 12.

Proces HVO może być również prowadzony na typowych instalacjach do hydroodsiarczania znajdujących się w rafineriach zajmujących się przeróbką ropy naftowej. Jednak ze względu na niedostosowanie instalacji do procesu hydroodtleniania jako surowiec stosuje się 5–10% (*V/V*) mieszaninę oleju roślinnego z nieodsiarczoną frakcją naftową, pochodzącą z destylacji ropy naftowej lub innych procesów rafineryjnych, a sam proces nosi nazwę *co-processingu* (współwodornienie) [111–114]. Podczas współwodornienia oprócz reakcji właściwych dla procesu hydrokonwersji olejów naturalnych (hydroodtlenianie, dekarboksylacja) zachodzą również reakcje związane z procesem hydrorafinacji frakcji naftowej (hydroodsiarczanie, hydroodazotowanie, uwodornienie). W przypadku tej technologii, ze względu na obecność siarki w surowcu naftowym, nie ma potrzeby wprowadzania do wsadu substancji nasiarczającej (prekursor H<sub>2</sub>S).

Jednym z pierwszych procesów *co-processingu* była technologia H-Bio firmy Petrobras [115, 116]. Nie jest to jednak klasyczny proces hydrokonwersji olejów roślinnych (HVO), taki jak technologie NExBTL i Ecofining. Jego idea polega na współwodornieniu olejów roślinnych w mieszaninie z innymi komponentami oleju napędowego pochodzącymi bezpośrednio z destylacji ropy naftowej i z procesów rafineryjnych (np. FCC). Technologia H-Bio została wdrożona w warunkach przemysłowych w 2006 r. Przeprowadzone próby wykazały możliwość stosowania surowca zawierającego do 10% (*V/V*) oleju roślinnego. W 2013 r. proces H-Bio był realizowany na sześciu instalacjach w rafineriach w Brazylii, przy zastosowaniu surowca zawierającego ok. 5% (*V/V*) oleju roślinnego (głównie oleju sojowego).

Schemat technologii H-Bio przedstawiono na rysunku 13. Proces hydrorafinacji frakcji naftowych oraz hydrokonwersji olejów roślinnych do węglowodorów prowadzony jest na instalacji hydrotreatingu (HDT) z zastosowaniem typowych rafineryjnych katalizatorów NiMo/CoMo.



Rys. 13. Schemat procesu H-Bio w warunkach technologicznych rafinerii Petrobras [109]

Co-processing był również testowany oraz wprowadzany na skalę przemysłową przez koncerny naftowe takie jak BP, Shell (USA) oraz Total (Francja).

### I.3.4. Wpływ biokomponentów węglowodorowych z procesu HVO na jakość oleju napędowego

Węglowodorowe biokomponenty uzyskiwane w procesach HVO oraz w procesie Fischera–Tropscha zdecydowanie różnią się właściwościami fizykochemicznymi i eksploatacyjnymi od stosowanego obecnie do wytwarzania oleju napędowego biokomponentu FAME. W tabeli 5 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne paliw do silników o zapłonie samoczynnym (lub ich komponentów) pozyskiwanych z przeróbki ropy naftowej, olejów roślinnych oraz konwersji biomasy. W porównaniu z olejem napędowym pochodzącym z przeróbki ropy naftowej węglowodorowe biopaliwa II generacji (ON HVO



i ON F-T) ze względu na swój parafinowy charakter posiadają znacznie wyższą liczbę cetanową. W odniesieniu do biopaliwa I generacji (7FAME) nowe paliwa charakteryzują się również znacznie wyższą wartością opałową i stabilnością termooksydacyjną [84]. Szczególnie istotny jest brak negatywnego wpływu na odporność na utlenianie, biorąc pod uwagę problemy, jakie występują na rynku krajowym w przypadku olejów napędowych z FAME. Równie ważne są właściwości niskotemperaturowe, które umożliwiają eksploatację paliw zawierających biokomponent HVO lub F-T nawet w warunkach klimatu arktycznego, co jest praktycznie niemożliwe przy wykorzystaniu biokomponentu FAME.

**Tabela 5. Właściwości komponentów oleju napędowego uzyskiwanych z surowców kopalnych i bioodnawialnych [83, 86]**

Właściwość	ON (z przeróbki ropy naftowej)	Biodiesel (FAME)	ON HVO	ON F-T
Zawartość tlenu [%]	0	11	0	0
Zawartość aromatów [% (m/m)]	15÷30	0	0	0
Gęstość w temp. 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	830÷840	880	770÷780	770÷790
Zawartość siarki [mg/kg]	<10	<5	<5	<5
Wartość opałowa [MJ/kg]	43	38	44	44
Temperatura mętnienia [°C]	-15÷0	-5÷+15	-25÷-10	-25÷-10
Zakres wrzenia [°C]	180÷360	340÷355	180÷320	170÷330
Liczba cetanowa	50÷55	50÷53	70÷90	75–90
Stabilność termooksydacyjna	dobra	pogorszona	dobra	dobra

W tabelach 6 i 7 przedstawiono porównawczą charakterystykę biopaliwa węglowodorowego wytworzonego w procesie HVO i w procesie estryfikacji kwasów tłuszczowych, opracowaną przez autora niniejszej monografii na podstawie doniesień literaturowych, konferencyjnych i badań wykonanych w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym.

**Tabela 6. Wpływ rodzaju biopaliwa na eksploatację silnika Diesla**

<b>Czynnik</b>	<b>Biokomponent/biopaliwo węglowodorowe z procesu HVO</b>	<b>Biopaliwo B100 (FAME)</b>
<b>Rodzaj silnika</b>	Wszystkie silniki o zapłonie samoczynnym (Diesla)	Tylko silniki przystosowane do eksploatacji na tego rodzaju paliwie
<b>Właściwości zapłonowe</b>	Na poziomie rafineryjnego ON	Zbliżone do oleju napędowego
<b>Właściwości smarne</b>	Brak. Wymagane jest stosowanie dodatków smarnościowych	Bardzo dobre
<b>Eksploatacja w niskich temperaturach</b>	Normalna, stosownie do właściwości niskotemperaturowych paliwa	Utrudniona, gorsze właściwości niskotemperaturowe
<b>Rozpylenie i odparowanie paliwa w komorze spalania</b>	Na poziomie rafineryjnego ON. Układy wtrysku paliwa są fabrycznie dostosowane do typowych właściwości ON	Pogorszone. Większa gęstość i lepkość oraz mniejsza lotność
<b>Moc silnika</b>	Znamionowa	Nieco mniejsza
<b>Zużycie paliwa</b>	Na poziomie rafineryjnego ON	Nieco większe
<b>Słonność do tworzenia osadów i laków w układzie zasilania</b>	Na poziomie rafineryjnego ON	Prawdopodobne zwiększenie ilości osadów
<b>Emisja składników szkodliwych dla zdrowia w spalinach</b>	Na poziomie rafineryjnego ON	Mniejsza emisja tlenków węgla i cząstek stałych (sadzy); możliwa większa emisja tlenków azotu
<b>Wpływ na materiały stosowane w układzie paliwowym silników i w systemie dystrybucji</b>	Na poziomie rafineryjnego ON. Materiały są dostosowane do paliw węglowodorowych	Niektóre tworzywa sztuczne i powierzchnie lakierowane ulegają rozpuszczeniu w kontakcie z FAME
<b>Wpływ na olej silnikowy</b>	Na poziomie rafineryjnego ON. Oleje silnikowe są dostosowane do jakości paliw węglowodorowych	Konieczna częstsza wymiana oleju silnikowego

Tabela 7. Wpływ rodzaju biopaliwa na system dystrybucji i magazynowania

Czynnik	Biopaliwo węglowodorowe z procesu HVO	Biopaliwo (FAME)
<b>Kontakt z wolną wodą</b>	Nieznaczną tendencją do tworzenia trwałych emulsji	Możliwość rozkładu (hydroliza), tworzenie z wodą trwałych emulsji, powstawanie związków o działaniu korozyjnym
<b>Rozpuszczalność wody w paliwie</b>	Niska	Wysoka higroskopijność
<b>Słonność do pienia</b>	Niska	Wyższa
<b>Podatność na skażenie mikrobiologiczne</b>	Na zróżnicowanym poziomie	Wysoka
<b>Stabilność paliwa w czasie długotrwałego magazynowania</b>	Wysoka, powolny proces starzenia	Szybka degradacja paliwa w wyniku procesów starzenia; konieczność stosowania skutecznych dodatków przeciwutleniających
<b>Tendencja do powstawania osadów</b>	Na zróżnicowanym poziomie	Wysoka
<b>Biodegradowalność</b>	Mała, długotrwały rozkład	Wysoka, szybki rozkład

## I.4. Podsumowanie części teoretycznej pracy

Odnawialne surowce pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz surowce odpadowe stają się istotnym źródłem węglowodorów, mających zastosowanie w przemyśle paliwowym i chemicznym. Nowoczesne, zaawansowane procesy technologiczne pozwalają na uzyskanie z odpadowej biomasy oraz niespożywczych olejów i tłuszczów naturalnych, w tym z olejów z alg, beziarkowego biopaliwa i biokomponentów węglowodorowych. Produkty te, w tym szczególnie biokomponenty paliwowe do silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym oraz do paliwa lotniczego Jet, charakteryzują się wysokimi parametrami jakościowymi i eksploatacyjnymi. O szybkim rozwoju technologii pozyskiwania biokomponentów węglowodorowych świadczą inwestycje podejmowane w przemyśle rafineryjnym i chemicznym, a także wzrost liczby projektów badawczych realizowanych w tym zakresie.

Podstawowe zalety węglowodorowych biopaliw/biokomponentów II generacji [65, 86] to:

- wykorzystanie surowców odpadowych, alternatywnych dla źródeł żywności;
- wyższa jakość w odniesieniu do biopaliw pierwszej generacji, a co za tym idzie – łatwiejsza akceptowalność przez przemysł motoryzacyjny;
- dobra stabilność chemiczna, niska wrażliwość na działanie wody – możliwość długotrwałego magazynowania;
- kompatybilność z komponentami wytwarzanymi w wyniku rafinerijnej przeróbki ropy naftowej;
- dalsze obniżenie emisji CO<sub>2</sub> w odniesieniu do biopaliw pierwszej generacji;
- brak odpadów poprodukcyjnych lub produktów ubocznych, na które jest niewielki popyt (np. gliceryna w przypadku FAME).

Unia Europejska bardzo mocno wspiera technologie pozyskiwania biopaliw wytwarzanych z surowców niespożywczych i odpadowych. Zasady obliczania wpływu biopaliw, biopłynów i ich odpowiedników kopalnych na emisję gazów cieplarnianych przedstawione w załączniku 5 dyrektywy 2009/28/WE [1] wyraźnie wskazują, że nowe biokomponenty otrzymywane z biomasy odpadowej będą wypierały produkty wytwarzane przy zastosowaniu klasycznych już dzisiaj technologii wykorzystujących surowce typowo spożywcze. Z tego też względu należy spodziewać się dalszego rozwoju i doskonalenia technologii służących do produkcji biopaliw II i III generacji oraz ich komercjalizacji w skali przemysłowej. Szczególnie dotyczy to bioetanolu, wytwarzanego z surowca lignocelulozowego, oraz parafinowego biokomponentu z procesu katalitycznej hydrokonwersji olejów roślinnych (a zwłaszcza oleju z mikroalg) lub z procesu Fischera–Tropscha, do którego gaz syntezowy pozyskiwany jest ze zgazowania biomasy (BTL). Proces hydrokonwersji olejów naturalnych jest najszybciej rozwijającym się nowym kierunkiem pozyskiwania biokomponentów węglowodorowych, o czym świadczy liczba powstających przemysłowych instalacji w Europie, Azji i USA. Wsparciem dla rozwoju procesu HVO jest również opracowanie przez CEN normy na parafinowy olej napędowy EN 15940 „Automotive fuels – Paraffinic diesel from synthesis or hydrotreatment – Requirements and test methods”, przeznaczonej dla produktów węglowodorowych uzyskanych w wyniku hydrokonwersji tłuszczów roślinnych oraz w procesie Fischera–Tropscha.

Przegląd literatury pozwala wnioskować, że proces hydrokonwersji olejów roślinnych jest intensywnie rozwijającym się nowym kierunkiem otrzymywania biokomponentów węglowodorowych. Niniejsza praca wpisuje się w proces rozwoju biokomponentów i bio-

paliw silnikowych. Oprócz badań procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego i frakcji naftowej w wariancie *co-processing* pod kątem możliwości wdrożenia tego procesu na instalacjach hydorafinacji średnich destylatów naftowych znajdujących się w krajowych rafineriach – w pracy przedstawiono również w sposób kompleksowy wszystkie aspekty związane z zastosowaniem uzyskanego biokomponentu do wytwarzania oleju napędowego (jako samodzielne paliwo i jako biokomponent). Wprowadzenie biokomponentu z hydrokonwersji oleju rzepakowego rzutuje na względny udział węglowodorów *n*-parafinowych w stosunku do pozostałych grup węglowodorów, co uzasadnia badania w tym zakresie.

Według dostępnej literatury odnośnie jakości biokomponentów pozyskiwanych w procesie HVO i biopaliw silnikowych zawierających te biokomponenty brak jest kompleksowych danych dotyczących podatności tych paliw na działanie dodatków uszlachetniających.

Przemysł rafineryjny dysponuje ugruntowaną wiedzą na temat działania dodatków uszlachetniających do produktów rafineryjnych. Problemy w zakresie właściwości eksploatacyjnych oraz stabilności olejów napędowych na etapie magazynowania i dystrybucji zaistniały w wyniku wprowadzenia FAME. Rozwiązanie tych problemów wymagało zmiany formuły pakietu dodatków, w tym wprowadzenia nowych dodatków. Założony zakres niniejszej monografii uwzględnia pełną sekwencję technologiczną: otrzymanie biopaliwa w wariancie *co-processing*, zastosowanie tego paliwa jako komponentu rafineryjnego oleju napędowego, ocenę właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych otrzymanych paliw z uwzględnieniem rodzaju i ilości dodatków stosowanych do węglowodorowych paliw rafineryjnych oraz kompatybilności uzyskanych biopaliw z dostępnymi na rynku olejami silnikowymi (mineralne, półsyntetyczne i syntetyczne).

Istotnym zagadnieniem jest określenie efektu, jaki uzyskuje się, stosując biokomponent z procesu hydrokonwersji frakcji oleju napędowego (frakcja A-3) zawierającej olej rzepakowy w wariancie *co-processing* w porównaniu z rafineryjnym olejem napędowym z FAME (porównywalna zawartość biokomponentów – 7% (V/V)).

## II. Część doświadczalna

### Koncepcja badań

Część doświadczalna pracy podzielona jest na dwa podstawowe etapy:

- 1) Badanie przebiegu procesu *co-processingu* (hydrokonwersji) mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji uzyskanych z ropy naftowej REBCO oraz określenie optymalnych parametrów tego procesu (pkt II.4).
- 2) Uzyskanie produktu hydrokonwersji w warunkach odzwierciedlających proces przemysłowy oraz przeprowadzenie oceny możliwości zastosowania tego produktu jako samodzielnego paliwa silnikowego spełniającego wymagania normy PN-EN 590:2013-12 lub jako biokomponentu do wytwarzania oleju napędowego (badania aplikacyjne) (pkt II.5).

W badaniach pierwszego etapu do wytworzenia mieszanin z olejem rzepakowym zastosowano frakcję nafty. **Frakcja ta nie zawiera węglowodorów *n*-parafinowych o liczbie atomów węgla w cząsteczce większej niż  $C_{14}$ , co umożliwia przeprowadzenie oceny przebiegu procesu konwersji triglicerydów kwasów tłuszczowych, obecnych w oleju rzepakowym, do węglowodorów *n*-parafinowych (o liczbie atomów węgla  $C_{15}\div C_{24}$ ).** W badaniach aplikacyjnych zamiast nafty zastosowano frakcję A-3, której hydrorafinat jest typowym komponentem rafineryjnym służącym do wytwarzania oleju napędowego.

Proces hydrokonwersji przebiegał w warunkach typowych dla niskociśnieniowych (ok. 3 MPa) instalacji hydrorafinacji średnich destylatów naftowych, znajdujących się w krajowych rafineriach. Konstrukcja reaktorów w tych instalacjach uniemożliwia prowadzenie procesów, w trakcie których występuje gwałtowny wzrost temperatury złoża katalizatora.

Reakcje zachodzące podczas hydrokonwersji (hydroodtleniania i uwodornienia) triglicerydów kwasów tłuszczowych są znacznie bardziej egzotermiczne niż reakcje towarzyszące procesowi hydrorafinacji średnich destylatów naftowych, dlatego też na tego typu instalacjach nie jest możliwe prowadzenie procesu hydrokonwersji surowca składającego się wyłącznie z oleju roślinnego. Biorąc pod uwagę powyższe zastrzeżenie, założono, że jako surowiec do procesu hydrokonwersji wykorzystana zostanie mieszanina oleju rzepakowego i frakcji naftowej. Dominujący udział frakcji naftowej (80–90% (V/V)) w surowcu zdecydowanie zmniejsza wzrost temperatury złoża katalizatora, co pozwala na bardziej efektywną pracę katalizatorów przeznaczonych pierwotnie do hydrorafinacji wyłącznie frakcji naftowych. W pracy uwzględniono także warunki procesu stosowane w średnio- i wysokociśnieniowych (6 i 9 MPa) instalacjach hydrorafinacji frakcji ropy naftowej.

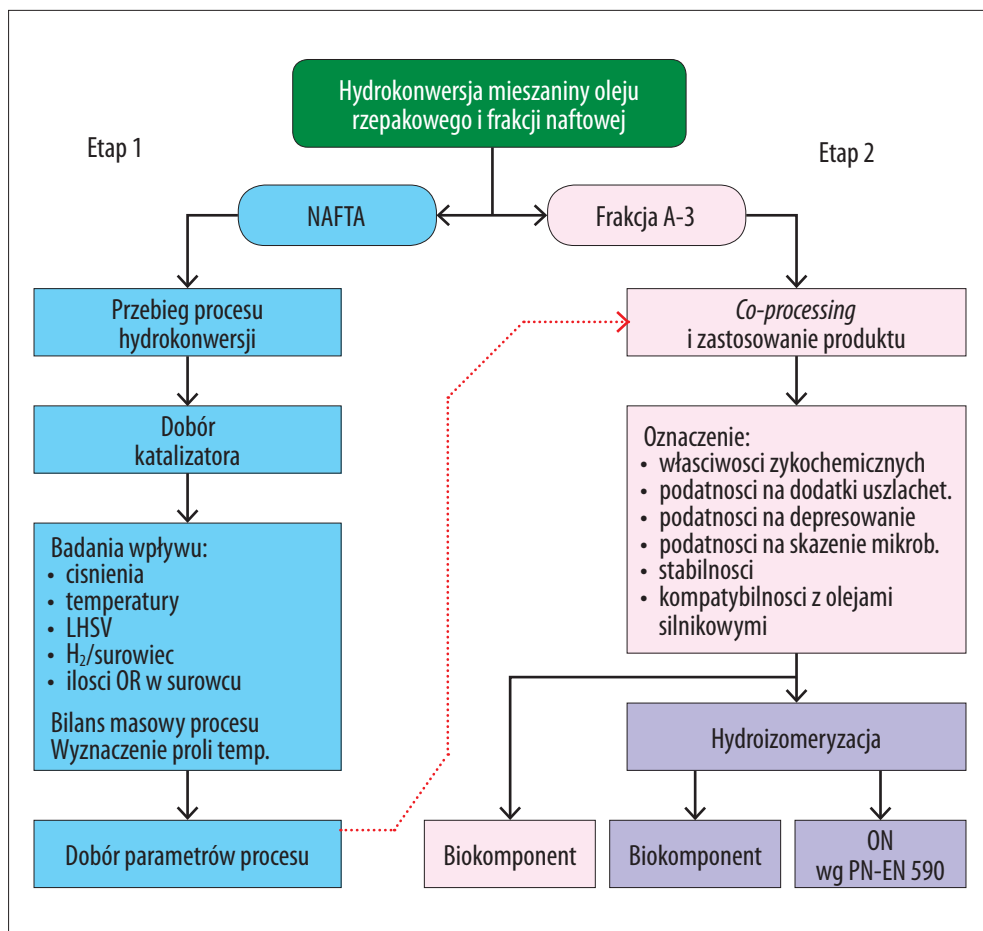
Narodowy Cel Wskaźnikowy wyznacza minimalny udział biokomponentów w rynku paliw ciekłych. Wymusza to na producentach oleju napędowego stosowanie do ich wytwarzania biokomponentu, którym obecnie na terenie Polski są wyłącznie estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Jako biokomponent, po formalnym dopuszczeniu przez Ministerstwo Gospodarki, może być również wykorzystany produkt uzyskany w wyniku katalitycznej hydrokonwersji olejów roślinnych, w tym oleju rzepakowego. Jego parametry jakościowe są bardzo zbliżone do parametrów posiadanych przez komponenty oleju napędowego pochodzące z przeróbki ropy naftowej.

Inny, w porównaniu z FAME, skład chemiczny otrzymanego biokomponentu wymaga ponownego doboru dodatków uszlachetniających do paliwa oraz określenia współdziałania z olejami silnikowymi podczas eksploatacji paliwa w silniku. W badaniach zastosowano pakiet uszlachetniający zawierający dodatek detergentowy, smarowościowy, przeciwkorozyjny, przeciwpienny oraz biobójczy (biocyd), a także wytypowane depresatory i dostępne na krajowym rynku oleje silnikowe reprezentujące główne klasy jakościowe.

Założono, że w pracy przebadane zostaną cztery przemysłowe katalizatory (dwa typu CoMo i dwa typu NiMo). Najbardziej efektywny katalizator został wykorzystany w badaniach mających na celu określenie wpływu parametrów procesu hydrokonwersji (temperatura, stosunek wodór/surowiec, ciśnienie, szybkość objętościowa podawania surowca) mieszaniny frakcji nafty i oleju rzepakowego na właściwości uzyskanych produktów. W celu zbadania wpływu zawartości oleju rzepakowego na przebieg procesu hydrokonwersji przeprowadzono także badania właściwości produktów otrzymanych z surowców zawierających 30%, 35% i 40% (V/V) oleju rzepakowego. Na tym etapie badań wykonano również bilans masowy procesu hydrokonwersji oraz wyznaczono profile temperaturowe w reaktorze.

W drugim etapie badań, mającym na celu ocenę przydatności otrzymanych produktów jako komponentów olejów napędowych, przeprowadzono badania *co-processingu* miesza-

niny frakcji oleju napędowego i oleju rzepakowego w układzie parametrów wytypowanych w pierwszym etapie badań.



Rys. 14. Schemat badań prowadzonych w ramach 1. i 2. etapu części doświadczalnej pracy

Dla otrzymanych produktów oznaczono:

- wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe, w tym właściwości niskotemperaturowe;
- podatność na działanie dodatków uszlachetniających i depresujących;



- stabilność w warunkach symulujących proces długotrwałego przechowywania;
- podatność na skażenie mikrobiologiczne;
- kompatybilność z olejami silnikowymi.

Na rysunku 14 przedstawiono sekwencję badań przeprowadzonych w części doświadczalnej pracy.

Zastosowane w pracy metody badawcze zostały przedstawione w rozdziale pt. *Metodyka badań*.

## II.1. Surowce

W badaniach stosowano surowce wymienione poniżej:

- Olej rzepakowy (OR) „odśluzowany”, nierafinowany, służący w warunkach przemysłowych do wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME).
- Frakcja nafty, o zakresie wrzenia 160–245°C, otrzymana z ropy naftowej REBCO. Frakcja ta po procesie hydrrafrinacji stosowana jest jako komponent do wytwarzania paliwa lotniczego do silników turbinowych lub jako komponent oleju napędowego.
- Frakcja A-3, o zakresie wrzenia 180–295°C, uzyskana w procesie destylacji ropy naftowej REBCO. Frakcja ta po katalitycznej hydrrafrinacji stosowana jest w warunkach przemysłowych jako komponent oleju napędowego, a bez procesu hydrrafrinacji może być wykorzystywana do produkcji lekkich olejów opałowych.

Ropa naftowa REBCO to podstawowy surowiec stosowany w rafinerii PKN ORLEN S.A. Surowiec ten przerabiany jest również w rafinerii LOTOS S.A. Charakterystykę ropy naftowej REBCO oraz uzysk poszczególnych frakcji przedstawiono w tabeli 8.

Olej rzepakowy oraz wykorzystywane frakcje naftowe mieszają się w dowolnych proporcjach, tworząc w temperaturze pokojowej jednorodne, klarowne ciecze. Właściwości fizykochemiczne surowców zamieszczono w tabeli 9, natomiast skład chemiczny frakcji naftowych oraz oleju rzepakowego odpowiednio w tabelach 10 i 11. W tabeli 12 zawarto wybrane właściwości FAME.

W badaniach stosowano również:

- wielofunkcyjny pakiet dodatków uszlachetniających do oleju napędowego o działaniu detergentowym, przeciwkorozyjnym, smarnościowym i przeciwiennym, stosowany do wytwarzania olejów napędowych;
- pakiet uszlachetniający do FAME zawierający inhibitor utleniania i dodatek biobójczy;
- dodatki depresujące DA, DB i DC, stosowane w sezonie zimowym do produkcji olejów napędowych w celu uzyskania wymaganej temperatury zablokowania zimnego filtra;
- bazowy olej napędowy (rafineryjny, bez dodatków uszlachetniających i FAME);
- estry metylowe kwasów tłuszczowych FAME (surowiec: olej rzepakowy);
- oleje silnikowe: syntetyczny (Synthetic 5W40), półsyntetyczny (Semisynthetic 5W40) i mineralny (15W40).

**Tabela 8. Właściwości ropy naftowej REBCO**

Właściwość	Jednostka	Ropa naftowa REBCO
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	865
Zawartość siarki	mg/kg	1,55
Temperatura płynięcia	°C	-9
Lepkość kinematyczna:		
w temp. 10°C	mm <sup>2</sup> /s	23,55
w temp. 20°C		14,36
w temp. 50°C		6,09
Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	3,84

Właściwość	Jednostka	Ropa naftowa REBCO
Wydajność frakcji:		
kondensat	% (m/m)	1,5
C <sub>5</sub> – 200°C		21,9
200 – 350°C	% (m/m)	25,1
350 – 550°C		32,9
pozostałość > 550°C		18,6
Wydajność frakcji:		
160 – 245°C (frakcja nafty)	% (m/m)	14,2
180 – 295°C (frakcja A-3)		19,1

**Tabela 9. Skład frakcyjny i wybrane właściwości nafty, frakcji oleju napędowego (A-3), bazowego oleju napędowego i oleju rzepakowego**

Właściwość	Jednostka	Frakcja nafty	Frakcja A-3	Bazowy olej napędowy	Olej rzepakowy
Skład frakcyjny					
Początek temp. wrzenia	°C	160,9	179,7	175,3	–
5% (V/V) destyluje do		180,1	194,8	199,7	–
10% (V/V) destyluje do		184,8	198,9	209,2	–
20% (V/V) destyluje do		190,6	205,5	217,5	–
30% (V/V) destyluje do		196,0	212,8	226,3	–

Właściwość	Jednostka	Frakcja nafty	Frakcja A-3	Bazowy olej napędowy	Olej rzepakowy
40% (V/V) destyluje do	°C	200,5	219,8	242,3	–
50% (V/V) destyluje do		205,1	226,2	274,1	–
60% (V/V) destyluje do		209,9	234,6	289,8	–
70% (V/V) destyluje do		215,7	243,2	305,2	–
80% (V/V) destyluje do		222,2	253,8	320,9	–
90% (V/V) destyluje do		230,8	266,9	340,5	–
95% (V/V) destyluje do		236,9	277,6	355,2	–
koniec temp. wrzenia			245,6	295,7	362,8
do 180°C przeddestylowało	% (V/V)	4,9	–	–	–
do 250°C przeddestylowało		–	76,9	34,8	–
do 350°C przeddestylowało		–	–	93,4	–
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	800	818	835	915
Zawartość siarki	mg/kg	1800	3280	7	6
Temperatura mętnienia	°C	<–40	–36	–6	–10
Indeks cetanowy		47,7	48,5	53,4	–
Liczba cetanowa		46,9	50,5	51,8	39,0
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości destylacyjnej	% (m/m)	0,014	0,031	0,037	–
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	<0,001	<0,001	0,001	–
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	1,104	1,775	2,846	78,1

**Tabela 10. Zawartość węglowodorów *n*-parafinowych we frakcji nafty i frakcji oleju napędowego (A-3)**

Węglowódor <i>n</i> -parafinowy	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]	
	Nafta	Frakcja A-3
C <sub>7</sub>	0,17	–
C <sub>8</sub>	0,43	0,15
C <sub>9</sub>	1,02	0,50
C <sub>10</sub>	4,26	1,84
C <sub>11</sub>	5,15	3,70
C <sub>12</sub>	4,34	3,26
C <sub>13</sub>	3,10	2,94
C <sub>14</sub>	1,33	2,62
C <sub>15</sub>	0,02	1,85
C <sub>16</sub>	–	1,14
C <sub>17</sub>	–	0,70
C <sub>18</sub>	–	0,25
C <sub>19</sub>	–	0,06
C <sub>20</sub>	–	0,01
C <sub>17</sub> ÷ C <sub>18</sub>	–	0,95
Suma	19,82	19,02

**Tabela 11. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach oleju rzepakowego**

Kwas tłuszczowy	Liczba atomów węgla w cząsteczce: liczba wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym	Zawartość [% (m/m)]
Palmitynowy	16:0	4,5
Palmitooleinowy	16:1	0,2
<b>Stearynowy</b>	<b>18:0</b>	<b>1,8</b>
<b>Oleinowy</b>	<b>18:1</b>	<b>63,0</b>
<b>Linolowy</b>	<b>18:2</b>	<b>18,7</b>
<b>Linolenowy</b>	<b>18:3</b>	<b>7,4</b>
Arachidowy	20:0	0,6
Eikozenowy	20:1	1,7
Behenowy	22:0	0,4
Erukowy	22:1	1,3
Lignocerynowy	24:0	0,2
Nerwonowy	24:1	0,1
Inne	nieoznaczone	0,1
Sumaryczna zawartość kwasów tłuszczowych:		
C <sub>16</sub>	–	4,7
C <sub>18</sub>		90,9
C <sub>20</sub>		2,3
C <sub>22</sub>		1,7
C <sub>24</sub>		0,3
Zawartość kwasów nienasyconych:		
z 1 wiązaniem podwójnym	–	66,3
z 2 wiązaniami podwójnymi		18,7
z 3 wiązaniami podwójnymi		7,4
suma		92,4

Podstawowym składnikiem oleju rzepakowego jest kwas oleinowy. Kwasy tłuszczowe, w których cząsteczce jest 18 atomów węgla ( $C_{18}$ ) stanowią ok. 91% ( $m/m$ ). W oleju tym nie występują kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

Zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym determinują udział węglowodorów  $n$ -parafinowych o długości łańcucha od  $C_{15}$  do  $C_{24}$  w produkcie uzyskanym w wyniku hydrokonwersji (hydroodtleniania i dekarboksylacji) surowców zawierających ten komponent.

**Tabela 12. Wybrane właściwości FAME**

Właściwość	Jednostka	FAME
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych	% ( $m/m$ )	96,9
Lepkość w temperaturze 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4,531
Temperatura zapłonu	°C	172
Zawartość siarki	mg/kg	7,0
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości destylacyjnej	% ( $m/m$ )	0,27
Liczba cetanowa	–	51,7
Zawartość popiołu siarczanowego	% ( $m/m$ )	0,0017
Zawartość wody	mg/kg	168
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	9,8
Stabilność oksydacyjna w temp. 110°C	H	5,5/10,9 <sup>1)</sup>
Liczba jodowa	g J/100 g	111,3
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	% ( $m/m$ )	8,7
Zawartość alkoholu metylowego	% ( $m/m$ )	0,01

Właściwość	Jednostka	FAME
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	0,32
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	0,10
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	0,05
Zawartość wolnego glicerolu	% (m/m)	0,007
Zawartość ogólnego glicerolu	% (m/m)	0,12
Zawartość metali grupy I (Na + K)	mg/kg	1,3
Zawartość metali grupy II (Ca + Mg)	mg/kg	1,2
Zawartość fosforu	mg/kg	<2
Temperatura mętnienia	°C	-5
1) bez dodatku przeciwutleniającego/z dodatkiem		

## II.2. Katalizatory

W badaniach wykorzystano katalizatory niklowo-molibdenowe i kobaltowo-molibdenowe, stosowane w krajowych rafineriach w procesie hydrotrefinacji frakcji naftowych o różnym zakresie temperatur wrzenia. Właściwości katalizatorów przedstawiono w tabeli 13.

**Katalizator NiMo-1** jest przeznaczony do procesów głębokiego hydrotreatingu średnich destylatów ropy naftowej, w szczególności do głębokiego hydroodsiarczania w celu uzyskania oleju napędowego ULSD (*Ultra-Low Sulphur Diesel*).

**Katalizator NiMo-2** jest przeznaczony do procesu głębokiego odsiarczenia i odazotowania średnich i próżniowych destylatów ropy naftowej.



**Katalizator CoMo-1** jest przeznaczony do procesów głębokiego hydroodsierczania średnich destylatów ropy naftowej, do poziomu zawartości siarki poniżej 50 mg/kg. Może być także stosowany do hydrotreatingu innych frakcji naftowych – od benzyny ciężkiej do lekkiego oleju próżniowego (VGO).

**Katalizator CoMo-2** jest przeznaczony do hydrotreatingu średnich frakcji naftowych stosowanych przede wszystkim do wytwarzania oleju napędowego.

Katalizatory te są obecnie wykorzystywane w przemysłowych instalacjach do hydrorefinacji frakcji naftowych stosowanych do produkcji oleju napędowego i lekkiego oleju opałowego.

**Tabela 13. Właściwości katalizatorów**

Właściwość	Jednostka	Katalizator			
		NiMo-1	NiMo-2	CoMo-1	CoMo-2
Ciężar nasypowy	kg/m <sup>3</sup>	840	800	790	805
Średnia średnica porów (BJH)	nm	7,8	9,5	9,5	9,1
Powierzchnia właściwa (BET)	m <sup>2</sup> /g	168	186	124	148
Objętość właściwa (BJH)	cm <sup>3</sup> /g	0,49	0,50	0,35	0,41
Skład:					
MoO <sub>3</sub>		22	21	23	22
NiO		5	4,5	–	–
CoO	% (m/m)	–	–	6	7

Do procesu katalitycznej hydroizomeryzacji produktu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji A-3 wykorzystano katalizator platynowy. Jest to przemysłowy katalizator stosowany w instalacji rafinerijnej do poprawy

parametrów niskotemperaturowych komponentów oleju napędowego. Ze względu na ograniczenia wynikające z licencyjnych zastrzeżeń producenta katalizatora nie można podać jego właściwości.

## II.3. Parametry procesu hydrokonwersji

Proces hydrokonwersji prowadzono w następującym zakresie parametrów:

- szybkość objętościowa podawania surowca (LHSV): 2,0 h<sup>-1</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>, 4,0 h<sup>-1</sup>;
- podawanie wodoru względem surowca (H<sub>2</sub>/surowiec): 150–500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- ciśnienie: 3,2 MPa, 6,0 MPa, 9,0 MPa;
- temperatura: 290°C, 300°C, 310°C, 320°C i 330°C.

Katalizatory po załadowaniu do reaktora i wysuszeniu (przedmuch azotem) poddano procedurze nasiarczania według metodyki ITN 01.95. Jako surowiec nasiarczający zastosowano 2,5-proc. (*m/m*) roztwór di-siarczku di-metylu w nieodsiazczonej frakcji ropy naftowej o zakresie wrzenia 180÷290°C.

Po zakończeniu nasiarczania – w celu wyeliminowania nadaktywności katalizatora w początkowym okresie jego pracy, a także usunięcia z układu pozostałości surowca nasiarczającego – prowadzono proces hydrrafinacji frakcji ropy naftowej o zakresie wrzenia 180÷290°C i zawartości siarki 0,3% (*m/m*) przez 36 godzin w następujących warunkach: temperatura = 300°C, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, ciśnienie = 3,2 MPa, stosunek H<sub>2</sub>/surowiec = 100 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. W celu wyznaczenia momentu ustabilizowania się pracy katalizatora co 6 godzin pobierano próbki kontrolne hydrrafinatu i oznaczano zawartość siarki.

Testy prowadzono według harmonogramu przedstawionego w tabeli 14.

**Tabela 14. Harmonogram prowadzenia badań (ciśnienie, LHSV i stosunek H<sub>2</sub>/surowiec na stałym zadanym poziomie)**

Etap testu	Temperatura początkowa [°C]	Temperatura końcowa [°C]	Czas operacji [h]	Produkt
Uzyskanie założonej temperatury	–	290	wynikowo	zlewki
Stabilizacja warunków pracy katalizatora	290	290	5	zlewki

Etap testu	Temperatura początkowa [°C]	Temperatura końcowa [°C]	Czas operacji [h]	Produkt
Test	290	290	4*	próbka
Uzyskanie założonej temperatury	290	300	1	zlewki
Stabilizacja warunków pracy katalizatora	300	300	5	zlewki
Test	300	300	4*	próbka
Uzyskanie założonej temperatury	300	310	1	zlewki
Stabilizacja warunków pracy katalizatora	310	310	5	zlewki
Test	310	310	4*	próbka
Uzyskanie założonej temperatury	310	320	1	zlewki
Stabilizacja warunków pracy katalizatora	320	320	5	zlewki
Test	320	320	4*	próbka
Uzyskanie założonej temperatury	320	330	1	zlewki
Stabilizacja warunków pracy katalizatora	330	330	5	zlewki
Test	330	330	4*	próbka
Płukanie	330	300	2	zlewki
Schładzanie w przepływie wodoru	300	–	wynikowo	–
* czas prowadzenia etapu „test” w danej temperaturze był zmienny i zależał od ilości próbki niezbędnej do dalszych badań				

## II.4. Hydrokonwersja mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji nafty w wariacie *co-processing*

### II.4.1. Dobór katalizatora

Celem badań było wytypowanie najbardziej efektywnego katalizatora w procesie hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy (OR) w ilości 10% (V/V) i 20% (V/V). Dla oceny efektywności katalizatorów przeprowadzono również proces hydrokonwersji frakcji nafty (tzw. ślepa próba).

Zawartość siarki, gęstość oraz temperaturę mętnienia surowców przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Właściwości surowców zastosowanych w testach katalitycznych

Surowiec	Zawartość siarki [mg/kg]	Gęstość w 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	Temperatura mętnienia [°C]
Nafta	1800	800	<-40
10% (m/m) oleju rzepakowego, 90% (m/m) nafty	1621	812	-37
20% (m/m) oleju rzepakowego, 80% (m/m) nafty	1441	826	-36

Proces hydrokonwersji mieszaniny frakcji węglowodorowej i oleju rzepakowego prowadzono przy zastosowaniu parametrów typowych dla „niskociśnieniowych” instalacji hydrotorafinacji (hydroodsiarczania) średnich frakcji naftowych w krajowych rafineriach:

- ciśnienie: 3,2 MPa;
- LHSV: 3,0 h<sup>-1</sup>;
- temperatura: 290°C, 300°C, 310°C, 320°C, 330°C;

- stosunek  $H_2$ /surowiec:  $300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  (nadmiar mający na celu zagwarantowanie pełnej konwersji surowca).

Zgodnie z założeniami pracy produkt uzyskany w wyniku hydrokonwersji mieszaniny frakcji węglowodorowej i oleju rzepakowego ma mieć zastosowanie jako komponent oleju napędowego, stąd też proces musi zagwarantować odpowiednio wysoki stopień odsiarczenia frakcji naftowej i całkowitą konwersję oleju roślinnego.

Jako kryterium oceny przebiegu procesu hydrokonwersji przyjęto:

- zawartości siarki poniżej  $10 \text{ mg/kg}$ ;
- zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego poniżej  $10 \text{ mg/kg}$ ;

oraz

- zbliżone wartości liczby jodowej hydrrafinatów uzyskanych z surowca węglowodorowego (frakcja nafty) i surowca zawierającego olej rzepakowy (nie wyższe niż  $0,11 \text{ g J/100 g}$ ).

Kryterium zawartości siarki (poniżej  $10 \text{ mg/kg}$ ) w otrzymanym hydrrafinacie wynika z wymagań określonych w normie na olej napędowy (PN-EN 590:2013). Ograniczenie zawartości nieprzereagowanego oleju rzepakowego wyznaczone zostało na podstawie doświadczeń Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego. Stwierdzono, że zanieczyszczenie kwasami tłuszczowymi komponentu oleju napędowego na poziomie poniżej  $10 \text{ mg/kg}$  nie oddziałuje negatywnie na jego jakość, w tym także na odporność na utlenianie oraz skłonność do wytrącania osadów.

Wpływ temperatury procesu na wytypowane powyżej właściwości hydrrafinatów uzyskanych z zastosowaniem katalizatorów CoMo przedstawiono w tabelach 16 i 17, a z zastosowaniem katalizatorów NiMo – w tabelach 18 i 19.

Wyniki badań wskazują, że w badanym zakresie temperatur hydrrafinaty otrzymane z wykorzystaniem katalizatora CoMo-1 charakteryzują się, w porównaniu z produktami otrzymanymi z użyciem katalizatora CoMo-2, większą zawartością nieprzereagowanego oleju roślinnego. Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego znacznie przekraczała przyjęte wymagania, podwyższony poziom liczby jodowej wskazywał na niepełne uwodornienie nienasyconych kwasów tłuszczowych. W przypadku procesu przebiegającego z zastosowaniem katalizatora CoMo-1 założony poziom zawartości siarki (max.  $10 \text{ mg/kg}$ ) uzyskano tylko w temperaturach powyżej  $310^\circ\text{C}$  i wyłącznie dla surowca zawierającego  $10\% \text{ (V/V)}$  oleju rzepakowego.

Zarówno w przypadku zastosowania katalizatora CoMo-1, jak i katalizatora CoMo-2 nie otrzymano hydrrafinatów, które spełniły wszystkie przyjęte kryteria.

**Tabela 16. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze CoMo-1**  
(ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/h, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>)

Właściwość	Surowiec			Temperatura procesu [°C]
	Nafta	Zawartość OR		
		10% (V/V)	20% (V/V)	
Zawartość siarki [mg/kg]	15	45	49	<b>290</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	>50 000	>50 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	9	35	45	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	>50 000	>50 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	5	15	32	<b>310</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	38 000	>50 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	8	22	<b>320</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	11 000	45 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	18	<b>330</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	1200	9100	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,23	0,48	
<sup>1)</sup> granica oznaczalności metody				

**Tabela 17. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydorafinatów uzyskanych na katalizatorze CoMo-2 (ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/h, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Właściwość	Surowiec			Temperatura procesu [°C]
	Nafta	Zawartość OR		
		10% (V/V)	20% (V/V)	
Zawartość siarki [mg/kg]	13	55	39	<b>290</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	>50 000	>50 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	8	35	45	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	>50 000	>50 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	6	15	32	<b>310</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	28 000	>35 000	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	8	22	<b>320</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	8900	26 500	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	18	<b>330</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	1100	3800	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,10	0,25	0,38	
<sup>1)</sup> granica oznaczalności metody				

**Tabela 18. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze NiMo-1 (ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/h, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Właściwość	Surowiec			Temperatura procesu [°C]
	Nafta	Zawartość OR		
		10% (V/V)	20% (V/V)	
Zawartość siarki [mg/kg]	16	17	25	<b>290</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	56	80	
Zawartość siarki [mg/kg]	6	8	7	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,14	0,13	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	5	6	<b>310</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,10	0,10	0,11	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	<b>320</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,10	0,09	0,10	
<sup>1)</sup> granica oznaczalności metody				



**Tabela 19. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze NiMo-2**  
(ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/h, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>)

Właściwość	Surowiec			Temperatura procesu [°C]
	Nafta	Zawartość OR		
		10% (V/V)	20% (V/V)	
Zawartość siarki [mg/kg]	44	31	28	<b>290</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	56	128	
Zawartość siarki [mg/kg]	7	12	21	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	21	39	
Zawartość siarki [mg/kg]	5	10	12	<b>310</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	11	16	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,12	0,12	0,13	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	6	10	<b>320</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	9,0	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,10	0,12	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	<b>330</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,10	0,12	0,12	
<sup>1)</sup> granica oznaczalności metody				

Wykonane testy wykazały, że największą aktywnością w procesie hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy charakteryzował się katalizator NiMo-1 (tab. 11). Prowadząc proces w temperaturze 300°C uzyskano z surowca zawierającego 10% (V/V), jak również z surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego hydrorafinaty o założonych parametrach jakościowych; w tej temperaturze liczba jodowa hydrorafinatów była nieco wyższa aniżeli hydrorafinatu uzyskanego z frakcji nafty, zbliżone wartości liczby jodowej uzyskano w wyniku zwiększenia temperatury procesu do 310°C. W przypadku katalizatora NiMo-2 w celu spełnienia przyjętych kryteriów należy zwiększyć temperaturę procesu do 320°C (tab. 19). Całkowitą konwersję kwasów tłuszczowych w tej temperaturze potwierdza poziom liczby jodowej zbliżony do jej poziomu dla hydrorafinatu uzyskanego w procesie konwersji nafty. Proces hydroodsiarczenia frakcji nafty na tym katalizatorze był prowadzony efektywnie już od temperatury 300°C.

Stwierdzono, że obecność oleju rzepakowego w surowcu obniża efektywność procesu hydroodsiarczenia frakcji węglowodorowej. Przy tych samych temperaturach procesu zawartość siarki w hydrorafinatach uzyskanych z frakcji nafty była niższa (o ok. 1–5 mg/kg) niż w przypadku hydrorafinatów otrzymanych z surowca zawierającego olej rzepakowy.

Podsumowując wyniki badań katalizatorów CoMo i NiMo, można stwierdzić, że do procesu współwodornienia (*co-processingu*) surowca będącego mieszaniną oleju rzepakowego i frakcji naftowej, przy założonych parametrach procesowych, mogą być zastosowane katalizatory NiMo. **Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki, do dalszych badań procesu hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej, wytypowano katalizator NiMo-1. Katalizator ten w porównaniu z katalizatorem NiMo-2 umożliwia uzyskanie całkowitej konwersji kwasów tłuszczowych do węglowodorów n-parafinowych w niższej temperaturze.** Prowadzenie procesu hydrokonwersji kwasów tłuszczowych w możliwie najniższej temperaturze jest istotne ze względu na duże gradienty temperatury występujące w złożu katalizatora. Udział egzotermicznych reakcji hydroodtlenienia, dekarboksylacji, a zwłaszcza uwodornienia zachodzących podczas hydrokonwersji kwasów tłuszczowych surowca roślinnego jest znacznie większy niż udział reakcji hydroodsiarczenia i uwodornienia, które dominują w procesie hydrorafinacji frakcji naftowych. Dlatego też proces hydrokonwersji oleju rzepakowego, a nawet jego mieszanek z frakcjami naftowymi jest znacznie bardziej egzotermiczny niż proces hydrorafinacji frakcji naftowych [117–119]. Efekt cieplny reakcji hydroodsiarczenia, hydroodazotowania i uwodornienia zachodzących podczas hydrorafinacji typowych średnich destylatów naftowych pochodzących z przeróbki ropy naftowej wynosi, w zależności od zawartości siarki w surowcu, od 20 do 90 kJ/kg [120]. W przypadku natomiast hydrokonwersji surowca składającego się w całości z oleju rzepakowego sumaryczny efekt cieplny reakcji

może osiągać wartość 800–1000 kJ/kg. Ma to duże znaczenie w przypadku implementacji procesu hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy (lub inny olej roślinny) w rafineriach z wykorzystaniem przemysłowych instalacji zaprojektowanych pod względem termicznym do niskociśnieniowego procesu hydroodsiarczania frakcji naftowych otrzymywanych w procesie destylacji atmosferycznej.

## II.4.2. Wpływ parametrów procesu na właściwości i skład chemiczny produktów hydrokonwersji

### II.4.2.1. Wpływ temperatury

Udział reakcji hydroodtlenienia (z wydzieleniem wody) i dekarboksylacji (z wydzieleniem  $\text{CO}_2$ ) przy stałym ciśnieniu zależy głównie od temperatury procesu. Wraz ze zwiększeniem temperatury wzrasta udział produktów dekarboksylacji kwasu tłuszczowego. Reakcja dekarboksylacji w porównaniu z reakcją hydroodtlenienia prowadzi do otrzymania węglowodorów *n*-parafinowych o mniejszej o jeden, nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, co powoduje obniżenie temperatury płynięcia i mętnienia uzyskanego produktu [121, 122, 123]. Ze względu na mniejszy udział reakcji hydroodtlenienia zmniejsza się zapotrzebowanie na wodór. Ponieważ dominującymi składnikami oleju rzepakowego są kwasy tłuszczowe  $\text{C}_{18}$  (ok. 91% (*m/m*)), udział reakcji dekarboksylacji określano na podstawie porównania zawartości węglowodorów o nieparzystej ( $\text{C}_{17}$ ) i parzystej ( $\text{C}_{18}$ ) liczbie atomów węgla w cząsteczce; węglowodory te nie występują we frakcji nafty.

Testy mające na celu określenie wpływu temperatury (300°C, 310°C, 320°C) przeprowadzono dla surowca zawierającego 20% (*V/V*) oleju rzepakowego w następujących warunkach procesowych:

- szybkość objętościowa surowca: 3,0 h<sup>-1</sup>;
- stosunek  $\text{H}_2$ /surowiec: 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- ciśnienie: 3,2 MPa.

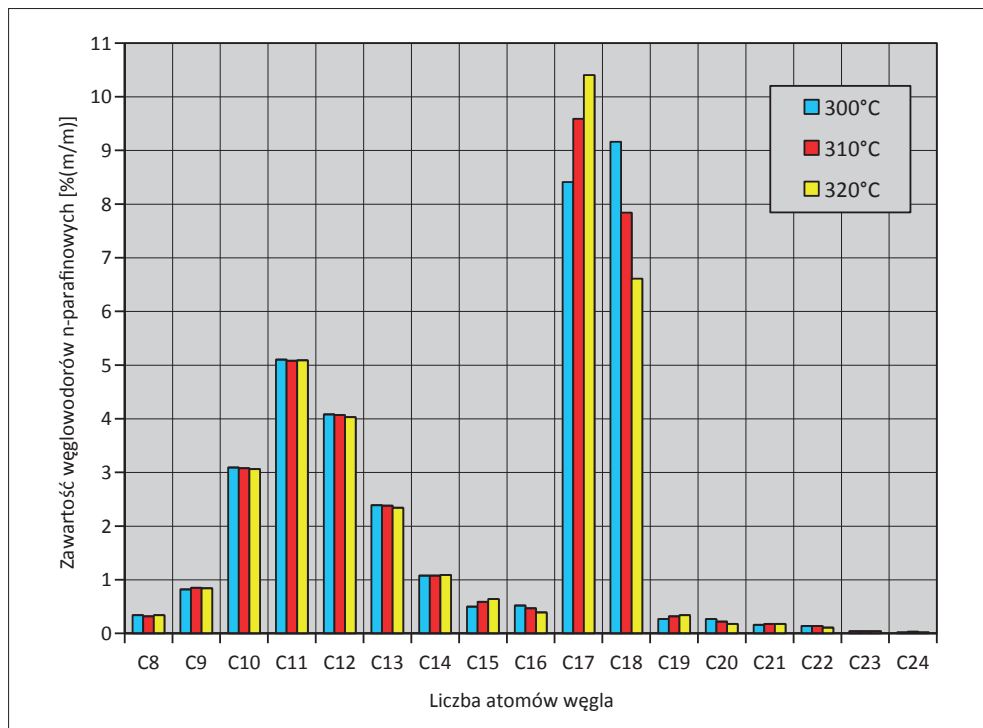
Właściwości fizykochemiczne hydrorafinatów oraz zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w hydrorafinatach przedstawiono w tabelach 20 i 21 oraz na rysunku 15. Wyniki oznaczeń właściwości fizykochemicznych wykazują, że w badanym zakresie temperatur otrzymuje się produkty charakteryzujące się zbliżonym składem frakcyjnym, gęstością i liczbą cetanową. Należy zwrócić uwagę na wysoką liczbę cetanową hydrorafinatów (54) w porównaniu z liczbą cetanową nafty, wynoszącą 47 jednostek. W stosunku do surowca następuje gwałtowny wzrost temperatury mętnienia (o ok. 30°C) i obniżenie gęstości.

**Tabela 20. Wpływ temperatury procesu hydrokonwersji na właściwości fizykochemiczne hydrorafinatów (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Właściwość	Jednostka	Hydrorafinaty			Surowiec
		Temperatura procesu			
		300°C	310°C	320°C	
Skład frakcyjny					
początek wrzenia	[°C]	154,7	156,5	155,9	162,0
5% (V/V) destyluje do		185,4	185,2	183,9	180,8
10% (V/V) destyluje do		188,9	188,7	188,0	183,0
20% (V/V) destyluje do		194,9	194,5	193,5	187,8
30% (V/V) destyluje do		201,0	200,6	200,5	194,4
40% (V/V) destyluje do		208,1	208,1	207,3	200,5
50% (V/V) destyluje do		216,5	216,1	215,1	206,9
60% (V/V) destyluje do		226,5	226,4	224,9	214,0
70% (V/V) destyluje do		241,5	241,2	240,5	223,2
80% (V/V) destyluje do		266,4	268,1	265,4	260,0
90% (V/V) destyluje do		296,0	298,1	297,1	–
95% (V/V) destyluje do		304,5	305,3	305,1	–
koniec destylacji		309,2	308,8	310,5	–
do 180°C przeddestylowało	% (V/V)	2,7	2,2	3,2	4,8
do 250°C przeddestylowało		74,8	74,0	78,4	79,0
do 300°C przeddestylowało		90,5	90,9	91,2	–
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	794	794	794	826
Temperatura mętnienia	°C	–6,0	–6,1	–6,4	–36
Zawartość siarki	mg/kg	6	<5	<5	1441
Zawartość oleju rzepakowego	mg/kg	<5	<5	<5	–
Indeks cetanowy		55,1	54,9	54,5	–
Liczba cetanowa		54,1	53,7	53,9	–

Tabela 21. Wpływ temperatury procesu hydrokonwersji na zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w hydrorafinatach (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,3 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>)

Liczba atomów węgla	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]			
	Temperatura procesu			Surowiec
	300°C	310°C	320°C	
C <sub>7</sub>	–	–	–	0,13
C <sub>8</sub>	0,34	0,32	0,34	0,33
C <sub>9</sub>	0,82	0,85	0,84	0,79
C <sub>10</sub>	3,09	3,08	3,06	3,31
C <sub>11</sub>	5,10	5,08	5,09	4,01
C <sub>12</sub>	4,08	4,07	4,03	3,38
C <sub>13</sub>	2,39	2,38	2,34	2,41
C <sub>14</sub>	1,08	1,08	1,09	1,03
C <sub>15</sub>	0,50	0,59	0,64	0,02
C <sub>16</sub>	0,52	0,47	0,39	–
C <sub>17</sub>	<b>8,41</b>	<b>9,59</b>	<b>10,40</b>	–
C <sub>18</sub>	<b>9,16</b>	<b>7,84</b>	<b>6,61</b>	–
C <sub>19</sub>	0,27	0,32	0,34	–
C <sub>20</sub>	0,27	0,22	0,18	–
C <sub>21</sub>	0,16	0,18	0,18	–
C <sub>22</sub>	0,14	0,14	0,11	–
C <sub>23</sub>	0,04	0,04	0,04	–
C <sub>24</sub>	0,02	0,03	0,02	–
Suma	36,39	36,28	35,68	15,42
C <sub>17</sub> ÷C <sub>18</sub>	<b>17,57</b>	<b>17,43</b>	<b>17,01</b>	–
C <sub>20</sub> ÷C <sub>24</sub>	0,59	0,63	0,54	–



Rys. 15. Wpływ temperatury procesu na rozkład węglowodorów *n*-parafinowych w hydrorafinatach

Wpływ temperatury procesu na udział reakcji dekarboksylacji przedstawia poniższe zestawienie:

Temperatura procesu [°C]	Udział reakcji dekarboksylacji [%]
300	48
310	55
320	61

Wyniki badań wskazują, że wzrost temperatury procesu o 10 stopni prowadzi do zwiększenia udziału reakcji dekarboksylacji o ok. 7%.

#### II.4.2.2. Wpływ stosunku H<sub>2</sub>/surowiec

Obecność oleju rzepakowego w surowcu zwiększa zużycie wodoru, dlatego celem tego etapu badań było określenie minimalnego stosunku H<sub>2</sub>/surowiec umożliwiającego całkowitą konwersję triglicerydów kwasów tłuszczowych (hydroodtlenienie, dekarboksylację, uwodornienie) oraz hydroodsiarczanie surowca zawierającego 10% i 20% (V/V) OR.

Badania przeprowadzono w następujących warunkach procesowych:

- stosunek H<sub>2</sub>/surowiec: 100, 150, 200, 300, 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- podawanie objętościowe surowca: 3,0 h<sup>-1</sup>;
- ciśnienie: 3,0 MPa;
- temperatura procesu hydrrorafinacji: 300°C i 320°C.

Wyniki badań (tab. 22 i 23) wskazują, że w rozważanym zakresie temperatur założony poziom nieprzereagowanego oleju rzepakowego (max. 10 mg/kg) dla surowca zawierającego 10% (V/V) oleju rzepakowego uzyskuje się przy stosunku H<sub>2</sub>/surowiec wynoszącym 150 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, zaś w przypadku surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego – przy stosunku 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Dla obu surowców obniżenie stosunku H<sub>2</sub>/surowiec poniżej podanych powyżej wartości prowadzi do zwiększenia zawartości siarki w produkcie powyżej wymaganego poziomu (max. 10 mg/kg) oraz do obniżenia efektywności procesu hydrokonwersji oleju roślinnego. Istotny wpływ stosunku H<sub>2</sub>/surowiec w podanym wyżej zakresie obserwowano dla surowca zawierającego 20% (V/V) OR; liczba jodowa hydrrorafinatu uzyskanego z tego surowca przy stosunku H<sub>2</sub>/surowiec wynoszącym 150 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> była ponad dwukrotnie większa aniżeli dla surowca zawierającego 10% (V/V) OR. Zwiększenie temperatury z 300°C do 320°C przy tym samym stosunku H<sub>2</sub>/surowiec spowodowało jedynie wzrost efektywności procesu hydroodsiarczania części węglowodorowej surowca, nie wpłynęło natomiast na stopień przereagowania oleju rzepakowego. Zwiększenie udziału reakcji dekarboksylacji (kosztem hydroodtlenienia) wynikające ze wzrostu temperatury prowadzenia procesu nie spowodowało zauważalnej zmiany w zapotrzebowaniu na wodór w ramach przebadanych stosunków H<sub>2</sub>/surowiec.

Ze względów technologicznych związanych z możliwością stosowania frakcji węglowodorowych z rop cięższych (zwiększenie zawartości siarki w otrzymanywanych frakcjach) można przyjąć, że proces hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy w ilości 10% i 20% (V/V) powinien być prowadzony przy wyższych, niż ustalono w tej części pracy, stosunkach H<sub>2</sub>/surowiec; 150–200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (10% (V/V) OR) i 250–300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (20% (V/V) OR).

**Tabela 22. Wpływ stosunku H<sub>2</sub>/surowiec na właściwości hydrowrafinatów  
(ciśnienie = 3,0 MPa, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, temperatura = 300°C)**

Właściwość	Nafta	Zawartość oleju rzepakowego w surowcu		H <sub>2</sub> /surowiec [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
		10% (V/V)	20% (V/V)	
Zawartość siarki [mg/kg]	–	–	6	<b>400</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	–	<5	
Zawartość siarki [mg/kg]	–	5	5	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5	<5	
Zawartość siarki [mg/kg]	–	6	7	<b>200</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5	<5	
Liczba jodowa [g J/100 g]	–	0,10	0,12	
Zawartość siarki [mg/kg]	6	7	13	<b>150</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	8	19	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,11	0,24	
Zawartość siarki [mg/kg]	7	29	–	<b>100</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	148	–	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,34	–	



**Tabela 23. Wpływ stosunku H<sub>2</sub>/surowiec na właściwości hydrowrafinatów  
(ciśnienie = 3,0 MPa, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, temperatura procesu = 320°C)**

Właściwość	Nafta	Zawartość oleju rzepakowego w surowcu		H <sub>2</sub> /surowiec [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
		10% (V/V)	20% (V/V)	
Zawartość siarki [mg/kg]	–	–	<5	<b>400</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	–	<5	
Zawartość siarki [mg/kg]	–	<5	<5	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5	<5	
Zawartość siarki [mg/kg]	–	<5	<5	<b>200</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5	<5	
Liczba jodowa [g J/100 g]	–	0,12	0,11	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5	<5	24	<b>150</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	9	29	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,10	0,22	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5	32	–	<b>100</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	128	–	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,10	0,31	–	

### II.4.2.3. Wpływ szybkości objętościowej

Badania przeprowadzono dla surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego oraz dla frakcji nafty, jako surowca odniesienia. Wpływ szybkości objętościowej podawania surowca LHSV = 2,0 h<sup>-1</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>, 4,0 h<sup>-1</sup> określono dla temperatur 300°C, 310°C i 320°C. Badania wykonano w następujących warunkach: stosunek H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, ciśnienie = 3,2 MPa. W otrzymanych produktach oznaczono zawartość siarki, zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego oraz temperaturę mętnienia; dla hydrowrafinatów uzyskanych przy LHSV = 2,0 h<sup>-1</sup> i 4,0 h<sup>-1</sup> oznaczono również zawartość węglodorów *n*-parafinowych. Rezultaty badań przedstawiono w tabelach 24 i 25.

**Tabela 24. Wpływ szybkości objętościowej i temperatury procesu na właściwości próbek otrzymywanych w procesie hydrokonwersji frakcji nafty (3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)**

Właściwość	Jednostka	Temperatura hydrowrafinacji [°C]			LHSV [h <sup>-1</sup> ]
		300	310	320	
Zawartość siarki	mg/kg	7	<5	<5	4,0
		<5	<5	<5	3,0

**Tabela 25. Wpływ szybkości objętościowej i temperatury procesu na właściwości hydrowrafinatów (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)**

Właściwość	Jednostka	Temperatura [°C]			LHSV [h <sup>-1</sup> ]
		300	310	320	
Zawartość siarki	mg/kg	8	7	<5	4,0
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego	mg/kg	12	6	<5	
Zawartość siarki	mg/kg	6	<5	<5	3,0
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego	mg/kg	7	<5	<5	
Zawartość siarki	mg/kg	<5	<5	<5	2,0
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego	mg/kg	<5	<5	<5	

Wyniki badań wskazują, że w przypadku frakcji nafty w badanym zakresie zmian szybkości objętościowej uzyskuje się założony poziom zawartości siarki (nie więcej niż 10 mg/kg). Założony poziom zawartości siarki otrzymano także dla surowca zawierającego olej rzepakowy. Wzrost LHSV do  $4,0 \text{ h}^{-1}$  powoduje nieznaczne przekroczenie założonego poziomu konwersji oleju rzepakowego (12 mg/kg). Zwiększenie konwersji oleju rzepakowego w tych warunkach wymaga wzrostu temperatury procesu do  $310^\circ\text{C}$ .

Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że w badanym zakresie temperatur szybkość objętościowa nie wpływa w sposób istotny na skład węglowodorów *n*-parafinowych (tab. 27), a tym samym na temperaturę mętnienia otrzymywanych produktów. Można jednak zaobserwować, że dłuższy czas kontaktu surowca z katalizatorem powoduje nieznaczny wzrost udziału reakcji dekarboksylacji kosztem reakcji hydroodtlenienia. Zmniejszeniu LHSV z  $4,0 \text{ h}^{-1}$  do  $2,0 \text{ h}^{-1}$  towarzyszy niewielki wzrost zawartości węglowodoru *n*- $\text{C}_{17}$  – kosztem węglowodoru *n*- $\text{C}_{18}$ .

Hydrokonwersja zawartego w surowcu oleju rzepakowego w ilości 20% (V/V) spowodowała gwałtowny wzrost temperatury mętnienia (o 30 stopni). Węglowodory *n*-parafinowe powstające w wyniku reakcji hydroodtlenienia, dekarboksylacji i uwodornienia kwasów tłuszczowych spowodowały zwiększenie temperatury mętnienia z poziomu  $-36^\circ\text{C}$  (surowiec, tab. 15) do ok.  $-6^\circ\text{C}$  (hydrorafinat, tab. 26).

**Tabela 26. Temperatura mętnienia hydrorafinatów**  
(surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa,  $\text{H}_2/\text{surowiec} = 300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ )

LHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]	Temperatura hydrorafinacji [ $^\circ\text{C}$ ]	Temperatura mętnienia [ $^\circ\text{C}$ ]
4,0	300	-6,0
	310	-6,0
	320	-6,4
3,0	300	-6,0
	310	-6,1
	320	-6,4
2,0	300	-6,5
	310	-6,5
	320	-6,7

**Tabela 27. Wpływ szybkości objętościowej na zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w hydorafinatach (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 300°C)**

Liczba atomów węgla	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]	
	LHSV = 4,0 h <sup>-1</sup>	LHSV = 2,0 h <sup>-1</sup>
C <sub>8</sub>	0,33	0,32
C <sub>9</sub>	0,84	0,90
C <sub>10</sub>	3,08	3,29
C <sub>11</sub>	5,11	4,90
C <sub>12</sub>	4,06	3,89
C <sub>13</sub>	2,42	2,47
C <sub>14</sub>	1,08	1,10
C <sub>15</sub>	0,50	0,49
C <sub>16</sub>	0,51	0,51
C <sub>17</sub>	<b>8,40</b>	<b>8,46</b>
C <sub>18</sub>	<b>9,18</b>	<b>9,07</b>
C <sub>19</sub>	0,27	0,26
C <sub>20</sub>	0,28	0,26
C <sub>21</sub>	0,16	0,15
C <sub>22</sub>	0,14	0,13
C <sub>23</sub>	0,03	0,02
C <sub>24</sub>	0,02	–
Suma	36,40	36,22
C <sub>17</sub> ÷C <sub>18</sub>	<b>17,58</b>	<b>17,53</b>
C <sub>20</sub> ÷C <sub>24</sub>	0,59	0,54

#### II.4.2.4. Wpływ ciśnienia

Założeniem pracy było przeprowadzenie procesu katalitycznej hydrokonwersji oleju rzepakowego w warunkach typowych dla niskociśnieniowych (ok. 3 MPa) przemysłowych instalacji do hydroodsiarczania średnich frakcji naftowych. W celu określenia wpływu ciśnienia na przebieg procesu hydrokonwersji surowców zawierających olej rzepakowy wykonano również testy katalityczne przy ciśnieniach 6,0 MPa (ciśnienie typowe dla średniociśnieniowych rafineryjnych instalacji do hydrorafinacji średnich destylatów naftowych) oraz 9,0 MPa (najwyższe ciśnienie, które ze względów technicznych mogło być uzyskane w instalacji laboratoryjnej). W tej serii doświadczeń zastosowano surowiec zawierający 20% (V/V) oleju rzepakowego. Badania prowadzono w następującym układzie pozostałych parametrów: LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, temperatura = 310°C. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że parametry te gwarantują pełną konwersję surowca zawierającego olej rzepakowy.

Przedstawione w tabeli 28 wyniki badań wskazują, że zwiększenie ciśnienia nie wpływa w sposób istotny na skład frakcyjny, gęstość oraz liczbę cetanową. Wraz ze wzrostem ciśnienia można zaobserwować nieznaczne zwiększenie się temperatury mętnienia, co jest spowodowane zmniejszeniem udziału reakcji dekarboksylacji i wynikającym z tego wzrostem zawartości węglowodorów *n*-parafinowych o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce (tab. 29, rys. 16).

**Tabela 28. Wpływ ciśnienia na właściwości hydrorafinatów**  
(surowiec: 20% (V/V) oleju rzepakowego, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 310°C)

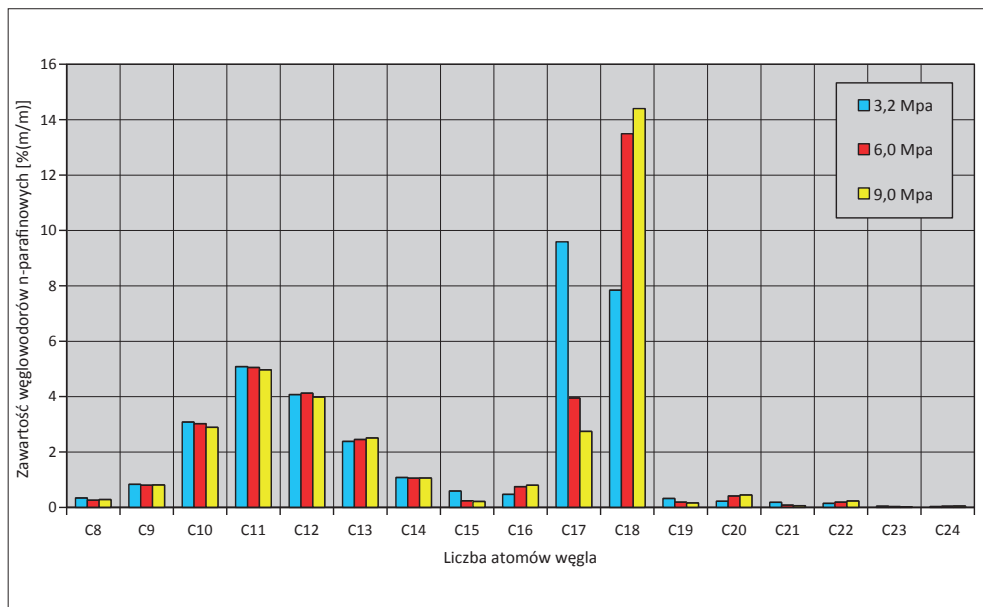
Właściwość	Jednostka	Ciśnienie [MPa]			Surowiec
		3,2	6,0	9,0	
Skład frakcyjny					
początek wrzenia	°C	158,5	156,5	155,7	162,0
5% (V/V) destyluje do		185,2	185,4	185,0	180,8
10% (V/V) destyluje do		188,7	188,2	188,1	183,0
20% (V/V) destyluje do		194,5	193,9	193,3	187,8
30% (V/V) destyluje do		200,6	199,8	200,2	194,4
40% (V/V) destyluje do		208,1	207,9	207,4	200,5

Właściwość	Jednostka	Ciśnienie [MPa]			Surowiec
		3,2	6,0	9,0	
50% (V/V) destyluje do	°C	216,1	215,5	214,9	206,9
60% (V/V) destyluje do		226,4	225,7	225,0	214,0
70% (V/V) destyluje do		241,2	240,5	240,1	223,2
80% (V/V) destyluje do		268,1	267,9	266,2	260,0
90% (V/V) destyluje do		298,1	298,5	297,5	–
95% (V/V) destyluje do		305,3	306,1	305,7	–
koniec destylacji		308,8	309,1	308,3	–
do 180°C przedestylowało	% (V/V)	2,2	2,8	3,2	4,8
do 250°C przedestylowało		74,0	74,5	75,0	79,0
do 300°C przedestylowało		90,9	90,5	91,0	–
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	794	793	794	826
Temperatura mętnienia	°C	–6,1	–5,7	–5,4	–36
Zawartość siarki	mg/kg	<5	<5	<5	1441
Zawartość oleju rzepakowego	mg/kg	<5	<5	<5	–
Liczba cetanowa		53,7	53,6	54,1	–

**Tabela 29. Wpływ ciśnienia na zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w hydorafinatach (surowiec: 20% (V/V) oleju rzepakowego, 3,0 h<sup>-1</sup>, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 310°C)**

Liczba atomów węgla	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]			
	Ciśnienie [MPa]			Surowiec
	3,2	6,0	9,0	
C <sub>7</sub>	–	–	–	0,17
C <sub>8</sub>	0,34	0,26	0,28	0,43

Liczba atomów węgla	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]			
	Ciśnienie [MPa]			Surowiec
	3,2	6,0	9,0	
C <sub>9</sub>	0,83	0,80	0,81	1,02
C <sub>10</sub>	3,08	3,02	2,89	4,26
C <sub>11</sub>	5,08	5,05	4,97	5,15
C <sub>12</sub>	4,07	4,12	3,98	4,34
C <sub>13</sub>	2,38	2,45	2,51	3,10
C <sub>14</sub>	1,08	1,05	1,06	1,33
C <sub>15</sub>	0,59	0,24	0,21	0,02
C <sub>16</sub>	0,47	0,75	0,80	–
C <sub>17</sub>	<b>9,59</b>	<b>4,17</b>	<b>2,74</b>	–
C <sub>18</sub>	<b>7,84</b>	<b>13,27</b>	<b>14,40</b>	–
C <sub>19</sub>	0,32	0,19	0,16	–
C <sub>20</sub>	0,22	0,41	0,45	–
C <sub>21</sub>	0,18	0,08	0,06	–
C <sub>22</sub>	0,14	0,19	0,23	–
C <sub>23</sub>	0,04	0,03	0,02	–
C <sub>24</sub>	0,03	0,04	0,05	–
Suma	36,28	36,12	35,62	19,82
C <sub>17</sub> ÷C <sub>18</sub>	<b>17,43</b>	<b>17,44</b>	<b>17,14</b>	–
C <sub>20</sub> ÷C <sub>24</sub>	0,63	0,75	0,81	–



Rys. 16. Wpływ ciśnienia na zmiany zawartości węglowodorów *n*-parafinowych w produktach (310°C, 3,0 h<sup>-1</sup>, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów *n*-parafinowych (stosunek *n*-C<sub>17</sub>/*n*-C<sub>18</sub>) w uzyskanych hydrorafinatach wskazują, że udział reakcji dekarboksylacji w zależności od ciśnienia kształtował się następująco:

Ciśnienie [MPa]	Udział reakcji dekarboksylacji [%]
3,2	55
6,0	24
9,0	16

Największy spadek udziału reakcji dekarboksylacji w procesie hydrokonwersji kwasów tłuszczowych (o 31%) zaobserwowano przy zwiększeniu ciśnienia procesowego z 3,2 MPa do 6,0 MPa. Zwiększenie ciśnienia z 6,0 MPa do 9,0 MPa skutkowało zmniejszeniem udziału reakcji dekarboksylacji o 8%.



### II.4.2.5. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu

Badania granicznego, maksymalnego udziału oleju rzepakowego w surowcu prowadzono przy założeniu, że proces hydrokonwersji przebiegał będzie w warunkach typowych dla przemysłowych instalacji hydrowyodróżnienia: ciśnienie 3,2 MPa, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>. Parametrami zmiennymi były temperatura (300–320°C) oraz stosunek H<sub>2</sub>/surowiec. W celu zapewnienia odpowiednio wysokiego nadmiaru wodoru – stosunek H<sub>2</sub>/surowiec wynosił dla surowców zawierających 20%, 30%, 35% i 40% (V/V) oleju rzepakowego odpowiednio 300, 375, 450 i 500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Nadmiar wodoru w przypadku surowców zawierających 30%, 35% i 40% (V/V) oleju rzepakowego dobrano proporcjonalnie do stosunku H<sub>2</sub>/surowiec dla surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego. Zgodnie z tabelą 23 (pkt II.5.2) stosunek H<sub>2</sub>/surowiec gwarantujący pełną konwersję tego surowca w przedstawionych wyżej warunkach procesowych wynosi 250÷300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Właściwości hydrowyodróżnień przedstawiono w tabeli 30.

**Tabela 30. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na właściwości hydrowyodróżnień (3,2 MPa, 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Właściwość	H <sub>2</sub> /surowiec [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	Temperatura [°C]			Zawartość oleju rzepakowego [% (V/V)]
		300	310	320	
Zawartość siarki [mg/kg]	300	8	7	<5	20
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]		5	<5	<5	
Zawartość siarki [mg/kg]	375	11	7	5	30
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]		15	6	<5	
Zawartość siarki [mg/kg]	450	31	8	7	35
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]		60	25	9	
Zawartość siarki [mg/kg]	500	–	–	32	40
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]		–	–	250	

Stwierdzono, że przy stosunku  $H_2$ /surowiec =  $375 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  pełną hydrokonwersję surowca zawierającego 30% (V/V) oleju rzepakowego uzyskuje się w temperaturze o 10 stopni wyższej ( $310^\circ\text{C}$ ) aniżeli surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego (tab. 30). Zastosowanie surowca zawierającego 35% (V/V) oleju rzepakowego wymaga wzrostu temperatury do  $320^\circ\text{C}$  oraz zwiększenia stosunku  $H_2$ /surowiec do  $450 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ . Podczas konwersji surowca zawierającego 35% (V/V) oleju rzepakowego układ reaktorowy pracował już w sposób niestabilny, obserwowano zmiany temperatury ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ). Analogiczny efekt obserwowano w odniesieniu do surowca zawierającego 40% (V/V) oleju rzepakowego, w tym przypadku nie uzyskano pełnej konwersji tego komponentu.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, należy stwierdzić, że graniczny poziom zawartości oleju rzepakowego w surowcu kierowanym do niskociśnieniowej instalacji hydrowy rafinacji (3–4 MPa) nie powinien przekraczać 30% (V/V). Przy tym składzie surowca aparatura pracuje w sposób stabilny i jednocześnie zapewnia założony poziom konwersji oleju rzepakowego oraz założoną zawartość siarki w produkcie.

#### **II.4.2.6. Podsumowanie badań procesu hydrokonwersji**

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań, całkowitą (zgodną z przyjętymi założeniami) hydrokonwersję surowca zawierającego 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego, przy zastosowaniu w tym procesie katalizatora NiMo-1, można uzyskać w układzie parametrów przedstawionym w tabeli 31 (uwzględniono w niej jedynie ciśnienie = 3,2 MPa oraz szybkość objętościową  $LHSV = 3,0 \text{ h}^{-1}$ , co wynika z przyjętego założenia, że proces hydrokonwersji ma być prowadzony przy parametrach typowych dla rafineryjnych instalacji hydrowy rafinacji, które mogą zostać potencjalnie wykorzystane do prowadzenia takiego procesu).

W tych warunkach uzyskuje się pełną konwersję kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oraz odsiarczenie części węglowodorowej surowca, przy najmniejszym udziale reakcji dekarboksylacji. Stwierdzono, że dla surowca zawierającego 30% (V/V) oleju rzepakowego proces z zastosowaniem katalizatora NiMo-1 powinien przebiegać przy ciśnieniu 3,2 MPa i temperaturze  $310^\circ\text{C}$ . Jednakże przy tej zawartości oleju prowadzenie procesu w większej skali nie gwarantuje stabilności warunków pracy złoża katalizatora i nie powinno być realizowane. Pomimo pozytywnych wyników uzyskanych w skali laboratoryjnej realizowanie tego procesu w warunkach przemysłowych przy szybkości objętościowej  $LHSV = 4,0 \text{ h}^{-1}$ , a co za tym idzie – także w wyższych temperaturach, może wiązać się z ryzykiem niepełnej konwersji surowca roślinnego. Efektem zastosowania wyższych temperatur będzie wzrost udziału reakcji dekarboksylacji, a także niebezpieczeństwo przekroczenia granicznych parametrów termicznych reaktora.

**Tabela 31. Warunki procesu hydrokonwersji surowca zawierającego 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego**

Zawartość oleju rzepakowego [% (V/V)]	Ciśnienie [MPa]	LHSV [h <sup>-1</sup> ]	Temperatura [°C]	H <sub>2</sub> /surowiec [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
10	3,2	3,0	300	150–200
20				250–300

W celu zapewnienia bezpieczeństwa procesu hydrokonwersji testy katalityczne w drugim etapie badań dla surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego prowadzono przy wyższym niż minimalny stosunku H<sub>2</sub>/surowiec, wynoszącym 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

### II.4.3. Bilans masowy procesu hydrowodowania surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego

Bilans masowy procesu hydrowodowania przeprowadzono dla surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego w warunkach procesowych uznanych na wcześniejszym etapie badań za optymalne:

- ciśnienie: 3,2 MPa;
- H<sub>2</sub>/surowiec: 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- LHSV: 3,0 h<sup>-1</sup>;
- temperatura: 300°C.

Badania na tym etapie rozszerzono o wpływ temperatury procesu hydrokonwersji na bilans masowy, analizując dodatkowo wyniki uzyskane dla temperatur 310°C i 320°C.

W rozważanym zakresie temperatur otrzymany udział reakcji dekarboksylacji zwiększył się o 13. W temperaturach 300°C, 310°C i 320°C udział procesu dekarboksylacji w stosunku do procesu hydroodtleniania wynosił odpowiednio: 48%, 55% i 61% (pkt II.4.2.1). Bilanse masowe procesu hydrokonwersji przedstawiono w tabeli 32.

Głównym składnikiem gazów poreakcyjnych w warunkach prowadzonego procesu był wodór, co wynikało ze znacznego nadmiaru gazu względem surowca (H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>). Oprócz wodoru w gazach obecny był także siarkowodór

(pochodzący z hydroodsiarczenia części węglowodorowej surowca), ditlenek węgla i propan (pochodzące z konwersji triglicerydów kwasów tłuszczowych) oraz lekkie węglowodory, metan, etan i butany. Nie stwierdzono obecności tlenu węgla. Uzysk propanu jest niezależny od warunków prowadzenia procesu hydrokonwersji. Niewielka zawartość metanu, etanu oraz *n*-butanu to wynik niewielkiego udziału reakcji krakingu łańcuchowych węglowodórów parafinowych, które zachodzą w tych warunkach na katalizatorze NiMo-1. Obecność metanu może być również rezultatem wtórnych reakcji pomiędzy powstałym w wyniku dekarbonylacji kwasów tłuszczowych tlenkiem węgla a wodorem.

Wraz ze wzrostem temperatury stwierdzono nieznaczny spadek wydajności fazy ciekłej w odniesieniu do całkowitej masy uzyskanych produktów. Jest to związane ze zwiększeniem się udziału reakcji dekarboksylacji z wytworzeniem CO<sub>2</sub> oraz krakingu termicznego węglowodórów. Strata w bilansie masowym dla wszystkich trzech temperatur procesu wynosiła ok. 3% (*m/m*).

**Tabela 32. Bilans masowy procesu hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego (LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>; ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)**

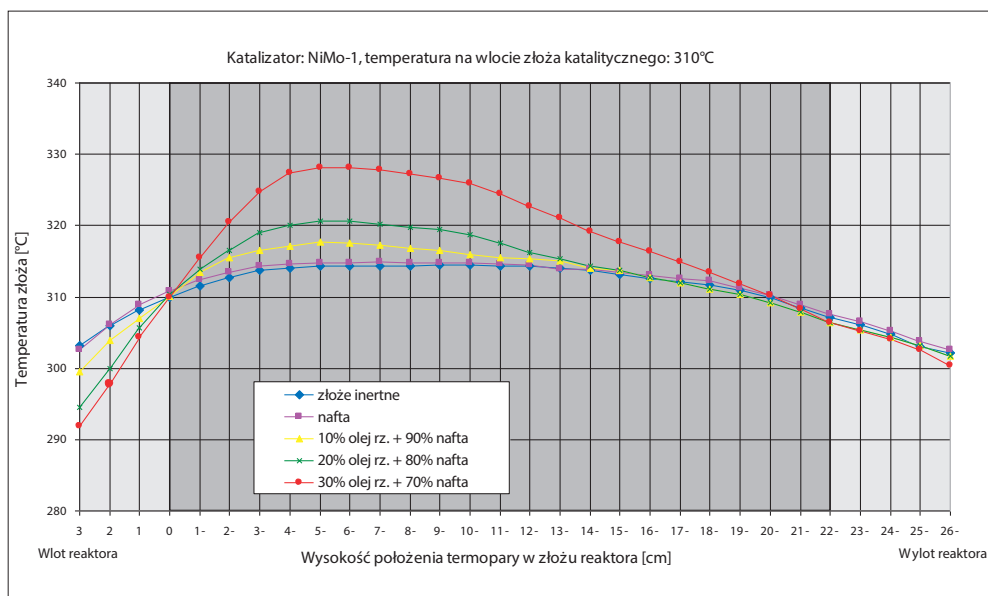
Temperatura procesu hydorafinacji [°C]	300	310	320
Zużycie wodoru [% ( <i>m/m</i> )]			
Wodór <sup>1)</sup>			
całkowity	0,55	0,52	0,49
odsiarczenie	0,01	0,01	0,01
hydroodtlenienie i uwodornienie	0,54	0,51	0,48
Skład produktów [% ( <i>m/m</i> )]			
Frakcja ciekła węglowodorowa	93,27	93,15	93,08
CO <sub>2</sub>	<b>1,44</b>	<b>1,59</b>	<b>1,79</b>
H <sub>2</sub> O	<b>1,46</b>	<b>1,03</b>	<b>0,79</b>

Temperatura procesu hydrowy rafinacji [°C]	300	310	320
H <sub>2</sub> S	0,16	0,15	0,15
Propan	1,05	1,07	1,08
Metan	0,16	0,18	0,19
Etan	0,01	0,01	0,01
<i>n</i> -butan	0,01	0,02	0,02
<i>i</i> -butan	–	0,01	–
<i>n</i> -pentan	–	–	–
<i>i</i> -pentan	–	–	–
Suma produktów	97,56	97,21	97,11
Straty	2,99	3,31	3,38
Temperatura mętnienia frakcji ciekłej [°C]	–6,1	–6,2	–6,4
1) wartość obliczona			

#### II.4.4. Wyznaczenie profili temperaturowych w reaktorze

Wysoco egzotermiczne reakcje procesu hydrokonwersji kwasów tłuszczowych nie przebiegają w sposób jednakowy w całej objętości złoża katalitycznego, czego efektem jest nierównomierny rozkład temperatury w reaktorze. Wyznaczenie profili temperaturowych wzdłuż złoża katalitycznego (katalizator NiMo-1) przeprowadzono dla surowców zawierających 10%, 20% i 30% (V/V) oleju rzepakowego przy ustalonych na podstawie wyników badań parametrach procesowych: 3,2 MPa, 3,0 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, temperatura na wlocie surowca na złożo katalizatora = 310°C.

Pomiary wykonano na całej wysokości reaktora, punkt „+3 cm” na osi poziomej wykresu oznacza górę reaktora (wlot surowca), punkt „-26 cm” – dół reaktora. Na wykresach obrazujących profile temperaturowe kolorem ciemniejszym zaznaczono obszar złoża katalitycznego (wysokość położenia termopary od 0 do -22 cm). Jako punkt odniesienia przyjęto profil temperaturowy wykonany dla złoża inertnego, bez katalizatora zawierającego kulki szklane o średnicy ok. 1,5 mm. Przebieg profili temperaturowych przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Wpływ zawartości oleju rzepakowego na profile temperaturowe procesu hydrokonwersji (NiMo-1, 3,2 MPa, 3,0 h<sup>-1</sup>, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

W tabeli 33 podano maksymalny wzrost temperatury złoża katalizatora. Analizując przedstawione profile rozkładu temperatur, należy mieć na uwadze fakt, że zostały one wykonane dla procesu hydrokonwersji prowadzonego na aparaturze laboratoryjnej o specyficznej charakterystyce termicznej (reaktory nieadiabaticzne, ogrzewane elektrycznie), dlatego też uzyskane wyniki należy traktować porównawczo (wpływ składu surowca) i nie można ich bezpośrednio przełożyć na skalę przemysłową ani na inne układy katalityczne.

**Tabela 33. Maksymalne temperatury złoża katalizatora NiMo-1 (3,2 MPa, 3,0 h<sup>-1</sup>, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, temperatura na wlocie do reaktora = 310°C)**

Temperatura [°C]			
Nafta	Zawartość oleju rzepakowego w surowcu [% (V/V)]		
	10	20	30
315,1	317,6	320,6	328,1
Maksymalna temperatura uzyskana na złożu inertnym: 314,5°C			

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w procesie hydrokonwersji surowca zawierającego 10% (V/V) oleju rzepakowego następuje, w porównaniu z surowcem węglowodorowym (frakcja nafty), wzrost temperatury złoża katalizatora o ok. 2,5°C. Zwiększenie zawartości oleju rzepakowego w surowcu węglowodorowym z 10% do 30% (V/V) powoduje wzrost maksymalnej temperatury złoża katalizatora o ok. 10°C.

## II.5. Hydrokonwersja mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji oleju napędowego w wariacie *co-processing*

Produkt hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji oleju napędowego otrzymanej w procesie destylacji ropy naftowej (frakcja A-3) ze względu na sposób wytworzenia jest produktem nowym, dlatego też istnieje konieczność przeprowadzenia badań, które potwierdziłyby możliwość stosowania go jako komponentu oleju napędowego. W procesie hydrokonwersji wykorzystano katalizator NiMo-1, wytypowany na wcześniejszym etapie badań. W doborze parametrów kierowano się wynikami badań otrzymanych dla modelowych surowców stanowiących mieszaninę frakcji nafty i oleju rzepakowego (OR). Wybrano następujący zakres parametrów procesowych:

- szybkość objętościowa podawania surowca: 3,0 h<sup>-1</sup>;
- stosunek H<sub>2</sub>/surowiec: 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- ciśnienie: 3,2 MPa;
- temperatura: 300°C, 310°C, 320°C.

## II.5.1. Właściwości fizykochemiczne i skład chemiczny produktów hydrokonwersji

Przedmiotem badań były produkty otrzymane w procesie hydrrafinacji następujących surowców:

- frakcji A-3 (170–295°C);
- mieszaniny 10% (V/V) oleju rzepakowego i 90% (V/V) frakcji A-3;
- mieszaniny 20% (V/V) oleju rzepakowego i 80% (V/V) frakcji A-3.

Zaplanowany zakres badań produktów hydrokonwersji obejmował:

- analizę właściwości fizykochemicznych;
- ocenę właściwości niskotemperaturowych;
- ocenę podatności na działanie dodatków uszlachetniających i depresujących;
- ocenę zachowania się uzyskanego produktu oraz wytworzonego z jego udziałem oleju napędowego w warunkach symulujących proces długotrwałego przechowywania;
- ocenę podatności na skażenie mikrobiologiczne;
- ocenę kompatybilności z olejami silnikowymi.

Właściwości surowców zamieszczono w tabeli 34, a podstawowe właściwości otrzymanych hydrrafinatów – w tabeli 35. W tabelach 36 i 37 oraz na rysunkach 17, 18 i 19 przedstawiono wpływ temperatury i składu surowca na pozostałe właściwości.

**Tabela 34. Właściwości surowców**

Surowiec	Zawartość siarki [mg/kg]	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Temperatura mętnienia [°C]
Frakcja A-3	3281	818	-36
Olej rzepakowy	6	915	-10
10% (V/V) oleju rzepakowego	2953	829	-33
20% (V/V) oleju rzepakowego	2625	837	-31



**Tabela 35. Wpływ temperatury hydrokonwersji na podstawowe właściwości hydorafinatów (ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Właściwość	Surowiec			Temperatura hydrokonwersji [°C]
	Fracja A-3	10% (V/V) oleju rzepakowego	20% (V/V) oleju rzepakowego	
Zawartość siarki [mg/kg]	7	9	10	<b>300</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	7	9	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,12	0,12	
Temperatura mętnienia [°C]	–36	–11	–5	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	6	7	<b>310</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	
Liczba jodowa [g J/100 g]	0,11	0,10	0,12	
Temperatura mętnienia [°C]	–35	–11	–6	
Zawartość siarki [mg/kg]	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	<b>320</b>
Zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego [mg/kg]	–	<5 <sup>1)</sup>	<5 <sup>1)</sup>	
Temperatura mętnienia [°C]	–36	–12	–7	
<sup>1)</sup> granica oznaczalności metody				

Wyniki badań wskazują, że w przypadku surowców otrzymanych z zastosowaniem frakcji oleju napędowego (frakcja A-3) – podobnie jak z zastosowaniem nafty – konwersja oleju rzepakowego do założonej granicznej wartości (10 mg/kg) zachodzi już w temperaturze 300°C. Ponieważ zawartości siarki i nieprzereagowanego oleju rzepakowego w hydrafina-

natach uzyskanych w temperaturze 300°C są zbliżone do wartości granicznej (10 mg/kg), do dalszych szczegółowych badań wytypowano produkt otrzymany w temperaturze 310°C. W tych warunkach istnieje gwarancja spełnienia założonych w pracy wymagań dotyczących jakości hydrorafinatu.

Zwiększenie zawartości *n*-parafin w produkcie, zwłaszcza o liczbie atomów węgla powyżej 17, które powstają w reakcjach hydroodtlenienia i uwodornienia oleju rzepakowego, prowadzi do pogorszenia właściwości niskotemperaturowych, jednego z istotnych parametrów z punktu widzenia eksploatacji paliw w sezonie zimowym (rys. 18). Wprowadzenie do surowca 10% (V/V) oleju rzepakowego powoduje gwałtowny wzrost temperatury mętnienia hydrorafinatu z poziomu ok. -36°C (surowiec węglowodorowy) do poziomu -11°C. Zwiększenie ilości oleju rzepakowego w surowcu do 20% (V/V) skutkuje już znacznie większym wzrostem temperatury mętnienia hydrorafinatu – do poziomu -6°C. Zwiększenie temperatury procesu hydrorafinacji, czego efektem jest wzrost udziału reakcji dekarboksylacji kwasów tłuszczowych, powoduje nieznaczne obniżenie temperatury mętnienia hydrorafinatów.

Zawartość oleju rzepakowego w surowcu sprawia, że zwiększeniu ulega końcowa temperatura wrzenia hydrorafinatu – o ok. 15 stopni, co skutkuje zmniejszeniem uzysku destylatu wrzącego do temperatury 250°C o ok. 18–22% (V/V) oraz zwiększeniem (o kilka stopni) temperatury początku wrzenia. Wzrost uzysku destylatu w zakresie temperatur wrzenia powyżej 250°C jest wynikiem zwiększenia zawartości węglowodorów *n*-parafinowych, głównie C<sub>17</sub> i C<sub>18</sub>, powstałych w procesie konwersji kwasów tłuszczowych zawartych w oleju rzepakowym; temperatura wrzenia *n*-heptadekanu wynosi 303°C, natomiast *n*-oktadekanu 316°C [129].

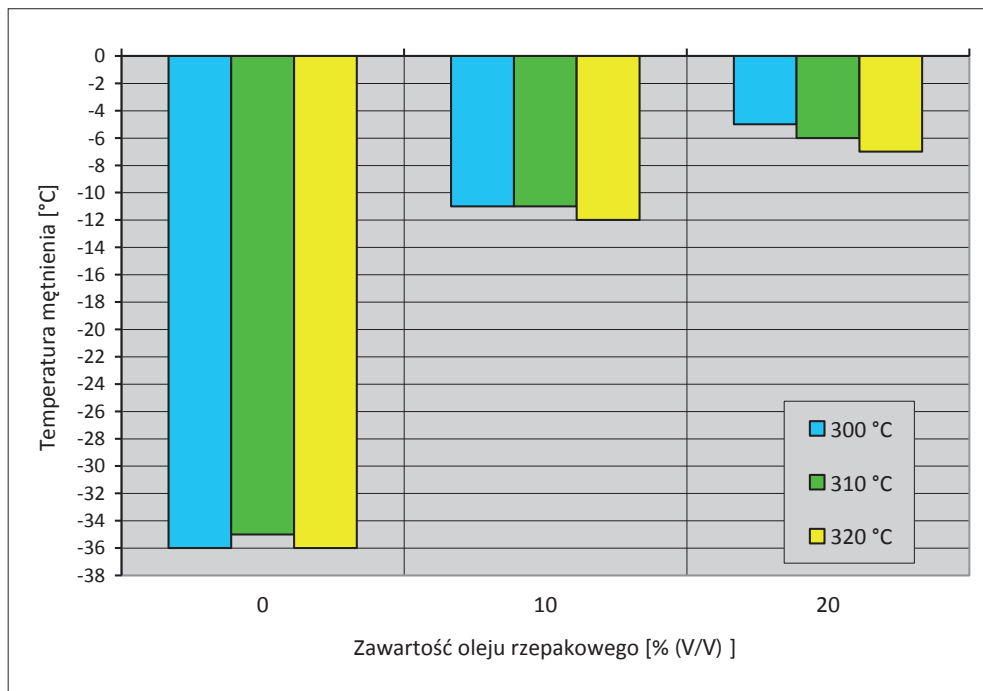
Na skutek zwiększenia zawartości węglowodorów *n*-parafinowych, których gęstość w stosunku do pozostałych węglowodorów (aromatów, naftenów) jest najniższa, hydrorafinaty otrzymane z surowca z olejem rzepakowym charakteryzują się niższą gęstością niż hydrorafinat frakcji A-3. W wyniku zastosowania surowca zawierającego 10% lub 20% (V/V) oleju rzepakowego uzyskano produkt o mniejszej zawartości węglowodorów aromatycznych, zanotowano również nieznaczny wzrost lepkości kinematycznej. Spowodowane jest to zwiększeniem zawartości w produkcie węglowodorów *n*-parafinowych, które charakteryzują się wyższą lepkością kinematyczną niż węglowodory aromatyczne i naftenowe. Pozostałość po koksowaniu, pozostałość po spopieleniu, temperatura zapłonu oraz odporność na utlenianie pozostają praktycznie na tym samym poziomie co w przypadku hydrorafinatu frakcji A-3. Brak zmian w zakresie wymienionych właściwości wynika z faktu, że węglowodory *n*-parafinowe C<sub>15</sub>÷C<sub>24</sub>, powstające w wyniku konwersji oleju rzepakowego, nie mają na nie wpływu.

Poziom smerności uzyskanych produktów hydrokonwersji jest typowy dla wysoko-odsiarczonych komponentów oleju napędowego.

**Tabela 36. Wpływ zawartości oleju rzepakowego na właściwości fizykochemiczne hydrowrafinatów (310°C, 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Właściwość	Jednostka	Surowiec		
		Fracja A-3	10% (V/V) oleju rzepakowego	20% (V/V) oleju rzepakowego
Skład frakcyjny				
początek wrzenia	°C	178,6	179,2	178,8
5% (V/V) destyluje do		194,4	197,8	200,3
10% (V/V) destyluje do		198,8	203,0	206,0
20% (V/V) destyluje do		205,1	211,1	215,0
30% (V/V) destyluje do		212,0	219,2	225,0
40% (V/V) destyluje do		219,2	228,1	235,2
50% (V/V) destyluje do		225,9	237,6	245,6
60% (V/V) destyluje do		234,1	248,1	257,0
70% (V/V) destyluje do		242,9	260,1	268,5
80% (V/V) destyluje do		253,1	273,1	280,3
90% (V/V) destyluje do		266,7	287,3	292,1
95% (V/V) destyluje do		277,2	295,8	298,9

Właściwość	Jednostka	Surowiec		
		Frakcja A-3	10% (V/V) oleju rzepakowego	20% (V/V) oleju rzepakowego
koniec destylacji	°C	295,4	309,0	310,8
do 250°C przeddestylowało	% (V/V)	77,1	61,7	53,9
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	812	811	807
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	mm <sup>2</sup> /s	1,82	1,98	2,09
Temperatura mętnienia	°C	-35	-11	-6
Zawartość aromatów:				
monoaromaty	% (m/m)	20,5	18,2	16,0
diaromaty		1,8	1,6	1,4
poliaromaty		<0,1	<0,1	<0,1
suma		22,3	19,8	17,4
Pozostałość po koksowaniu (z 10% poz. destylacyjnej)	% (m/m)	0,028	0,025	0,033
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	0,001	0,001	0,001
Temperatura zapłonu	°C	63	65	65
Odporność na utlenianie	g/m <sup>3</sup>	3	4	3
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia	µm	595	589	601
Indeks cetanowy		51,0	55,3	59,1
Liczba cetanowa		50,9	55,0	60,2

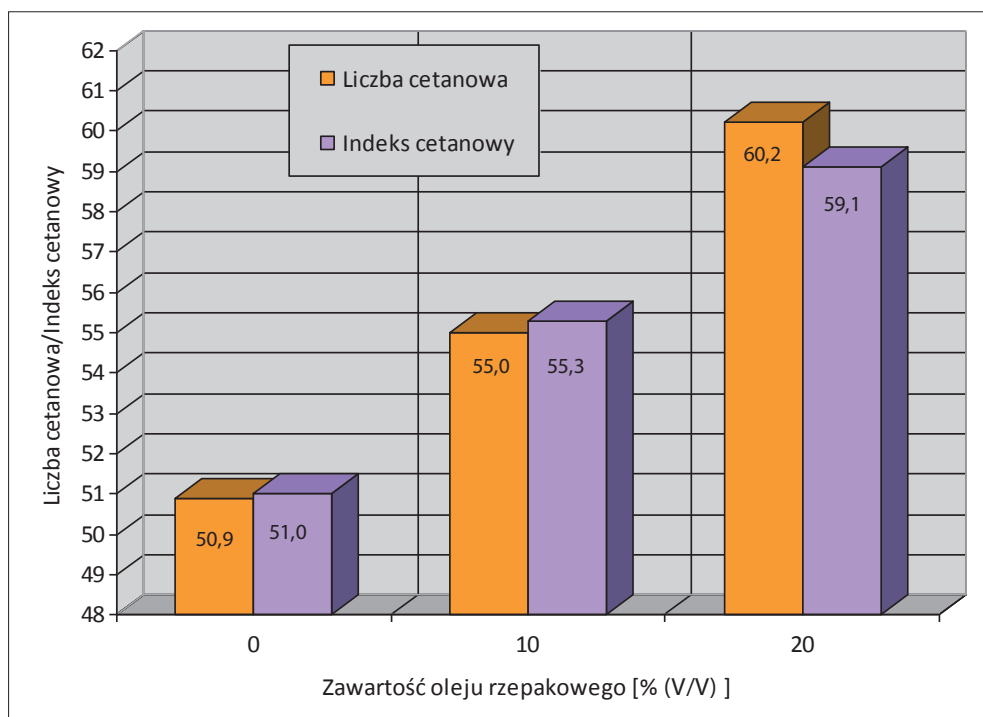


Rys. 18. Wpływ temperatury hydrotrefinacji na właściwości niskotemperaturowe hydrotrefinatów

W wyniku hydrokonwersji surowców zawierających 10% (V/V) i 20% (V/V) oleju rzepakowego uzyskano produkty charakteryzujące się, w porównaniu z hydrotrefinatem A-3 (LC = 50,9), większymi wartościami LC, odpowiednio o 4 i 9 jednostek (rys. 19). Efekt ten związany jest ze zwiększeniem zawartości węglowodorów *n*-parafinowych  $C_{15}\div C_{20}$  w hydrotrefinatach (tab. 30). Komponenty oleju napędowego o znacznie wyższej liczbie cetanowej niż hydrotrefinaty frakcji węglowodorowych uzyskiwanych z destylacji ropy naftowej są szczególnie cenne w bilansie produkcyjnym rafinerii.

Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów *n*-parafinowych w hydrotrefinatach z uwzględnieniem liczby atomów węgla w cząsteczce (tab. 37, rys. 20) wskazują, że obecność oleju rzepakowego w surowcu powoduje zwiększenie zawartości węglowodorów *n*-parafinowych  $C_{15}\div C_{24}$  – w największym stopniu węglowodorów  $C_{17}$  i  $C_{18}$ . Udział węglowodorów *n*-parafinowych  $C_{17}$  i  $C_{18}$  we frakcji A-3 uzyskanej z ropy naftowej nie przekracza 1% (m/m). W przypadku surowców zawierających 10% (V/V) i 20% (V/V) oleju rzepakowego udział węglowodorów  $C_{17}$  i  $C_{18}$  wynosi odpowiednio 8,9% i 17,0% (m/m). Zwiększenie zawartości

tych związków powoduje pogorszenie właściwości niskotemperaturowych otrzymywanych hydorafinatów. Obserwowany dla produktów hydrokonwersji surowców z olejem rzepakowym wzrost temperatury mętnienia z poziomu  $-35^{\circ}\text{C}$  do  $-11^{\circ}\text{C}$  i  $-6^{\circ}\text{C}$  dla surowców zawierających odpowiednio 10% (V/V) i 20% (V/V) OR (rys. 18) jest niekorzystny z punktu widzenia zastosowania tych hydorafinatów jako komponentów oleju napędowego wykorzystywanego w sezonie zimowym.



Rys. 19. Wpływ zawartości oleju rzepakowego na liczbę cetanową i indeks cetanowy hydorafinatów ( $310^{\circ}\text{C}$ , 3,2 MPa,  $300\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ ,  $3,0\text{ h}^{-1}$ )

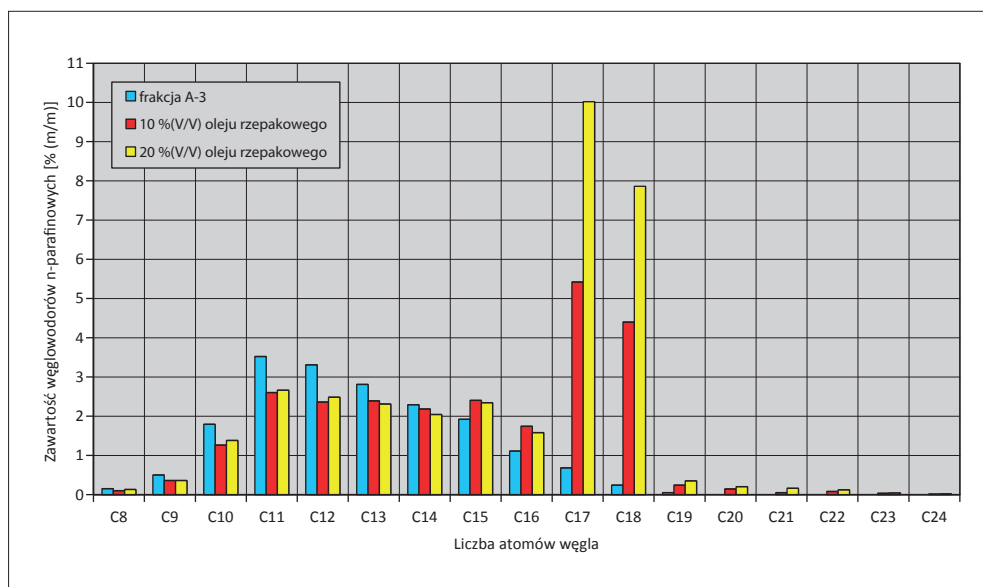
Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie w produkcji olejów napędowych hydorafinatów otrzymywanych z surowców zawierających olej rzepakowy może spowodować problemy z depresowaniem zimowych olejów napędowych i osiągnięciem odpowiedniego poziomu temperatury zablokowania zimnego filtra. Rozwiązaniem tego problemu w wa-

runkach przemysłowych jest zastosowanie procesu hydroizomeryzacji węglowodorów *n*-parafinowych. W wyniku zwiększenia udziału *i*-parafin (kosztem *n*-parafin) w biopaliwie będzie możliwa poprawa właściwości niskotemperaturowych przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej liczby cetanowej.

**Tabela 37. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w produktach hydrowy rafinacji (310°C, 3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>)**

Węglowódor <i>n</i> -parafinowy	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]		
	Surowiec:		
	frakcja A-3	10% (V/V) oleju rzepakowego	20% (V/V) oleju rzepakowego
C <sub>8</sub>	0,15	0,10	0,13
C <sub>9</sub>	0,50	0,36	0,36
C <sub>10</sub>	1,79	1,26	1,38
C <sub>11</sub>	3,52	2,60	2,66
C <sub>12</sub>	3,31	2,36	2,48
C <sub>13</sub>	2,81	2,39	2,31
C <sub>14</sub>	2,29	2,18	2,04
C <sub>15</sub>	1,92	2,40	2,34
C <sub>16</sub>	1,11	1,74	1,58
C <sub>17</sub>	0,68	<b>5,42</b>	<b>10,02</b>
C <sub>18</sub>	0,24	<b>4,40</b>	<b>7,86</b>
C <sub>19</sub>	0,05	0,24	0,35
C <sub>20</sub>	–	0,14	0,20
C <sub>21</sub>	–	0,05	0,16

Węglowodór <i>n</i> -parafinowy	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]		
	Surowiec:		
	frakcja A-3	10% (V/V) oleju rzepakowego	20% (V/V) oleju rzepakowego
C <sub>22</sub>	–	0,08	0,12
C <sub>23</sub>	–	0,03	0,04
C <sub>24</sub>	–	0,01	0,02
Suma	18,37	25,76	34,05
C <sub>8</sub> ÷C <sub>19</sub>	18,37	25,45	33,51
C <sub>17</sub> ÷C <sub>18</sub>	<b>0,92</b>	<b>9,82</b>	<b>17,88</b>
C <sub>20</sub> ÷C <sub>24</sub>	<b>0,00</b>	<b>0,31</b>	<b>0,54</b>



Rys. 20. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na zawartość węglowodorów *n*-parafinowych w produktach hydrowy rafinacji (310°C, 3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>)



### II.5.1.1. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na podatność hydrorafinatów na działanie dodatków uszlachetniających

Handlowy, przeznaczony do dystrybucji, olej napędowy zawiera dodatki uszlachetniające, których zadaniem jest zapewnienie odpowiednich parametrów eksploatacyjnych paliwa. Dlatego też komponenty oleju napędowego muszą charakteryzować się podatnością na działanie dodatków uszlachetniających. Ocenę podatności uzyskanych hydrorafinatów w tym zakresie przeprowadzono w odniesieniu do:

- skłonności do pienienia;
- właściwości przeciwkorozyjnych;
- smarności.

W tej serii doświadczeń jako punkt odniesienia dla hydrorafinatów otrzymanych z surowców zawierających olej rzepakowy przyjęto wyniki oznaczeń podatności hydrorafinatu frakcji A-3 na działanie dodatków. W badaniach wykorzystano wielofunkcyjny pakiet dodatków uszlachetniających, w ilości 400 mg/kg, stosowany w przemyśle rafineryjnym do handlowych olejów napędowych. Jako paliwa bazowe wykorzystano hydrorafinaty z surowców zawierających 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego uzyskane w wytypowanych warunkach procesowych (temperatura = 310°C, ciśnienie = 3,2 MPa,  $H_2$ /surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, katalizator NiMo-1). Wyniki oznaczeń podatności hydrorafinatów na działanie pakietu dodatków przedstawiono w tabeli 38.

Otrzymane w tych warunkach hydrorafinaty cechuje niska smarność (ok. 600 μm), właściwości przeciwkorozyjne (korozja silna, stopień E) oraz skłonność do pienienia zbliżona do hydrorafinatu frakcji A-3. Hydrorafinaty uzyskane z surowców zawierających olej rzepakowy uszlachetnione pakietem dodatków charakteryzują się praktycznie identycznymi właściwościami w zakresie skłonności do pienienia, właściwości przeciwkorozyjnych i smarności co uszlachetniony hydrorafinaty frakcji A-3. **Można na tej podstawie sformułować wniosek, że produkty uzyskane z surowców zawierających olej rzepakowy są w wystarczającym stopniu podatne na działanie dodatków uszlachetniających.**

### II.5.2. Stabilność produktów uzyskanych w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy

Przebieg procesu starzenia zależy zarówno od surowca i składu chemicznego produktu, jak i od czynników zewnętrznych (powietrze, temperatura, woda, katalityczny wpływ metali, nadtlenki, światło, enzymy i drobnoustroje).

**Tabela 38. Podatność hydrorafinatów na działanie pakietu dodatków uszlachetniających**

Właściwości	Jednostka	Hydrorafinat		
		Frakcja A-3	10% (V/V) oleju rzepakowego	20% (V/V) oleju rzepakowego
bez pakietu dodatków uszlachetniających				
Skłonność do pienienia				
objętość piany	cm <sup>3</sup>	85	95	97
czas zaniku piany	s	14	12	14
Właściwości przeciwkorozyjne (trzpień stalowy)	stopień korozji	silna E	silna E	silna E
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia	µm	595	601	599
z pakietem dodatków uszlachetniających				
Skłonność do pienienia				
objętość piany	cm <sup>3</sup>	96	88	98
czas zaniku piany	s	12	14	11
Właściwości przeciwkorozyjne (trzpień stalowy)	stopień korozji	brak A	brak A	brak A
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia	µm	385	395	372

Szczególnie podatne na degradację są estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), które obecnie stosowane są jako podstawowy biokomponent do wytwarzania olejów napędowych. Aktualnie obowiązująca norma dla olejów napędowych PN-EN 590:2013 określa maksymalną zawartość FAME w paliwie na poziomie 7% (V/V). Paliwa produkowane z ich udziałem nie nadają się do długotrwałego magazynowania. Wprowadzenie do oleju

napędowego nowego biokomponentu, jakim jest produkt powstały w wyniku katalitycznej hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej, wymaga przeprowadzenia badań mających na celu określenie skłonności tego komponentu do utleniania i degradacji w czasie jego przechowywania. Biokomponent ten ma charakter węglowodorowy, dlatego też jego stabilność powinna być na poziomie zbliżonym do stabilności komponentów i paliw uzyskiwanych z przeróbki ropy naftowej.

Badania stabilności paliwa w czasie przechowywania wykonano według metody ASTM D 4625. Badanie to polega na starzeniu paliwa w podwyższonej temperaturze (+43,0°C) w warunkach statycznych. 12-tygodniowy okres prowadzenia testu odpowiada rocznemu przechowywaniu konwencjonalnego paliwa w temperaturze pomiędzy 15°C a 20°C.

Wymagania dla badanych paliw w zakresie odporności na utlenianie zostały określone w normie PN-EN 590:2013-12 i wynoszą:

- dla metody PN-EN ISO 12205 zawartość osadów: max. 25 g/m<sup>3</sup>;
- dla metody PN-EN 15751 okres indukcji: min. 20 h.

Wymagania odnośnie do stabilności oksydacyjnej oleju napędowego według PN-EN 16091 wynoszą min. 65 minut według Światowej Karty Paliw lub min. 60 minut według zaleceń Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) [124].

Badaniom poddano próbki hydrorafinatów otrzymane przy wytypowanych parametrach procesu hydrokonwersji (310°C, 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, katalizator NiMo-1):

- hydrorafinat uzyskany z surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego (H/20OR);
- hydrorafinat frakcji A-3 (próbka odniesienia).

Przeprowadzono także badania dla:

- oleju napędowego zawierającego 40% (m/m) hydrorafinatu uzyskanego z surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego. W oleju tym znajduje się w przeliczeniu ok. 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego uzyskanego w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego (7bioHC);
- oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) FAME (7FAME);
- oleju napędowego bez FAME, produkt rafineryjny (ON).

Paliwa zostały uszlachetnione z zastosowaniem wielofunkcyjnego pakietu dodatków w ilości 400 mg/kg. Paliwo z FAME zawierało specjalny pakiet dodatków o działaniu przeciwutleniająco-biobójczym.

W trakcie trwania testu wg ASTM D 4625 (w momencie jego rozpoczęcia oraz po 6 i 12 tygodniach) ocenie poddano następujące właściwości:

- właściwości przeciwkorozyjne;
- liczbę kwasową;
- liczbę nadtlenkową;
- odporność na utlenianie według PN-EN ISO 12205;
- odporność na utlenianie według PN-EN 15751 (Rancimat), metoda stosowana tylko w przypadku paliwa zawierającego FAME;
- stabilność oksydacyjną według PN-EN 16091 (Petrooxy);
- stabilność (zawartość osadów) według ASTM D 4625;
- temperaturę mętnienia.

Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelach 39 i 40.

Wyniki badań (tab. 39) wskazują, że odporność na utlenianie (całkowita zawartość osadów), właściwości przeciwkorozyjne, liczba nadtlenkowa, liczba kwasowa oraz stabilność wg normy ASTM D 4625 (zawartość osadów oraz barwa) hydrorafinatu frakcji A-3 oraz hydrorafinatu surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego były praktycznie na tym samym poziomie przez cały czas trwania testu. Przez cały ten okres nie zaobserwowano także zmiany temperatury mętnienia. Wysoka stabilność hydrorafinatu uzyskanego z surowca zawierającego olej rzepakowy potwierdza skuteczność procesu hydrokonwersji (założona zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego poniżej 10 mg/kg) i wskazuje na całkowite przereagowanie surowca roślinnego. Nieprzereagowane kwasy tłuszczowe wpływałyby negatywnie na stabilność produktu w trakcie jego przechowywania. Olej napędowy zawierający 7% (m/m) biokomponentu uzyskanego w procesie hydrokonwersji oleju rzepakowego (7bioHC) charakteryzuje się poziomem stabilności zbliżonym do stabilności oleju napędowego wytwarzanego w rafinerii (bez biokomponentów). Postępującą degradacją właściwości charakteryzował się natomiast olej napędowy zawierający 7% (V/V) FAME (tab. 40). Potwierdzają to wyniki badań odporności na utlenianie w testach Rancimat oraz Petrooxy.

W przypadku obu metod badań już po 6 tygodniach trwania testu odporność na utlenianie pogorszyła się do poziomu poniżej przyjętych wymagań dla oleju napędowego (Rancimat: min. 20 h, Petrooxy: min. 65 minut). Badania wykazały również, że podczas trwania testu nastąpiło wyraźne pogorszenie właściwości przeciwkorozyjnych i liczby kwasowej oraz zwiększeniu uległa ilość powstających osadów i liczba nadtlenkowa. Procesy utleniania zachodzące podczas przechowywania wpływają również na zmianę barwy paliw.

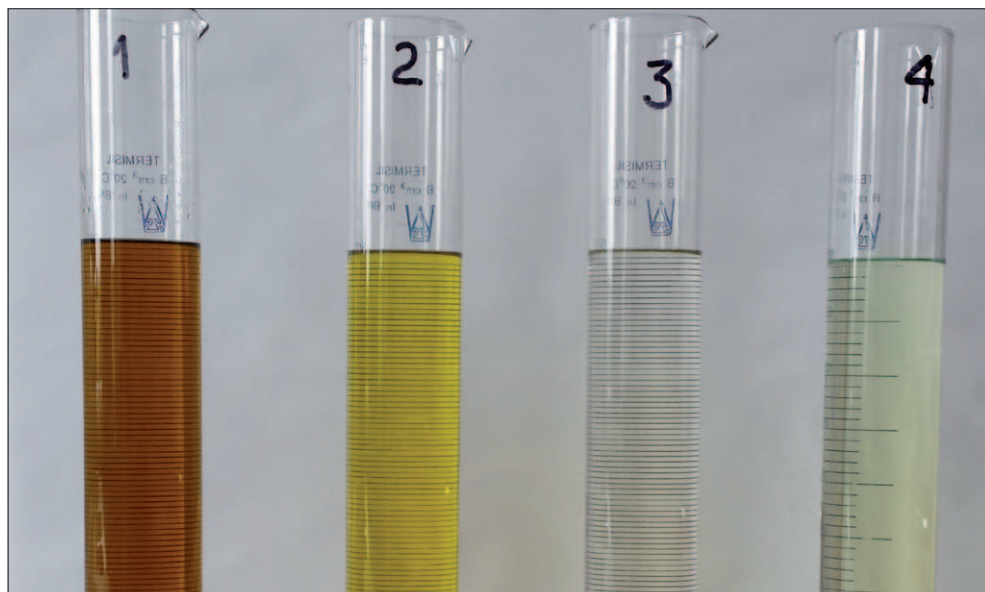
Tabela 39. Wpływ biokomponentu otrzymanego w procesie hydrokonwersji oleju rzepakowego na stabilność paliwa – test wg metody ASTM D 4625

Właściwość	Jednostka	Hydrorefinaty						
		Frakcja A-3		20% (W/W) OR (H/200R)				
		Czas trwania testu [tygodnie]						
		0	6	12	0	6	12	
Oporność na utlenianie: całkowita zawartość osadów	g/m <sup>3</sup>	2	3	2	3	3	3	2
Stabilność oksydacyjna (Petrooxy)	min	77	73	68	80	72	69	
Właściwości przeciwkorozyjne	stopień korozji	brak A	brak A	śląd B <sup>++</sup>	brak A	śląd B <sup>++</sup>	śląd B <sup>++</sup>	
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Liczba nadtlenkowa	mg/kg	5,0	6,5	7,0	6,0	7,5	6,5	
Temperatura mętnienia	°C	-36	-	-36	-6	-6	-6	
Stabilność w trakcie przechowywania								
barwa		1	1	1	1	1	1	L1,5
ilość osadów	mg/100 cm <sup>3</sup>	0,1	0,3	0,4	0,1	0,6	0,4	

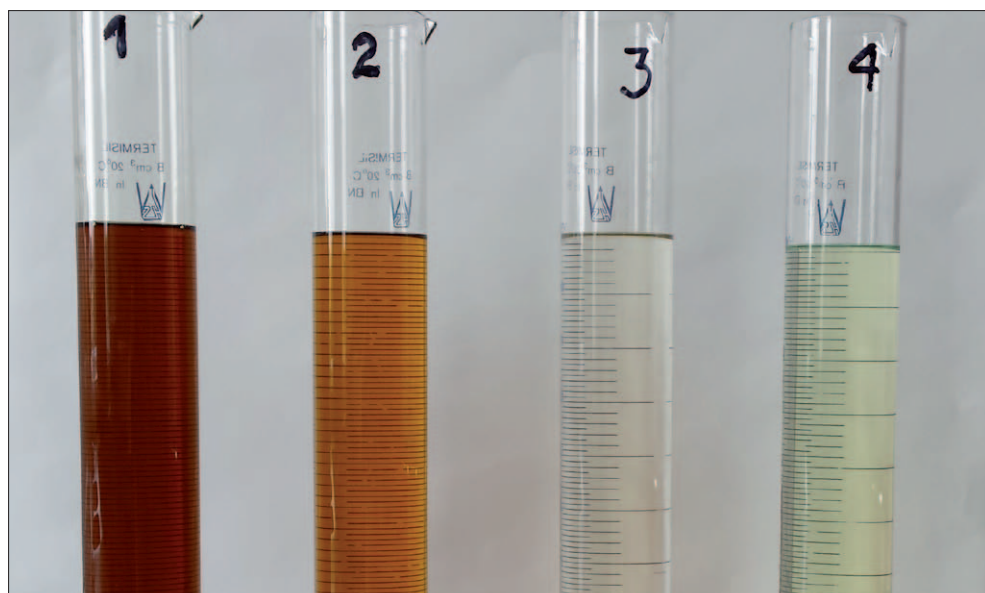
Tabela 40. Wpływ komponentów (biokomponent, FAME) na stabilność oleju napędowego – test wg metody ASTM D 4625

Właściwość	Jednostka	7bioHC				7FAME				ON	
		Czas trwania testu [tygodnie]									
		0	6	12	0	6	12	0	6	6	12
Odporność na utlenianie: całkowita zawartość osadów	g/m <sup>3</sup>	5	4	4	6	14	11	4	4	3	
Odporność na utlenianie (Rancimat)	H	–	–	–	35	15	6	–	–	–	
Stabilność oksydacyjna (Petrooxy)	min	82	75	70	74	49	22	81	74	71	
Właściwości przeciwkorozyjne	stopień korozji	brak A	śląd B++	śląd B++	śląd B++	umiark. B+	ślina B	brak A	brak A	śląd B++	
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,05	0,05	0,05	0,09	0,22	0,29	0,05	0,05	0,05	
Liczba nadtlenkowa	mg/kg	6,5	8,0	7,5	7,0	22,0	17,0	5,0	6,5	7,0	
Temperatura mętnienia	°C	–8	–8	–8	–8	–8	–7	–10	–10	–10	
Stabilność w trakcie przechowywania											
barwa		1	1	1,5	1,5	2,0	2,0	1	1	1,5	
ilość osadów <sup>1)</sup>	mg/ 100 cm <sup>3</sup>	0,1	0,5	0,6	0,2	0,8	f – 0,5 p – 1,0 suma 1,5	0,1	0,6	0,4	

<sup>1)</sup> f – osady filtrowane, p – osady przylegające



*Przed procesem starzenia*



*Po procesie starzenia*

Rys. 21. Barwa paliw: 1 – FAME, 2 – 7FAME, 3 – H/20OR, 4 – bioHC

Na rysunku 21 przedstawiono barwę próbek: FAME, 7FAME, 7bioHC, H/20OR produktu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji naftowej oraz wytworzonych z ich udziałem paliw przed i po starzeniu przez okres 6 tygodni. Zauważalną zmianę barwy stwierdzono zarówno w przypadku FAME, jak i oleju napędowego zawierającego ten biokomponent. W pracy wykazano, że w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego otrzymuje się stabilne chemicznie węglowodory *n*-parafinowe, identyczne pod tym względem z węglowodorami obecnymi we frakcjach uzyskiwanych z przeróbki ropy naftowej.

Podsumowując ten etap badań, należy podkreślić, że obecność w oleju napędowym składnika otrzymanego w wyniku katalitycznej hydrokonwersji oleju rzepakowego nie wpływa negatywnie na jego stabilność. Stabilność paliwa wytworzonego z udziałem tego komponentu odpowiada stabilności paliw węglowodorowych.

### **II.5.3. Ocena właściwości niskotemperaturowych hydrorafinatów uzyskanych z surowca zawierającego olej rzepakowy**

#### **II.5.3.1. Podatność na depresowanie**

Zgodnie z obowiązującymi w Polsce wymaganiami dla oleju napędowego eksploatowanego w sezonie zimowym temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP) paliwa nie może być wyższa niż  $-20^{\circ}\text{C}$ . Z wyjątkiem olejów napędowych klasy arktycznej odpowiedni poziom temperatury CFPP może być uzyskany jedynie poprzez zastosowanie dodatków depresujących. Badanie tego parametru jest szczególnie ważne w przypadku produktów uzyskanych w wyniku hydrokonwersji olejów roślinnych, ponieważ zawierają one dużą ilość węglowodorów *n*-parafinowych. Węglowodory te charakteryzują się wysokimi temperaturami krzepnięcia i są przyczyną zatykania filtrów paliwowych.

W celu oceny temperatury CFPP badaniom poddano hydrorafinaty surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego (H/20OR), uzyskanego w wytypowanych warunkach procesowych ( $310^{\circ}\text{C}$ , 3,2 MPa,  $300\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ ,  $3,0\text{ h}^{-1}$ , katalizator NiMo-1), a także paliwo 7bioHC, o składzie: 40% (m/m) hydrorafinatu H/20OR, 60% (m/m) oleju napędowego. Temperatura mętnienia oleju napędowego wynosiła  $-11^{\circ}\text{C}$ . Do próbek dodano depresatory DA, DB i DC na poziomie dozowania 300 mg/kg i 500 mg/kg. Wszystkie depresatory są produktami handlowymi stosowanymi do wytwarzania olejów napędowych w sezonie zimowym. Rezultaty oznaczeń temperatury CFPP przedstawiono w tabeli 41.



Wyniki badań wskazują na niską podatność hydrorafinatu H/200R na depresowanie. W przypadku dozowania depresatorów na poziomie 300 mg/kg temperatura CFPP hydrorafinatu nie ulega obniżeniu. Zwiększenie poziomu dozowania depresatorów do 500 mg/kg pozwala na obniżenie temperatury CFPP o 2–3°C. W przypadku paliwa zawierającego 40% (*m/m*) tego hydrorafinatu (7bioHC) tylko depresator B zastosowany w ilości 500 mg/kg umożliwił uzyskanie temperatury CFPP na poziomie –20°C. W przypadku węglowodorowych olejów napędowych przeznaczonych do eksploatacji w sezonie zimowym dodanie depresatorów na poziomie 500 mg/kg zapewnia osiągnięcie temperatury CFPP poniżej –25°C. Niską podatność na depresowanie hydrorafinatu otrzymanego z surowca zawierającego 20% (*V/V*) oleju rzepakowego należy wiązać z dużą zawartością węglowodorów *n*-parafinowych C<sub>17</sub> i C<sub>18</sub>. Ze względu na niską podatność na depresowanie biokomponentu węglowodorowego dodatki depresujące mogą nie zapewnić bezpiecznej eksploatacji skomponowanego z jego udziałem paliwa w sezonie zimowym.

**Tabela 41. Podatność paliw na działanie dodatków depresujących**

Depresator	Poziom dozowania [mg/kg]	Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	
		H/200R	7bioHC
Paliwo bez depresatora	0	–7	–10
Depresator DA	300	–9	–12
	500	–10	–15
Depresator DB	300	–9	–15
	500	–12	–20
Depresator DC	300	–8	–12
	500	–11	–16

Na podstawie otrzymanych wyników należy wnioskować, że z punktu widzenia możliwości zastosowania hydrorafinatów otrzymanych z surowców zawierających oleje

rzepakowe jako komponentów zimowych olejów napędowych konieczne jest poddanie takich komponentów procesowi hydroizomeryzacji.

### II.5.3.2. Wpływ procesu hydroizomeryzacji na właściwości niskotemperaturowe hydrorafinatów

Proces katalitycznej hydroizomeryzacji (HI) węglowodorów *n*-parafinowych został zastosowany ze względu na niewystarczającą podatność na depresowanie zarówno samego hydrorafinatu uzyskanego z hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy, jak i skomponowanego z jego udziałem paliwa. Efektem procesu hydroizomeryzacji jest obniżenie temperatury mętnienia hydrorafinatu (nawet o kilkanaście °C), a także poprawa skuteczności działania depresatorów.

Katalitycznej hydroizomeryzacji poddano hydrorafinat uzyskany w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego (H/20OR). Testy przeprowadzono przy zastosowaniu przemysłowego platynowego katalizatora hydroizomeryzującego. Ze względu na ograniczenia licencyjne producenta nie jest możliwe podanie charakterystyki tego katalizatora. Złoże katalizatora w reaktorze zostało podzielone na dwie części: górną, o objętości 80%, zawierającą katalizator izomeryzujący, i dolną, o objętości 20%, zawierającą katalizator hydrorafinujący (NiMo-1). Pomiędzy warstwami katalizatorów znajdowała się warstwa kulek szklanych o grubości 1 cm. Katalizator NiMo-1 wykorzystano w celu stabilizacji produktów hydroizomeryzacji. Podczas procesu hydroizomeryzacji etapem pośrednim przekształcania *n*-parafin do *i*-parafin są węglowodory *i*-olefinowe. W trakcie tego procesu powstają również produkty niżej wrzące, będące wynikiem reakcji krakingu [84, 85]. Uzyskanie stabilnego hydroizomeryzatu wymaga całkowitego uwodornienia węglowodorów nienasyconych.

Proces hydroizomeryzacji prowadzono w następujących warunkach procesowych:

- szybkość objętościowa podawania surowca:  $1,25 \text{ h}^{-1}$  (w stosunku do złoża katalizatora Pt i katalizatora NiMo-1);
- stosunek  $\text{H}_2$ /surowiec:  $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ ;
- ciśnienie: 4,0 MPa i 6,0 MPa;
- temperatura: 310°C i 320°C.

Parametry procesu hydroizomeryzacji zostały wskazane przez producenta katalizatora. Do realizacji procesu izomeryzacji *n*-parafin wykorzystano identyczną aparaturę testową jak w przypadku badań procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego. Dla otrzymanych produktów oznaczono temperaturę mętnienia paliwa i temperaturę zablokowania zimnego filtru (tab. 42). Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów *n*-parafinowych przedstawiono w tabeli 43.

W tabelach tych wykazano również właściwości niskotemperaturowe i skład węglowodorów *n*-parafinowych dla produktu hydrokonwersji niepoddanego procesowi hydroizomeryzacji.

**Tabela 42. Właściwości niskotemperaturowe produktów hydroizomeryzacji hydrorafinatu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) OR (H/20OR)**

Parametr	Właściwości niskotemperaturowe [°C]		
	H/20OR	hydrokonwersja + hydroizomeryzacja 1)	
		A	B
Temperatura mętnienia	-6	-13	-23
Temperatura zablokowania zimnego filtra <sup>2)</sup>	-7	-15	-33
Warunki hydroizomeryzacji: A – ciśnienie = 4,0 MPa, LHSV = 1,0 h <sup>-1</sup> , temp. = 310°C, H <sub>2</sub> /surowiec = 200 B – ciśnienie = 6,0 MPa, LHSV = 1,0 h <sup>-1</sup> , temp. = 320°C, H <sub>2</sub> /surowiec = 200 bez dodatku depresującego			

W rezultacie zastosowania procesu hydroizomeryzacji w warunkach procesowych A (4,0 MPa, temp. 310°C) uzyskano produkt o temperaturze mętnienia -13°C. Zawartość węglowodorów *n*-parafinowych C<sub>17</sub>÷C<sub>18</sub>, a także C<sub>20</sub>÷C<sub>24</sub> została w porównaniu z hydrorafinatem H/20OR zmniejszona o ok. 50%. Olej napędowy stosowany w okresie zimowym powinien charakteryzować się temperaturą mętnienia poniżej -10°C; **uzyskanie w tych warunkach produktu o temperaturze mętnienia -13°C umożliwia zastosowanie go jako komponentu olejów zimowych.**

W procesie hydroizomeryzacji przeprowadzonym w warunkach procesowych B (6,0 MPa, temp. 320°C) otrzymano produkt o temperaturze mętnienia -23°C. Zawartość węglowodorów *n*-parafinowych C<sub>17</sub>÷C<sub>18</sub>, a także C<sub>20</sub>÷C<sub>24</sub> w porównaniu z hydrorafinatem H/20OR została w tym przypadku zmniejszona o ok. 80%. **Temperatura zablokowania zimnego filtra tego hydrorafinatu wynosi -32°C, co pozwala na stosowanie komponentu w sezonie zimowym bez dodatków depresujących.**

Właściwości izomeryzatów, w tym liczbę cetanową, skład frakcyjny i gęstość, przedstawiono w tabeli 44.

**Tabela 43. Wpływ warunków procesu hydroizomeryzacji hydrorafinatu H/20OR na zawartość węglowodorów *n*-parafinowych**

Węglowódor <i>n</i> -parafinowy	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]		
	H/20OR (HK)	hydrokonwersja + hydroizomeryzacja <sup>1)</sup>	
		HK+HI (A)	HK+HI (B)
C <sub>7</sub>	–	0,14	0,15
C <sub>8</sub>	0,13	0,20	0,21
C <sub>9</sub>	0,36	0,45	0,47
C <sub>10</sub>	1,38	1,35	1,27
C <sub>11</sub>	2,66	2,46	2,35
C <sub>12</sub>	2,48	2,19	1,84
C <sub>13</sub>	2,31	1,71	1,33
C <sub>14</sub>	2,04	1,44	0,96
C <sub>15</sub>	2,34	1,34	0,81
C <sub>16</sub>	1,58	0,98	0,59
C <sub>17</sub>	<b>10,02</b>	<b>4,81</b>	<b>2,50</b>
C <sub>18</sub>	<b>7,86</b>	<b>3,85</b>	<b>2,09</b>
C <sub>19</sub>	0,35	0,15	0,07
C <sub>20</sub>	0,20	0,09	0,05
C <sub>21</sub>	0,16	0,08	0,03
C <sub>22</sub>	0,12	0,06	0,02
C <sub>23</sub>	0,04	0,01	–

Węglowodór <i>n</i> -parafinowy	Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych [% (m/m)]		
	H/200R (HK)	hydrokonwersja + hydroizomeryzacja <sup>1)</sup>	
		HK+HI (A)	HK+HI (B)
C <sub>24</sub>	0,02	–	–
Suma	34,05	21,31	14,74
C <sub>8</sub> ÷C <sub>19</sub>	33,51	21,07	14,64
C <sub>17</sub> ÷C <sub>18</sub>	<b>17,88</b>	<b>8,66</b>	<b>4,59</b>
C <sub>20</sub> ÷C <sub>24</sub>	<b>0,54</b>	<b>0,24</b>	<b>0,10</b>

Warunki procesu hydroizomeryzacji:  
 A – ciśnienie = 4,0 MPa, LHSV = 1,0 h<sup>-1</sup>, temp. = 310°C, H<sub>2</sub>/surowiec = 200  
 B – ciśnienie = 6,0 MPa, LHSV = 1,0 h<sup>-1</sup>, temp. = 320°C, H<sub>2</sub>/surowiec = 200

**Tabela 44. Wpływ warunków procesu hydroizomeryzacji hydrorafinatu H/200R na właściwości fizykochemiczne produktów**

Właściwość	Jednostka	H/200R (HK)	hydrokonwersja + hydroizomeryzacja <sup>1)</sup>	
			HK+HI (A)	HK+HI (B)
Skład frakcyjny				
początek wrzenia	°C	178,8	173,2	172,8
5% (V/V) destyluje do		200,3	199,5	198,9
10% (V/V) destyluje do		206,0	204,8	204,6
20% (V/V) destyluje do		215,0	214,1	213,9
30% (V/V) destyluje do		225,0	223,8	223,9

Właściwość	Jednostka	H/200R (HK)	hydrokonwersja + hydroizomeryzacja <sup>1)</sup>	
			HK+HI (A)	HK+HI (B)
40% (V/V) destyluje do	°C	235,2	233,9	234,2
50% (V/V) destyluje do		245,6	254,1	254,8
60% (V/V) destyluje do		257,0	255,8	256,2
70% (V/V) destyluje do		268,5	267,5	266,9
80% (V/V) destyluje do		280,3	281,2	280,9
90% (V/V) destyluje do		292,1	291,9	291,3
95% (V/V) destyluje do		298,9	299,1	298,4
koniec destylacji		310,8	309,8	309,5
do 250°C przedestylowało	% (V/V)	53,9	54,2	53,7
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	807	808	807
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,09	2,07	2,06
Temperatura mętnienia	°C	-6	-13	-23
Pozostałość po koksowaniu (z 10% poz. destylacyjnej)	% (m/m)	0,033	0,031	0,030
Pozostałość po spoieleniu	% (m/m)	0,001	0,001	0,001
Temperatura zapłonu	°C	65	63	62
Liczba cetanowa		60,2	59,7	59,6
Warunki procesu hydroizomeryzacji: A – ciśnienie = 4,0 MPa, LHSV = 1,0 h <sup>-1</sup> , temp. = 310°C, H <sub>2</sub> /surowiec = 200 B – ciśnienie = 6,0 MPa, LHSV = 1,0 h <sup>-1</sup> , temp. = 320°C, H <sub>2</sub> /surowiec = 200				

Wyniki badań wskazują, że produkt otrzymany w procesie hydrokonwersji i hydroizomeryzacji w warunkach B (6,0 MPa, 320°C) charakteryzował się, w porównaniu z hydrorafinatem niepoddanym procesowi hydroizomeryzacji (LC = 60,2), nieznacznie niższą liczbą cetanową (LC = 59,6). Nie stwierdzono również istotnych różnic w gęstości, lepkości kinematycznej i pozostałości po koksowaniu. Niewielkiemu obniżeniu uległa temperatura zapłonu oraz temperatura początku destylacji.

Rezultaty badań podatności na depresowanie produktu uzyskanego w warunkach procesowych A oraz dwóch paliw skomponowanych z udziałem produktu hydroizomeryzacji wytworzonego w warunkach A i B oraz rafineryjnego oleju napędowego (ON) o temperaturze mętnienia –11°C przedstawiono w tabeli 45. Badaniom poddano następujące paliwa:

- produkt hydroizomeryzacji HK+HI (A);
- paliwo PA, zawierające 40% (V/V) produktu izomeryzacji HK+HI (A);
- paliwo PB, zawierające 40% (V/V) produktu izomeryzacji HK+HI (B).

Dobór depresatora oparto na wcześniej opisanych wynikach badań depresowania hydrorafinatów, w których stwierdzono, że najbardziej efektywny był depresator DB.

**Tabela 45. Podatność produktów hydroizomeryzacji na depresowanie (depresator DB)**

Dodatek depresujący	Poziom dozowania [mg/kg]	Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]		
		Produkt HK+HI (A)	Paliwo	
			PA1)	PB2)
Depresator B	0	–13	–12	–19
	200	–22	–23	–25
	300	–24	–25	–29
temperatura mętnienia paliwa PA: –12°C temperatura mętnienia paliwa PB: –17°C				

Wyniki oznaczeń temperatury zablokowania zimnego filtra wskazują, że zarówno produkt po procesie HR+HI (A), jak i skomponowane z jego udziałem paliwo PA są

podatne na proces depresowania. Przy poziomie dozowania depresatora DB 200 mg/kg uzyskano temperaturę zablokowania zimnego filtra poniżej  $-20^{\circ}\text{C}$ , spełniającą wymagania dla zimowego oleju napędowego. W przypadku zastosowania produktu HK+HI (B), poddanego procesowi hydroizomeryzacji w ostrzejszych warunkach, otrzymuje się dodatkowo poprawę temperatury mętnienia (z  $-12^{\circ}\text{C}$  na  $-17^{\circ}\text{C}$ ) i niższe temperatury CFPP przy tym samym poziomie dozowania depresatora (paliwo PB).

#### II.5.4. Ocena podatności na skażenie mikrobiologiczne hydrorafinatu uzyskanego z surowca zawierającego olej rzepakowy

Skażenie mikrobiologiczne jest jednym z istotnych problemów, które towarzyszą produkcji i dystrybucji paliw do silników o zapłonie samoczynnym. W wyniku nadmiernego rozwoju mikroorganizmów w paliwach – powstają znaczące ilości biomasy, które są przyczyną zatykania się filtrów w układach paliwowych pojazdów samochodowych i w pompach przesyłowych na terenie baz magazynowych. Dochodzi również do gromadzenia się szlamów i osadów na dnie zbiorników magazynowych. Mikroorganizmy obecne w paliwie powodują także inne negatywne skutki [125–128]:

- wytwarzanie biosurfaktantów umożliwiających powstawanie trwałych emulsji wodno-paliwowych, wytwarzanie kwasów organicznych;
- rozkład dodatków uszlachetniających;
- korozję mikrobiologiczną.

W wyniku przemian metabolicznych zachodzących w paliwie z udziałem mikroorganizmów mogą również powstawać tlenki azotu, siarki oraz siarkowodór. Związki te w połączeniu z wodą tworzą kwasy nieorganiczne, które wraz ze słabymi kwasami organicznymi powodują zwiększenie liczby kwasowej paliwa [126]. Biorąc pod uwagę różne komponenty stosowane do wytwarzania oleju napędowego, najbardziej podatne na rozkład mikrobiologiczny są związki tlenowe, następnie węglowodory *n*-parafinowe i izoparafinowe, a najmniej – policykliczne węglowodory aromatyczne [125, 129]. Przechowywanie skażonego mikrobiologicznie paliwa może skutkować dużym wzrostem stężenia zanieczyszczeń, które może doprowadzić także do istotnych zmian właściwości fizykochemicznych paliwa (np. temperatury wrzenia i lepkości kinematycznej). W wielu przypadkach na skutek skażenia mikrobiologicznego można zaobserwować pienienie, mętnienie oraz ciemnienie paliwa [126].



Celem przeprowadzonych badań było określenie podatności na skażenie mikrobiologiczne parafinowego produktu powstałego w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego (H/20OR) w odniesieniu do paliwa 7bioHC zawierającego ten hydrorafinat w ilości 40% (*m/m*), tj. w ilości koniecznej do uzyskania paliwa o zawartości biokomponentu porównywalnej z zawartością FAME w produkcie handlowym (7FAME). Produkt hydrokonwersji (H/20OR) był otrzymany przy wytypowanych parametrach procesowych (3,2 MPa, 310°C, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>). W celach porównawczych wykonano także badania dla oleju napędowego rafineryjnego (ON). Badane paliwa nie zawierały biocydów.

Badania podatności paliw na skażenie mikrobiologiczne przeprowadzono poprzez ich kontaktowanie ze skażoną fazą wodną, tzw. szczepionką. Próbki zawierające 800 ml paliwa i 2 ml „szczepionki” przechowywano w temperaturze 25°C i po upływie założonego czasu (4, 8 i 12 tygodni) analizowano zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej i wodnej.

Wielkość skażenia mikrobiologicznego oznaczano, korzystając z następujących metod:

- IP 385 „*Determination of the viable aerobic microbial content of fuels and fuel components boiling below 390°C – filtration and culture method*”;
- PN-ISO 8199 „Jakość wody. Ogólne wytyczne oznaczania liczby bakterii metodą hodowli”.

W charakterze „szczepionki” w badaniach stosowano fazę wodną pobraną ze skażonych zbiorników paliwowych, zawierającą kultury bakterii, drożdży oraz grzybów. Wyniki analizy ilościowej „szczepionki” używanej w badaniach przedstawiono w tabeli 46.

**Tabela 46. Zawartość mikroorganizmów tlenowych w „szczepionce” stosowanej w badaniach**

Zawartość mikroorganizmów tlenowych [kom./ml]		
bakterie	drożdże	grzyby
$6,4 \times 10^5$	$7,0 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$

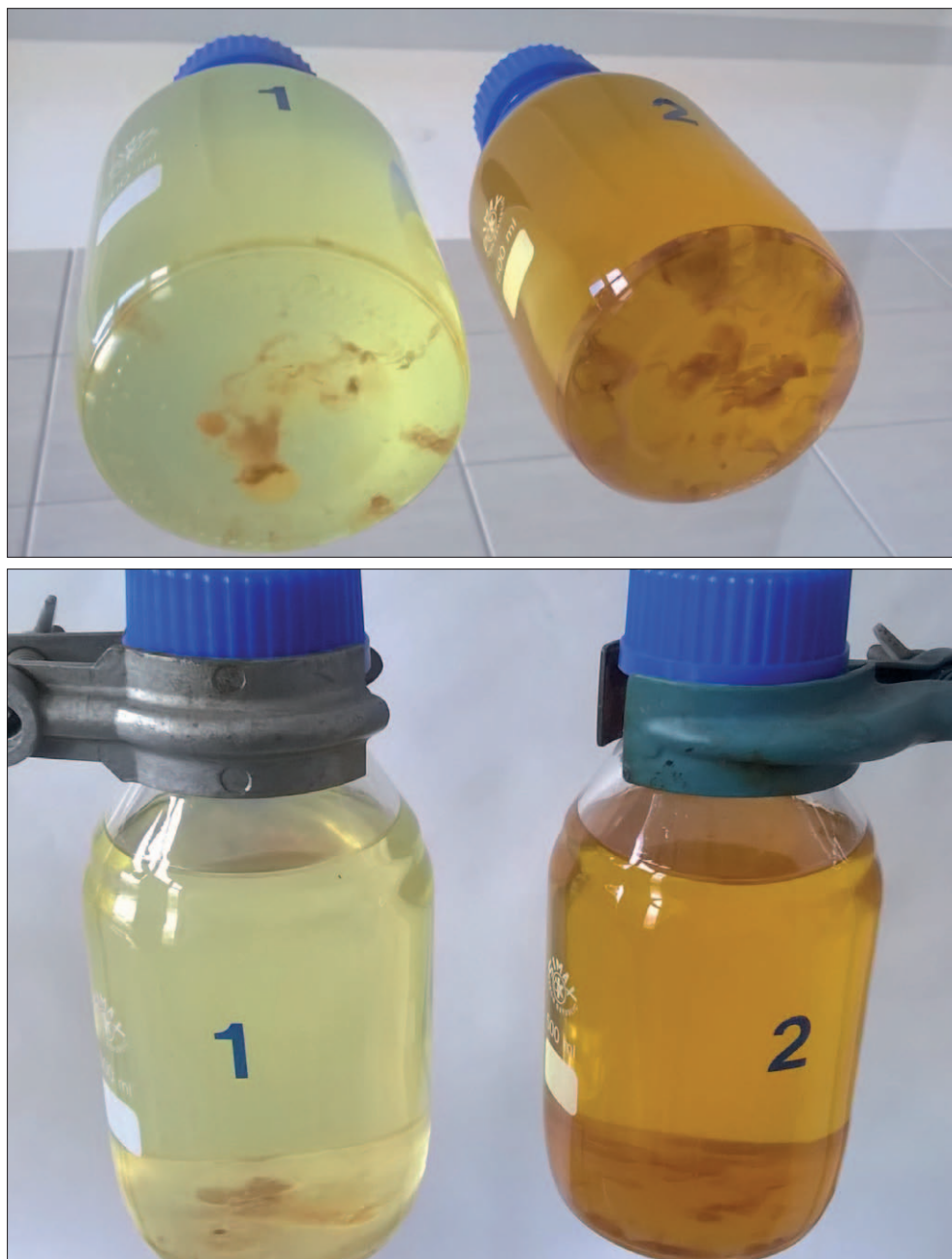
Wyniki badań podatności na skażenie próbek paliw po upływie 4, 8 i 12 tygodni kontaktowania się ze „szczepionką” zamieszczono w tabeli 47.

**Tabela 47. Zawartość mikroorganizmów tlenowych w badanych paliwach w trakcie trwania testu**

Czas trwania testu [tygodnie]	Próbka paliwa	Materiał badawczy	Zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej [kom./l] i wodnej [kom./ml]		
			bakterie tlenowe	drożdże	grzyby
4	H/200R	paliwo	120	80	40
		woda	$7,2 \times 10^4$	$3,5 \times 10^3$	$5,8 \times 10^2$
	7bioHC	paliwo	120	80	40
		woda	$6,6 \times 10^4$	$7,1 \times 10^3$	$4,0 \times 10^2$
	ON	paliwo	120	100	40
		woda	$6,4 \times 10^4$	$6,8 \times 10^3$	$4,2 \times 10^2$
	7FAME	paliwo	440	240	240
		woda	$3,7 \times 10^6$	$4,8 \times 10^4$	$8,2 \times 10^3$
8	H/200R	paliwo	200	160	80
		woda	$4,0 \times 10^5$	$7,3 \times 10^4$	$2,0 \times 10^3$
	7bioHC	paliwo	200	160	80
		woda	$2,5 \times 10^5$	$7,4 \times 10^4$	$7,1 \times 10^3$
	ON	paliwo	200	160	100
		woda	$2,8 \times 10^5$	$8,2 \times 10^4$	$6,1 \times 10^3$

Czas trwania testu [tygodnie]	Próbka paliwa	Materiał badawczy	Zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej [kom./l] i wodnej [kom./ml]		
			bakterie tlenowe	drożdże	grzyby
8	7FAME	paliwo	920	480	440
		woda	$5,6 \times 10^7$	$8,1 \times 10^5$	$4,9 \times 10^4$
12	H/200R	paliwo	240	160	120
		woda	$3,0 \times 10^5$	$6,5 \times 10^4$	$4,2 \times 10^3$
	7bioHC	paliwo	240	160	120
		woda	$1,8 \times 10^5$	$5,3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$
	ON	paliwo	260	180	140
		woda	$2,8 \times 10^5$	$5,5 \times 10^4$	$2,0 \times 10^3$
	7FAME	paliwo	1400	760	780
		woda	$9,6 \times 10^7$	$1,4 \times 10^6$	$4,5 \times 10^5$

Próbki hydrorafinatu H/200R, oleju napędowego (ON) oraz paliwa zawierającego 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego (7bioHC) charakteryzowały się zbliżoną podatnością na skażenie mikrobiologiczne: zawartość mikroorganizmów zwiększała się nieznacznie w trakcie trwania testu. W próbce paliwa z udziałem 7% (V/V) FAME stwierdzono szybki wzrost zawartości mikroorganizmów w czasie testu. Na rysunku 22 przedstawiono zdjęcia paliw skomponowanych z udziałem 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego lub z 7% (V/V) FAME. Widać wyraźną różnicę w rozwoju biomasy po 12 tygodniach testu.



Rys. 22. Skażenie mikrobiologiczne paliw po 12 tygodniach testu; 1 – 7bioHC, 2 – 7FAME

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań, można stwierdzić, że produkt hydrokonwersji oleju rzepakowego charakteryzuje się znacznie niższą podatnością na skażenie mikrobiologiczne niż FAME. **Zastąpienie FAME produktem hydrokonwersji oleju rzepakowego w sposób zdecydowany zmniejsza wrażliwość finalnego paliwa na skażenie mikrobiologiczne.**

### **II.5.5. Badania kompatybilności produktu hydrokonwersji oleju rzepakowego z olejami silnikowymi**

Wzajemne oddziaływanie paliwa oraz oleju silnikowego w istotny sposób wpływa na parametry eksploatacyjne paliwa. Podczas pracy silnika pojazdów z silnikiem o zapłonie samoczynnym możliwe jest przedostawanie się niewielkich ilości oleju silnikowego do obiegu paliwa. W takich przypadkach obserwuje się interakcję pomiędzy komponentami oleju silnikowego, komponentami oleju napędowego i dodatkami uszlachetniającymi wchodzącymi w skład paliwa. Na skutek tego następuje blokada filtra paliwa, co prowadzi do unieruchomienia silnika i awarii pojazdu. Niewielkie ilości paliwa mogą również przedostawać się do oleju silnikowego, co z jednej strony powoduje jego rozcieńczanie, a z drugiej – umożliwia zachodzenie negatywnych interakcji pomiędzy paliwem a olejem silnikowym [130, 131]. Olej silnikowy zanieczyszczony paliwem, które jest z nim niekompatybilne, charakteryzuje się pogorszonymi właściwościami eksploatacyjnymi, co skraca żywotność silnika, a w krańcowych przypadkach może doprowadzić do jego uszkodzenia.

Celem tej części badań było określenie interakcji zachodzących podczas kontaktu biokomponentu pochodzącego z procesu *co-processingu* z olejami silnikowymi, co umożliwia poznanie ich wzajemnej kompatybilności. Zbadano wpływ czterech paliw na trzy wytypowane nowoczesne oleje silnikowe o różnym rodzaju bazy olejowej (olej syntetyczny, półsyntetyczny i mineralny). Badania przeprowadzono w porównaniu z paliwem zawierającym jako biokomponent 7% (V/V) FAME. W badaniach stosowano następujące paliwa: H/20OR otrzymany przy wytypowanych parametrach procesowych (3,2 MPa, 310°C, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>), 7bioHC, 7FAME i ON. Paliwa te zostały uszlachetnione tym samym pakietem dodatków uszlachetniających w ilości 400 mg/kg. Dodatkowo, w celu zapewnienia jednakowych warunków badania i wyeliminowania wpływu dodatków uszlachetniających, do paliw H/20OR, 7bioHC i ON dodano dodatki uszlachetniające stosowane do paliw zawierających FAME, w ilości

odpowiadającej 7% (V/V) udziału tego biokomponentu w paliwie. Przedmiotem badań były następujące oleje silnikowe:

- olej silnikowy Synthetic 5W40 – olej syntetyczny, wielosezonowy;
- olej silnikowy Semisynthetic 10W40 – olej półsyntetyczny, wielosezonowy;
- olej silnikowy 15W40 – olej mineralny, wielosezonowy przeznaczony do pracy w najbardziej obciążonych współczesnych silnikach wysokoprężnych.

Badania przeprowadzono według procedury badawczej opierającej się na metodzie DGMK nr 531-1 [132], która jest przede wszystkim stosowana w celu określenia kompatybilności dodatków uszlachetniających do olejów napędowych z olejami silnikowymi. Metoda ta pozwala również na zbadanie możliwości zajścia negatywnych interakcji pomiędzy olejem silnikowym a olejami napędowymi charakteryzującymi się odmiennym składem „komponentowym”, np. zawierającymi różnego rodzaju biokomponenty. Badania te mają charakter porównawczy.

Test podzielony jest na trzy etapy:

- **Etap I. Ocena paliwa pod kątem zdolności do sączenia.** Próbką paliwa o objętości 500 ml po 16 godzinach przechowywania w temperaturze pokojowej sączona jest w temperaturze  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem 200 hPa przez sączek membranowy o średnicy 45 mm i średniej średnicy porów  $0,8 \mu\text{m}$ . Notuje się przesączoną objętość próbki po czasie 2 minut. W przypadku gdy cała objętość badanego paliwa zostanie przesączona w tym czasie, uznaje się, że paliwo przeszło pozytywnie wstępną weryfikację. Ocenie poddaje się również wygląd próbki paliwa.
- **Etap II. Ocena mieszaniny badanego paliwa z olejem silnikowym pod kątem zdolności do sączenia.** Olej silnikowy w ilości 10 g rozpuszczany jest w 500 ml badanego paliwa. Tak sporządzoną mieszaninę poddaje się ocenie wg procedury analogicznej do stosowanej w etapie I.
- **Etap III. Ocena mieszaniny badanego paliwa z olejem silnikowym pod kątem zdolności do sączenia po przechowywaniu w podwyższonej temperaturze.** Olej silnikowy w ilości 10 g rozpuszczany jest w 500 ml badanego paliwa w temp.  $40^{\circ}\text{C}$ . Mieszanina kondycjonowana jest przez 72 h w temperaturze  $90^{\circ}\text{C}$ , a następnie schładzana przez 1 h. Po tym czasie i ponownym mieszaniu analizowana próbka jest sączona wg procedury przedstawionej w etapie I. Należy zanotować czas sączenia

objętości 250 ml i 500 ml mieszaniny. Maksymalny czas sączenia wynosi 2 minuty. W przypadku gdy w tym czasie nie przesączono całej mieszaniny, trzeba zanotować objętość, która została przesączona.

Wyniki badań kompatybilności paliw z olejami silnikowymi ocenione na podstawie wyników z I etapu testu przedstawiono w tabeli 48.

Wykonane badania wskazują, że próbki paliwa spełniają wymagania I etapu testu. Czas sączenia 500 ml oleju nie przekraczał 2 minut. Paliwa te nadają się do przeprowadzenia badań w ramach II etapu w mieszaninach z olejami silnikowymi.

**Tabela 48. Czas filtracji badanych paliw**

Właściwość	Jednostka	Paliwo			
		H/20OR	7bioHC	ON	7FAME
Wygląd	–	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	28	30	30	33
objętości 500 ml		55	58	59	66
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500

Najdłuższy czas filtracji stwierdzono w przypadku paliwa zawierającego FAME. Czas filtracji paliwa z biokomponentem uzyskanym w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego (7bioHC), jak i biokomponentu (H/20OR) był zbliżony do czasu filtracji oleju napędowego rafineryjnego (ON). Rezultaty otrzymane w II etapie (tab. 49) wykazały, że wszystkie testowane mieszaniny także spełniają założone wymagania (czas filtracji 500 ml nie większy niż 120 sekund). Wyniki badań wykonanych w ramach ostatniego etapu przedstawiono w tabeli 50.

**Tabela 49. Czas filtracji mieszanin badanych paliw z olejami silnikowymi (etap II)**


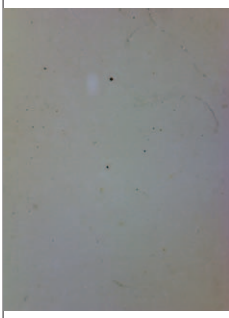
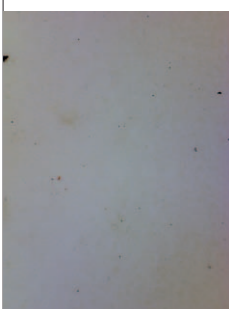


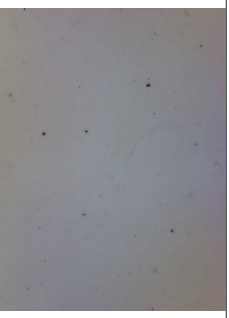

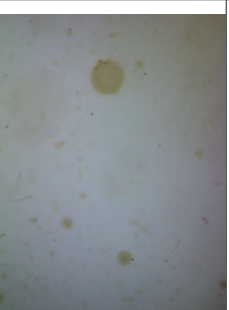
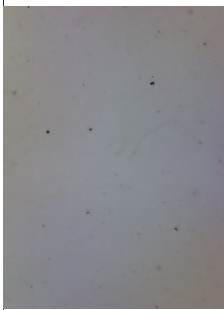



Właściwość	Jednostka	Mieszanina paliwa z olejem silnikowym			
		H/200R	7bioHC	ON	7FAME
<b>olej silnikowy Synthetic 5W40</b>					
Wygląd	–	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	lekko mętny, bez osadu
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	40	44	45	51
objętości 500 ml		82	88	88	106
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500
<b>olej silnikowy Semisynthetic 10W40</b>					
Wygląd	–	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	lekko mętny, bez osadu
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	39	45	44	48
objętości 500 ml		83	84	85	101
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500
<b>olej silnikowy 15W40</b>					
Wygląd	–	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu	klarowny, bez osadu
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	37	38	39	44
objętości 500 ml		69	72	73	93
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500



**Tabela 50. Czas filtracji mieszanin badanych paliw z olejami silnikowymi po przechowywaniu przez 72 h w temperaturze 90°C (etap III)**

Właściwość	Jednostka	Mieszanina paliwa z olejem silnikowym			
		H/200R	7bioHC	ON	7FAME
olej silnikowy Synthetic 5W40					
Wygląd przed testem	–	klarowny, jasnożółty, bez osadu	klarowny, jasnożółty, bez osadu	klarowny, jasnożółty, bez osadu	lekko mętny, żółty, bez osadu
Wygląd po teście	–	klarowny, żółty, bez osadu	klarowny, żółty, bez osadu	klarowny, żółty, bez osadu	lekko mętny, jasnobrązowy, niewielki osad
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	45	47	48	59
objętości 500 ml		94	99	98	118
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500
olej silnikowy Semisynthetic 10W40					
Wygląd przed testem	–	klarowny, jasnożółty, bez osadu	klarowny, jasnożółty, bez osadu	klarowny, jasnożółty, bez osadu	lekko mętny, żółty, bez osadu
Wygląd po teście	–	klarowny, żółty, bez osadu	klarowny, żółty, bez osadu	klarowny, żółty, bez osadu	lekko mętny, ciemnożółty, bez osadu
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	44	47	48	56
objętości 500 ml		91	96	97	115
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500
olej silnikowy 15W40					
Wygląd	–	klarowny, jasnożółty, bez osadu	klarowny, jasnożółty, bez osadu	klarowny, jasnożółty, bez osadu	lekko mętny, żółty, bez osadu
Wygląd po teście	–	klarowny, żółty, bez osadu	klarowny, żółty, bez osadu	klarowny, żółty, bez osadu	lekko mętny, ciemnożółty, bez osadu
Czas sączenia:					
objętości 250 ml	s	40	41	41	53
objętości 500 ml		82	84	83	112
Objętość próbki przesączonej w czasie 2 min	ml	500	500	500	500

Tabela 51. Wygląd sączków po przesączeniu mieszanin paliw i olejów silnikowych w III etapie testu

Mieszanki paliw z olejami silnikowymi			
H/200R	7bioHC	ON	7FAME
olej silnikowy Synthetic 5W40			
			
olej silnikowy Semisynthetic 10W40			
			
olej silnikowy 15W40			
			

W przypadku wszystkich 4 próbek cała objętość mieszaniny paliwa i oleju silnikowego (500 ml) została przefiltrowana w czasie nieprzekraczającym 2 minut. Najkrótsze czasy filtracji uzyskano dla mieszaniny olejów silnikowych z hydrorafinatem H/20OR. Czasy filtracji mieszanin paliwa 7bioHC i oleju rafineryjnego (ON) z olejami silnikowymi były na tym samym poziomie. Najdłuższe czasy filtracji uzyskano w przypadku paliwa 7FAME; w przypadku mieszaniny z olejem silnikowym Synthetic 5W40 czas ten był bardzo zbliżony do wartości granicznej (118 s przy wymaganiu wynoszącym max. 120 s). Oprócz wydłużenia czasu filtracji (w porównaniu z etapem II) przechowywanie w wysokiej temperaturze spowodowało ciemnienie próbek, największe zmiany barwy zaobserwowano dla mieszaniny oleju z paliwem zawierającym FAME. W przypadku mieszaniny tego paliwa z olejem silnikowym Synthetic 5W40 stwierdzono niewielką ilość drobnego osadu. Wyniki badań wykonanych w ramach etapów II i III wskazują na brak negatywnych interakcji pomiędzy biokomponentem węglowodorowym a olejami silnikowymi, zaobserwowano nawet nieznaczny pozytywny wpływ na czasy filtracji. Należy jednak wziąć pod uwagę niższą lepkość kinematyczną hydrorafinatu H/20OR w porównaniu z lepkością oleju napędowego, która mogła wpłynąć w pewnym stopniu na czas filtracji.

Wyniki badań wskazują, że najkrótszy czas filtracji uzyskano dla mieszaniny paliw z olejem mineralnym 15W40, co można wyjaśnić zbliżonym charakterem chemicznym składników mieszaniny paliwo–olej silnikowy. Najdłuższe czasy filtracji odnotowano w przypadku mieszanin paliw z olejem silnikowym Synthetic 5W40, wytworzonym na bazie w pełni syntetycznej, co potwierdza znaczenie i wpływ charakteru chemicznego na kompatybilność badanych układów.

Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki badań, można stwierdzić, że zastąpienie FAME biokomponentem węglowodorowym w zauważalnym stopniu poprawia korelację pomiędzy olejem silnikowym a paliwem, co wydłuża czas jego eksploatacji w silniku.

Dla dodatkowego zobrazowania różnic pomiędzy biokomponentem węglowodorowym a FAME w tabeli 51 przedstawiono zdjęcia sączków po przesączeniu mieszanin paliw i olejów silnikowych w II etapie testu. Na sączkach po przesączeniu paliwa zawierającego 7% (V/V) FAME można zaobserwować miejscowe przebarwienia oraz niejednorodność powierzchni, których brak na pozostałych sączkach.

## II.6. Ocena możliwości wykorzystania produktu hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji A-3 z destylacji ropy naftowej jako paliwa i komponentu olejów napędowych

Produkt uzyskany w procesie *co-processing* surowca o składzie 20% (V/V) oleju rzepakowego i 80% (V/V) frakcji A-3 w wytypowanych warunkach (310°C, 3,2 MPa, 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 3,0 h<sup>-1</sup>) na katalizatorze NiMo-1 charakteryzuje się następującymi podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi: zakres wrzenia: 184÷310°C, gęstość: 807 kg/m<sup>3</sup>, liczba cetanowa: 60,2. Dodanie do hydrorafinatu pakietu dodatków uszlachetniających (dozowanie 400 mg/kg) umożliwia otrzymanie produktu o właściwościach smarnych, przeciwkorozyjnych i przeciwpieniowych zgodnych z wymaganiami norm i zaleceń produktowych dla oleju napędowego. Podczas testu symulującego proces długotrwałego przechowywania produkt hydrokonwersji surowca zawierającego olej rzepakowy (H/20OR) oraz paliwo otrzymane w wyniku zmieszania oleju napędowego z tym produktem (7bioHC) charakteryzowały się odpornością na starzenie na poziomie węglowodorowych olejów napędowych.

Wyniki badań wskazują, że produkt (H/20OR) uzyskany w procesie hydrokonwersji surowca będącego mieszaniną frakcji olejowej z destylacji atmosferycznej ropy naftowej (frakcja A-3) i oleju rzepakowego (20% (V/V)) może stanowić komponent oleju napędowego stosowanego w sezonie letnim oraz przejściowym.

Właściwości paliwa zawierającego 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego (7bioHC) otrzymanego w wyniku zmieszania hydrorafinatu H/20OR (40% (V/V)) i oleju rafineryjnego ON (60% (V/V)) w odniesieniu do obowiązujących wymagań dla oleju napędowego zamieszczono w tabeli 52. Oba paliwa zostały uszlachetnione pakietem dodatków, w ilości 400 mg/kg.

Rezultaty badań wskazują, że paliwo 7bioHC spełnia w całym zakresie obowiązujące wymagania dla oleju napędowego. Dodatek 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego z procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego powoduje zwiększenie liczby cetanowej i obniżenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Paliwo to w porównaniu z rafineryjnym olejem napędowym charakteryzuje się nieznacznie niższą skłonnością do zanieczyszczania rozpylaczy.

Zastosowanie produktu H/20OR jako komponentu oleju napędowego jest w sezonie zimowym ograniczone ze względu na jego wysoką temperaturę mętnienia (-6°C) i niską podatność na depresowanie. Poddanie tego produktu procesowi hydroizomeryzacji rozsze-

rza możliwości jego wykorzystania. Wyniki badań wskazują, że w zależności od warunków procesu hydroizomeryzacji można uzyskać biokomponent oleju napędowego podatny na proces depresowania (HK+HI (A); 4,0 MPa, temp. 310°C) lub komponent o bardzo dobrych właściwościach niskotemperaturowych (HK+HI (B); 6,0 MPa, temp. 320°C), niewymagający stosowania depresatorów dla uzyskania wymaganego poziomu temperatury zablokowania zimnego filtra (-20°C). Wyniki badań właściwości niskotemperaturowych paliw PA i PB zawierających w przeliczeniu 7% (V/V) biokomponentu poddanego hydroizomeryzacji przedstawiono wcześniej w tabeli 45.

**Tabela 52. Właściwości paliwa zawierającego 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego uzyskanego w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego w odniesieniu do obowiązujących wymagań dla oleju napędowego**

Oznaczenie	Jednostka	7bioHC	ON	Wymagania <sup>1)</sup>	
				min.	max.
Liczba cetanowa		52,7	51,8	51,0	–
Indeks cetanowy		54,5	53,4	46,0	–
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	824	835	820	845
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	% (m/m)	1,1	1,9	–	11
Zawartość siarki	mg/kg	7	7	–	10
Temperatura zapłonu	°C	65	63	56	–
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości destylacyjnej	% (m/m)	0,031	0,037	–	0,30
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	0,001	0,001	–	0,01
Zawartość wody	mg/kg	45	55	–	200
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	6	5	–	24
Badanie działania korodującego na miedzi (50°C, 3 h)	klasa	1	1	–	1

Oznaczenie	Jednostka	7bioHC	ON	Wymagania <sup>1)</sup>	
				min.	max.
Odporność na utlenianie	g/m <sup>3</sup>	5	4	–	25
Smarność	µm	372	398	–	460
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,389	2,846	2,00	4,50
Skład frakcyjny					
95% (V/V) destyluje do temp.	°C	344,3	355,2	–	360
do 250°C destyluje	% (V/V)	43,8	34,8	–	<65
do 350°C destyluje	% (V/V)	95,9	93,4	85	–
Temperatura mętnienia	°C	–6	–6	–	–
Temperatura zablokowania zimnego filtra <sup>2)</sup>	°C	–15	–14	–	–10 <sup>3)</sup>
Zawartość FAME	% (V/V)	nie zawiera		–	7,0
Sklonność do zanieczyszczenia rozpylaczy – wskaźnik zmniejszenia drożności rozpylaczy	%	50	53	–	85 <sup>4)</sup>
<sup>1)</sup> olej napędowy „standardowy” wg rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 7 lutego 2012 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Olej napędowy dla klimatu umiarkowanego wg PN-EN 590:2013-12 <sup>2)</sup> dla sezonu przejściowego <sup>3)</sup> z depresatorem DB (100 mg/kg) <sup>4)</sup> wymaganie według Światowej Karty Paliw [8]					

Można również rozważyć zastosowanie produktu H/20OR jako samoistnego paliwa silnikowego. W tabeli 53 zaprezentowano wyniki oznaczeń właściwości takiego paliwa zawierającego 400 mg/kg wielofunkcyjnego pakietu dodatków uszlachetniających w odniesieniu do obowiązujących obecnie wymagań dla oleju napędowego („paliwo standar-

dowe”, „paliwo arktyczne”) określonych w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 7 lutego 2012 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych (z dalszymi zmianami). Biorąc pod uwagę wymagania dla oleju napędowego „standardowego”, produkt nie spełnia kryteriów w zakresie gęstości, natomiast w przypadku oleju napędowego „o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych” nie spełnia wymagań w zakresie właściwości niskotemperaturowych (temperatura mętnienia i temperatura zablokowania zimnego filtra).

Paliwo HK+HI (B) otrzymane w procesie hydrokonwersji i hydroizomeryzacji spełnia wymagania jakościowe określone w ww. rozporządzeniu dla oleju napędowego klasy 2 (klimat arktyczny). Kryteria dla temperatury zablokowania zimnego filtra są spełnione bez konieczności stosowania dodatku depresującego.

**Tabela 53. Właściwości produktu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji oraz hydrokonwersji i hydroizomeryzacji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego w odniesieniu do obowiązujących wymagań dla oleju napędowego (ON)**

Oznaczenie	Jednostka	Produkt		Wymagania			
		H/200R <sup>1)</sup>	HK+HI (B) <sup>2)</sup>	paliwo <sup>3)</sup> „standardowe”		paliwo <sup>4)</sup> „arktyczne”	
				min.	max.	min.	max.
Liczba cetanowa		60,2	59,6	51,0	–	51,0	–
Indeks cetanowy		59,1	59,2	46,0	–	46,0	–
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	807	807	820	845	800	840
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	% (m/m)	1,5	1,5	–	11	–	11
Zawartość siarki	mg/kg	7	6	–	10	–	10
Temperatura zapłonu	°C	65	62	56	–	56	–
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości destylacyjnej	% (m/m)	0,031	0,030	–	0,30	–	0,30
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	0,001	0,001	–	0,01	–	0,01

Oznaczenie	Jednostka	Produkt		Wymagania			
		H/200R <sup>1)</sup>	HK+HI (B) <sup>2)</sup>	paliwo <sup>3)</sup> „standardowe”		paliwo <sup>4)</sup> „arktyczne”	
				min.	max.	min.	max.
Zawartość wody	mg/kg	95	88	–	200	–	200
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	8	7	–	24	–	24
Badanie działania korodującego na miedzi (50°C, 3 h)	klasa	1	1	–	1	–	1
Odporność na utlenianie	g/m <sup>3</sup>	4	5	–	25	–	25
Smarność	µm	398	388	–	460	–	460
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,090	2,061	2,00	4,50	1,50	4,00
Skład frakcyjny							
95% destyluje do temp.	°C	298,9	298,4	–	360	–	–
do 250°C destyluje	% (V/V)	53,9	53,7	–	<65	–	–
do 350°C destyluje	% (V/V)	–	–	85	–	–	–
do 180°C destyluje	% (V/V)	0,5	1,5	–	–	–	10
do 340°C destyluje	% (V/V)	98,5	98,2	–	–	95	–
Temperatura mętnienia	°C	–6	–23	–	–	–	–22
Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	–7	–33	–	–20 <sup>5)</sup>	–	–32
Zawartość FAME	% (V/V)	nie zawiera		–	7,0	–	7,0

1) warunki procesu hydrokonwersji: temperatura = 310°C, ciśnienie = 3,2 MPa, H<sub>2</sub>/surowiec = 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, LHSV = 3,0 h<sup>-1</sup>, katalizator NiMo-1

2) warunki procesu hydroizomeryzacji: ciśnienie = 6,0 MPa, LHSV = 1,0 h<sup>-1</sup>, temp. = 320°C, H<sub>2</sub>/surowiec = 200

3) olej napędowy „standardowy” według rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 7 lutego 2012 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Olej napędowy dla klimatu umiarkowanego według PN-EN 590:2013-12

4) olej napędowy „o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych” według ww. rozporządzenia. Klasa 2 oleju napędowego dla klimatu arktycznego wg PN-EN 590:2013-12

5) max. 0°C w sezonie letnim, max. –10°C w sezonie wiosenno-jesiennym, max. –20°C w sezonie zimowym



# Wnioski

- I. Na podstawie otrzymanych wyników badań dla surowców będących mieszaniną frakcji nafty i oleju rzepakowego (OR), które miały na celu określenie przebiegu procesu hydrokonwersji triglicerydów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oraz dobór warunków procesu *co-processingu*, można sformułować następujące wnioski:
- I.1. W warunkach procesowych typowych dla przemysłowych niskociśnieniowych instalacji hydroodsiarczania komponentów oleju napędowego całkowitą konwersję oleju rzepakowego (OR) w mieszaninie z frakcją nafty otrzymano, stosując katalizatory NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalizator NiMo-1 zapewnia całkowitą konwersję oleju rzepakowego w temperaturach niższych niż katalizator NiMo-2. W przypadku katalizatorów CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawartość nieprzereagowanego oleju rzepakowego w produkcie przekraczała założony maksymalny poziom (max. 10 mg/kg).
  - I.2. Założony poziom hydrokonwersji oleju rzepakowego (zawartość OR max. 10 mg/kg, liczba jodowa max. 0,11 g J/100 g) na katalizatorze NiMo-1 dla surowca zawierającego 10% (V/V) OR uzyskuje się przy następujących parametrach: 300°C, 3,2 MPa, 3 h<sup>-1</sup>, 150 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. W przypadku surowca zawierającego 20% (V/V) OR konieczne jest zwiększenie stosunku H<sub>2</sub>/surowiec do 250 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.
  - I.3. W wytypowanych warunkach procesu hydrokonwersji zwiększenie zawartości węglowodorów *n*-parafinowych w produkcie jest proporcjonalne do zawartości OR w surowcu; w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego 10% i 20% (V/V) OR następuje zwiększenie zawartości węglowodorów *n*-parafinowych odpowiednio o 8% i 16% (m/m).
  - I.4. Zwiększenie temperatury procesu hydrokonwersji (3,2 MPa) surowca zawierającego 20% (V/V) OR z 300°C do 320°C powoduje znaczny wzrost udziału reakcji dekarboksylacji – z 48% do 61%. Istotne zmniejszenie udziału tej reakcji (z 55%

do 16%) można uzyskać w wyniku zwiększenia ciśnienia z 3,2 MPa do 9,0 MPa (310°C).

- I.5. W warunkach pracy wielkolaboratoryjnej instalacji doświadczalnej, na której prowadzone były badania procesu konwersji OR w wariacie *co-processing*, zawartość surowca roślinnego może być zwiększona do 30% (V/V). Przy tym składzie surowca aparatura pracowała w sposób stabilny, a jednocześnie uzyskany produkt charakteryzował się założonym poziomem konwersji oleju rzepakowego oraz założoną zawartością siarki w produkcie.
- II. Na podstawie otrzymanych wyników badań dla produktów hydrokonwersji surowców będących mieszaniną frakcji oleju napędowego A-3 i oleju rzepakowego, mających na celu ocenę ich właściwości, można wyciągnąć następujące wnioski:
- II.1. W wytypowanych warunkach procesowych (wniosek I.1) zwiększenie zawartości węglowodorów *n*-parafinowych o 8% (*m/m*) (10% (V/V) OR) i 16% (*m/m*) (20% (V/V) OR) skutkuje wzrostem liczby cetanowej odpowiednio o 4 i 9 jednostek.
- II.2. Produkty uzyskane z wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego frakcję A-3 oraz olej rzepakowy w ilości 10% i 20% (V/V) charakteryzują się właściwościami i podatnością na działanie pakietu dodatków uszlachetniających (skłonność do pienienia, właściwości przeciwkorozyjne, smarność) porównywalnymi z produktami otrzymanymi w wyniku hydrrafinacji frakcji oleju napędowego. Produkty te nie są jednak podatne na depresowanie przy zastosowaniu dodatków depresujących wykorzystywanych w przemyśle rafineryjnym; nie uzyskano obniżenia temperatury zablokowania zimnego filtra wymaganego wg normy PN-EN 590:2013-12 dla zimowych olejów napędowych, gatunek F (poniżej -20°C).
- II.3. Poddanie produktu powstałego w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego procesowi hydroizomeryzacji powoduje znaczącą poprawę właściwości niskotemperaturowych, co rozszerza zakres jego stosowania. W zależności od temperatury i ciśnienia procesu hydroizomeryzacji można uzyskać komponent oleju napędowego, o temperaturze mętnienia -13°C, który jest podatny na proces depresowania (310°C, 4,0 MPa, 1,0 h<sup>-1</sup>, 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>), lub komponent o bardzo dobrych właściwościach niskotemperaturowych (320°C, 6,0 MPa, 1,0 h<sup>-1</sup>, 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>), charakteryzujący się temperaturą mętnienia -23°C, który nie wymaga stosowania depresatorów. Wytworzony w obu przypadkach komponent może być z powodzeniem zastosowany do produkcji olejów napędowych przeznaczonych do eksploatacji w sezonie zimowym.

- 
- II.4. Podatność na skażenie mikrobiologiczne oleju napędowego zawierającego biokomponent otrzymany w procesie hydrokonwersji surowca z 20% (V/V) OR w wariantcie *co-processing* w ilości pozwalającej na wprowadzenie 7% (V/V) biowęglowodorów (7bioHC) jest porównywalna z podatnością rafineryjnego oleju napędowego (ON). Uzasadnia to celowość zastąpienia FAME stosowanego w ilości przewidzianej wymaganiami normy PN-EN 590:2013-12 (max. 7% (V/V)).
- II.5. Paliwo zawierające 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego (7bioHC) charakteryzuje się dobrą stabilnością w czasie przechowywania, nie ma tendencji do tworzenia osadów i degradacji właściwości fizykochemicznych i użytkowych.
- II.6. Badania wykazały, że produkt hydrokonwersji mieszaniny oleju rzepakowego i frakcji A-3 (H/20OR) oraz paliwo 7bioHC charakteryzują się porównywalną kompatybilnością z olejami silnikowymi (syntetyczny, półsyntetyczny i mineralny) co rafineryjny olej napędowy (bez FAME). Najgorszą kompatybilność z olejami silnikowymi stwierdzono w przypadku paliwa zawierającego 7% (V/V) FAME.
- II.7. Biokomponent uzyskany w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego i frakcji naftowej może stanowić alternatywę dla stosowanego obecnie biokomponentu (FAME). Zastąpienie FAME biokomponentem uzyskany w wyniku katalitycznej hydrokonwersji olejów roślinnych powinno spowodować wzrost jakości handlowych olejów napędowych stosowanych w okresie letnim i wiosenno-jesiennym. Paliwo 7bioHC spełnia wszystkie wymagania dla oleju napędowego „standardowego”, które są określone w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 7 lutego 2012 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych.
- II.8. Produkt hydroizomeryzacji HK+HI (B) (320°C, 6,0 MPa, 1,0 h<sup>-1</sup>, 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) biokomponentu otrzymanego w wariantcie *co-processing* z surowca zawierającego 20% (V/V) OR spełnia wszystkie wymagania jakościowe dla oleju napędowego „o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych”, które są określone w ww. rozporządzeniu (klasa 2 klimat arktyczny według PN-EN 590). Produkt ten może być zastosowany jako samodzielne paliwo do pojazdów wyposażonych w silniki Diesla, można go również wykorzystać jako komponent do wytwarzania oleju napędowego gatunku F.

# Metodyka badań

## Metody badań

Metody badań surowców, produktów (hydrorafinatów) oraz paliw finalnych przedstawiono w tabelach 54, 55 i 56. W badaniach wykorzystano standardowe metody przywołane w normie PN-EN 590:2013-12, a także inne metody pozwalające na przeprowadzenie poszerzonej oceny właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych uzyskanych produktów.

**Tabela 54. Metody badań wg PN-EN 590:2013-12**

Właściwość fizykochemiczna	Norma badań
Liczba cetanowa	PN-EN ISO 5165
Indeks cetanowy	PN-EN ISO 4264
Gęstość	PN-EN ISO 12185
Zawartość węglowodorów aromatycznych	PN-EN 12916
Skład frakcyjny	PN-EN ISO 3405
Lepkość kinematyczna	PN-EN 3104
Zawartość siarki	PN-EN ISO 20884
Temperatura zapłonu	PN-EN ISO 2719

Właściwość fizykochemiczna	Norma badań
Lepkość w temperaturze 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	PN-EN ISO 3104
Zawartość wody	PN-EN ISO 12937
Badanie działania korodującego na miedzi (3 h w temperaturze 50°C)	PN-EN ISO 2160
Zawartość zanieczyszczeń stałych	PN-EN 12662:03
Pozostałość po koksowaniu w 10% pozostałości destylacyjnej	PN-EN ISO 10370
Pozostałość po spopieleniu	PN-EN ISO 6245
Odporność na utlenianie	PN-EN 12205
Odporność na utlenianie (test Rancimat)	PN-EN 15751
Lepkość kinematyczna	PN-EN ISO 3104
Temperatura zablokowania zimnego filtra	PN-EN 116
Smarność	PN-EN ISO 12156-1
Temperatura mętnienia	PN ISO 3015

Tabela 55. Inne metody badań

Oznaczany parametr	Norma badań
Barwa	ASTM D 1500
Właściwości przeciwkorozyjne (trzcień stalowy, 5 h, 38°C)	ASTM D 665A, ocena wg NACE

Oznaczany parametr	Norma badań
Skłonność do pienienia	NF M 07-075
Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych	met. INiG (ITN 1.96)
Liczba jodowa	PN-82/C-04068
Liczba nadtlenkowa	PN ISO 3960
Liczba kwasowa	PN-EN 14104
Zawartość olejów roślinnych we frakcjach węglowodorowych	INiG-1-2009
Kwasy tłuszczowe występujące w glicerydach oleju rzepakowego (oznaczenie poprzez estryfikację)	PN-EN ISO 5509 PN-EN ISO 5508
Test stabilności paliw podczas przechowywania	ASTM D 4625
Stabilność oksydacyjna (test Petrooxy)	PN-EN 16091
Skłonność do zanieczyszczenia rozpylaczy (Peugeot XUD9)	CEC F-23-A-01
Oznaczanie zawartości mikroorganizmów w paliwach	IP 385
Oznaczanie zawartości mikroorganizmów (w fazie wodnej)	PN-ISO 8199

**Tabela 56. Metody badań dla FAME wg PN-EN 14214**

Oznaczany parametr	Norma badań
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych	PN-EN 14103
Temperatura zapłonu	PN-EN ISO 3679

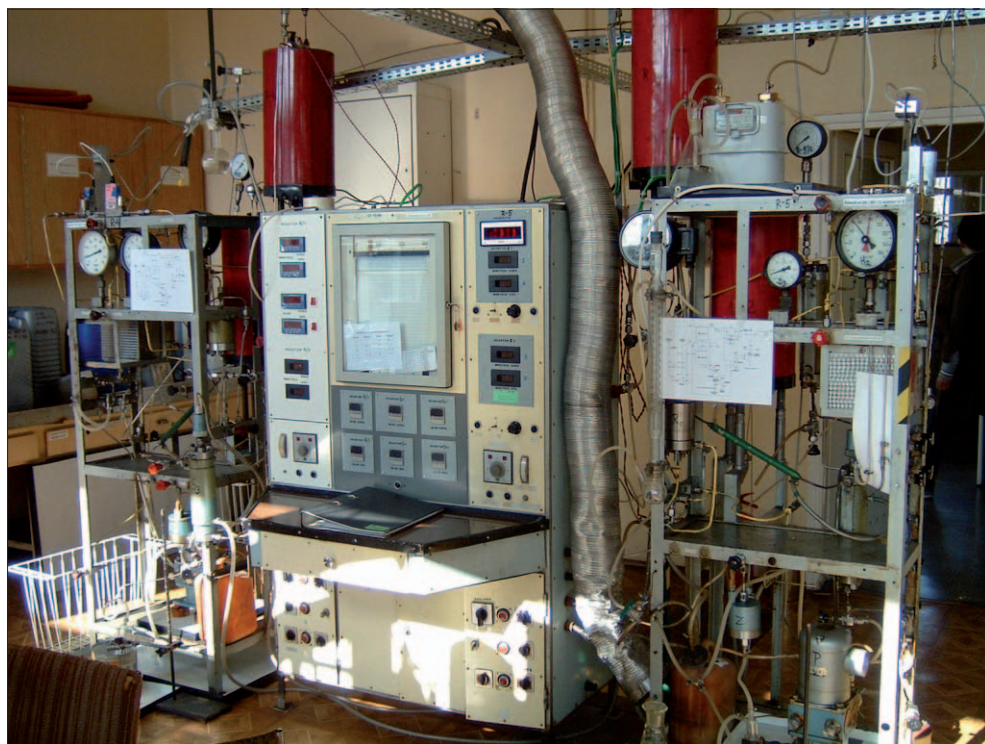
Oznaczany parametr	Norma badań
Zawartość popiołu siarczanowego	PN-ISO 3987
Stabilność oksydacyjna w temperaturze 110°C	PN-EN 14112
Liczba jodowa	PN-EN 14111
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	PN-EN 14103
Zawartość alkoholu metylowego	PN-EN 14110
Zawartość mono-, di-, triacylogliceroli	PN-EN 14105
Zawartość ogólnego glicerolu	
Zawartość wolnego glicerolu	PN-EN 14105 PN-EN 14106
Zawartość metali grupy I (Na + K)	PN-EN 14214
Zawartość metali grupy II (Ca + Mg)	PN-EN 14538
Zawartość fosforu	PN-EN 14107

Metoda oznaczania zawartości olejów roślinnych we frakcjach węglowodorowych, kluczowa z punktu widzenia badań realizowanych w niniejszej pracy, została opracowana w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym (norma INiG-1-2009). Metoda ta polega na wykorzystaniu techniki wysokotemperaturowej chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (aparatur Trace GC Ultra firmy Thermo EC).

Analizę składu gazów z reaktora wykonywano metodą on-line, z zastosowaniem chromatografu gazowego 8610C GC firmy SRI wyposażonego w detektory TDC oraz detektor helowy (HID) umożliwiający oznaczanie związków w zakresie niskich stężeń. Chromatograf ten wyposażony jest w dwie kolumny; kolumna 1, wypełniona sitami 5A, umożliwia rozdział i oznaczenie zawartości wodoru, tlenu, azotu oraz tlenku węgla, na kolumnie 2 (wypełnienie HayeSep Q) zachodzi rozdział węglowodorów C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>, dwutlenku węgla oraz związków siarki.

## Aparatura

Do przeprowadzenia procesu katalitycznej hydrotorafinacji zastosowano aparaturę badawczą R-5 produkcji węgierskiej (typ: OL-105/01). Pozwala ona na prowadzenie testów w zakresie temperatur do 600°C przy ciśnieniu maksymalnym do 10 MPa. Aparat wyposażony jest w dwa reaktory przepływowe: R-5/1 (górny) i R-5/2 (dolny), o pojemności 100 ml każdy. Reaktory mogą pracować w układzie szeregowym lub pojedynczo, są ogrzewane za pomocą elektrycznej spirali grzewczej. Kontrola temperatury procesu realizowana jest za pomocą układu czterech termopar, które mierzą temperatury bloku grzejnego (górną, dolną) i złoża katalizatora (górną, dolną). Zmiana położenia termopar znajdujących się w złożu katalizatora umożliwia wyznaczanie jego profilu temperaturowego w każdym etapie prowadzonego testu. Aparatura wyposażona jest w automatyczne regulatory przepływu wodoru EL-FLOW firmy Bronkhorst, osobno dla każdego reaktora.

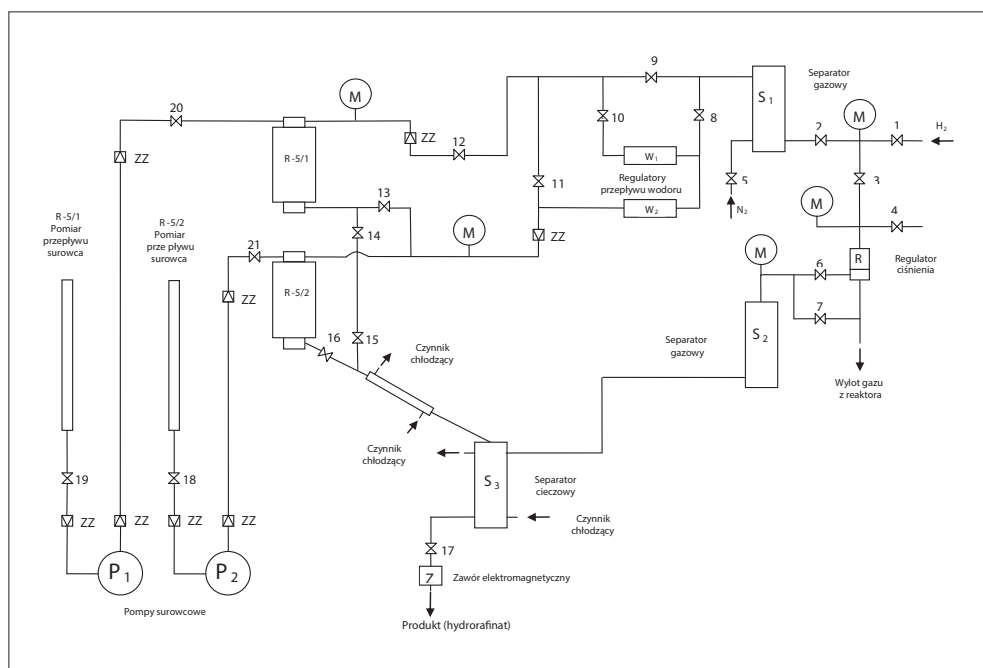


Rys. 23. Aparatura do prowadzenia testów katalitycznych



Podczas pracy w układzie szeregowym produkt (gazowy i ciekły) z pierwszego reaktora kierowany jest w całości wraz z nadmiarowym gazem wodorowym do reaktora drugiego, do którego w zależności od potrzeb może być wprowadzana dodatkowa ilość wodoru. Z drugiego reaktora produkt przechodzi do separatorów, gdzie następuje rozdział na fazę ciekłą oraz fazę gazową, zawierającą lekkie węglowodory  $C_1 \div C_5$ ,  $H_2S$  i nadmiarowy wodór.

Hydrokonwersję surowca prowadzono przy wykorzystaniu reaktora R-5/1 – reaktor R-5/2 (dolny) był na czas testów odłączony. Produkt z reaktora R-5/1 kierowany był bezpośrednio do separatora. Proces hydroizomeryzacji hydorafinatu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji przebiegał na aparaturze badawczej R-2 (reaktor R-2/1), o identycznej konstrukcji i schemacie działania jak aparatura R-5. Na rysunku 23 zaprezentowano zdjęcie aparatury, schemat aparatury R-5 przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Schemat aparatury R-5 do prowadzenia testów katalitycznych

P – pompa surowca, ZZ – zawór zwrotny, 1-29 – zawory zamykające, M – manometr,  $S_1$ ,  $S_2$  – separator gazowy,  $S_3$  – separator ciekłowy, Rc – regulator ciśnienia, W – regulator przepływu, Z – zawór elektromagnetyczny, R – reaktor

## Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (dyrektywa RED).
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG (dyrektywa FQD).
- [3] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz. U. z 2006 r. Nr 169, poz. 1199).
- [4] Ustawa z dnia 21 marca 2014 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw (Dz. U. z 2014 r. poz. 457).
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych (Dz. U. z 2009 r. Nr 18, poz. 98).
- [6] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 17 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentów (Dz. U. z 2010 r. Nr 249, poz. 1668).
- [7] Banerjee A., Sharma R., Chisti Y., Banerjee U. C.: *Botryococcus braunii: A renewable source of hydrocarbons and other chemicals*. Crit. Rev. Biotechnol. 2002, vol. 22, s. 245–279.
- [8] Melis A.: *Green alga hydrogen production: progress, challenges and properties*. Int. J. Hydrogen Energy 2002, vol. 27, s. 1217–1228.

- 
- [9] Lorenz R. T., Cysewski G. R.: *Commercial potential for Haematococcus microalga as a natural source of astaxantin*. Trends Biotechnol. 2003, vol. 18, s. 160–167.
- [10] Gray K. A., Zhao L., Emptage M.: *Bioethanol*. Current Opinion in Chemical Biology 2006, vol. 10, s. 141–146.
- [11] Roessler P. G., Brown L. M., Dunahay T. G., Heacox D. A., Jarvis E. E., Schneider J. C.: *Genetic – Engineering approaches for enhanced production of biodiesel fuel from microalgae*. ACS Symp. Ser. 1994, vol. 566, s. 255–270.
- [12] Nagle N., Lemke P.: *Production of methyl ester fuel from microalgae*. Appl Biochem Biotechnol 2008, vol. 24–25, s. 355–361.
- [13] Li Y., Horsman M., Wu N., Lan C. Q., Dubios-Calero N.: *Biofuels from microalgae*. Biotech Prog 2008, vol. 24, no. 4, s. 815–820.
- [14] Amin S.: *Review on biofuel oil and gas production process from microalgae*. Energy Conversion and Management 2009, vol. 50, s. 1834–1840.
- [15] Dragone G., Fernandes B., Vicente A. A., Teixeira J. A.: *Third generation biofuels from microalgae*. [W:] Mendez-Vilas A. (ed.): *Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology*. Vol. 2, 2010, s. 1355–1366, ISBN (13): 978-84-614-6195-0.
- [16] Nigam P. S., Singh A.: *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science 2011, vol. 37, no. 1, s. 52–68, DOI: 10.1016/j.peccs.2010.01.003.
- [17] Wang B., Li Y., Wu N., Lan C.: *CO2 bio-mitigation using microalgae*. Applied Microbiology and Biotechnology 2008, vol. 79, no. 5, s. 707–718.
- [18] Spolaore P., Joannis-Cassan C., Duran E., Isambert A.: *Commercial applications of microalgae*. J. Biosci. Bioeng. 2006, vol. 101, s. 87–96.
- [19] Peña N.: *Biofuels for Transportation: A Climate Perspective*, Pew Center on Global Climate Change, 2009, s. 7.
- [20] Peña N., Sheehan J.: *Biofuels for transportation*. CDM Investment Newsletter 2007, no. 3.
- [21] Aakko-Saksa P. et al.: *Biogasoline options for conventional spark-ignition cars*. VTT Working Papers 187, 2011.
- [22] Aakko-Saksa P., Rantanen-Kolehmainen L., Koponen P., Engman A., Kihlman J.: *Biogasoline options – Possibilities for achieving high bio-share and compatibility with conventional cars*. SAE International Journal of Fuels and Lubricants 2011, vol. 4, s. 298–317.
- [23] Leja K., Lewandowicz G., Grajek W.: *Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych*. Biotechnologia 2009, nr 4, s. 88–101.
-

- [24] Sun Y., Cheng J.: *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. *Bioresource Technology* 2002, vol. 83, no. 1, s. 1–11.
- [25] Malherbe S., Cloete T. E.: *Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications*. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology* 2002, vol. 1, s. 105–114.
- [26] Gnansounou E., Dauriat A.: *Ethanol fuel from biomass: A review*. *Journal of Scientific & Industrial Research* 2005, vol. 64, s. 809–821.
- [27] U.S. Cellulosic Ethanol Plants, <http://www.grainnet.com/pdf/cellulosemap.pdf>, dostęp: 07.04.2016.
- [28] *Four Commercial Scale Cellulosic Ethanol Biorefineries to Enter Production This Year*. 2014, <http://www.fuelsamerica.org/blog/entry/four-commercial-scale-cellulosic-ethanol-biorefineries-to-enter-production>, dostęp: 07.04.2016.
- [29] Kamiński W., Tomczak E., Górak A.: *Biobutanol – Metody wytwarzania i oczyszczania*. *Proceedings of ECOpole 2010*, vol. 4, no. 2, s. 409–411.
- [30] Dürre P.: *Fermentative butanol production bulk chemical and biofuel*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2008, vol. 1125, s. 353–362.
- [31] International Energy Agency – Advanced Motor Fuels (IEA-AMF): *Bio-hydrocarbons for gasoline*. [http://www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/biosynthetic\\_gasoline#references](http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/biosynthetic_gasoline#references), dostęp: 07.04.2016.
- [32] Viswanadham N., Saxena S. K., Kumar J., Sreenivasulu P., Nandan D.: *Catalytic performance of nano crystalline H-ZSM-5 in ethanol to gasoline, (ETG) reaction*. *Fuel* 2012, vol. 95, s. 298–304.
- [33] Gallo J. M. R., Buenob J. M. C., Schuchardt U.: *Catalytic transformations of ethanol for biorefineries*. *Journal of the Brazilian Chemical Soc.* 2014, vol. 25, no. 12, s. 2229–2243.
- [34] Virent Inc.: *Bioforming*. <http://www.virent.com/technology/bioforming/>, dostęp: 07.04.2016.
- [35] Blommel P., Cortright R.: *Production of conventional liquid fuels from sugars*. Virent's White Paper, 2008.
- [36] Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A. C., Schuurman Y., Mirodatos C.: *Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units*. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, vol. 7, s. 476–485.
- [37] Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., Schuurman Y., Mirodatos C.: *From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality*. *Energy & Environmental Science* 2011, vol. 12, s. 5068–5076, DOI:10.1039/C1EE02012A.

- [38] ASTM D7566 14a – *Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*.
- [39] Kinder J. D., Rahmes T., Henry T. M., *Sustainable Bio-Derived Synthetic Paraffinic kerosene (Bio-SPK) Jet Fuel Flights and Engine Tests Program Results*. 9th AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO), 2009, <http://enu.kz/repository/2009/AIAA-2009-7002.pdf>, dostę: 07.04.2016.
- [40] Kinder J. D., Rahmes T.: *Evaluation of bio-derived synthetic paraffinic kerosenes (Bio-SPK)*. Sustainable Biofuels Research & Technology Program, 2009, <http://www.safug.org/assets/docs/biofuel-testing-summary.pdf>, dostę: 07.04.2016.
- [41] Malina R.: *HEFA and F-T jet fuel cost analyses*. Sustainable Alternative Fuels Cost Workshop (MIT), 27 November 2012.
- [42] Pearlson M., Wollersheim Ch., Hileman J. I.: *A Techno-Economic Review of Hydro-processed Renewable Esters and Fatty Acids for Jet Fuel*. Biofuels, Bioproducts & Bio-refining 2013, vol. 7, no. 1, s. 89–96.
- [43] Hamelinck C., Cuijpers M., Spoettle M., van den Bos A.: *Biofuels for aviation*. ECO-FYS, May 2013, <http://www.ecofys.com/files/files/ecofys-2013-biofuels-for-aviation.pdf>, dostę: 07.04.2016.
- [44] Woodger J.: *Refining Biological Feed-Stocks in Petroleum Refineries*. New Biofuels Symposium, 6–7 May 2008, Berlin, [http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/allgemein/pdf/veranstaltungen/NeueBiokraftstoffe/6\\_UOP.pdf](http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/allgemein/pdf/veranstaltungen/NeueBiokraftstoffe/6_UOP.pdf), dostę: 07.04.2016.
- [45] Malinowski A., Czarnocka J., Biernat K.: *An analysis of physico-chemical properties of the next generation biofuels and their correlation with the requirements of Diesel engine*. [W:] Zhen Fang (ed.): *Biodiesel – Feedstocks, Production and Applications*. Chapter 16, 2012, ISBN: 978-953-51-0910-5.
- [46] Trippe F., Fröhling M., Schultmann F., Stahl R., Henrich E.: *Techno-economic assesment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BtL) fuel and chemicals production*. Fuel Processing Technology 2011, vol. 92, no. 11, s. 2169–2184, DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.06.026.
- [47] Dahmen N., Henrich E., Kruse A., Raffelt K.: *Biomass liquefaction and gasification*. [W:] Vertes A. A., Quershi N., Yukawa H., Blaschek H. P. (eds.): *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*. Chapter 5, 2010, s. 91–122, ISBN: 978-0-470-51312-5.
- [48] Rudloff M.: *The CHOREN BTL process, status – progress – future prospects*. Renew project, Bruxelles, 15.09.2008, [http://www.renew-fuel.com/download.php?dl=matthias\\_rudloff-choren-080915.pdf&kat=19](http://www.renew-fuel.com/download.php?dl=matthias_rudloff-choren-080915.pdf&kat=19), dostę: 07.04.2016.
- [49] Liebner W., Wagner M.: *MtSynfuels®, the efficient and cost effective alternative to Fischer-Tropsch motor fuels*. DGMK Tagungsbericht, issue 1, 2004.

- [50] Koempel H., Liebner W., Wagner M.: *Lurgi's gas to chemicals (GTC®): Advanced technologies for natural gas monetization*. Gastech 2005, Bilbao, Spain, 14–17 March 2005, [http://www.ivt.ntnu.no/ept/fag/tep4215/innhold/LNG%20Conferences/2005/SDS\\_TIF/050140.pdf](http://www.ivt.ntnu.no/ept/fag/tep4215/innhold/LNG%20Conferences/2005/SDS_TIF/050140.pdf), dostęp: 07.04.2016.
- [51] Liebner W., Schlichting H.: *B, C, G, XtL – what else? Lurgi's routes to transportation fuels*. International Conference on IGCC & XtL, Freiberg, 16–18 June 2005, [http://www.gasification-freiberg.org/PortalData/1/Resources/documents/paper/ifc\\_2005/2005\\_Liebner.pdf](http://www.gasification-freiberg.org/PortalData/1/Resources/documents/paper/ifc_2005/2005_Liebner.pdf), dostęp: 07.04.2016.
- [52] Goudriaan F., Naber J. E., van den Berg E.: *Conversion of biomass residues to transport fuels with the HTU® PROCESS*. [http://www.adktroutguide.com/files/HTU\\_Process.pdf](http://www.adktroutguide.com/files/HTU_Process.pdf), dostęp: 07.04.2016.
- [53] Naber J. E., Goudriaan F.: *HTU Diesel From Wet Waste Streams*. Symposium New Biofuels Berlin – May 2008, <http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/allgemein/pdf/veranstaltungen/NeueBiokraftstoffe/5-HTU.pdf>, dostęp: 07.04.2016.
- [54] Formela K., Haponiuk J. T.: *Zastosowanie oleju talowego w przemyśle chemicznym*. Przemysł Chemiczny 2012, nr 6, s. 1160–1163.
- [55] Peckham J., Lechtenberger A.: *Unconventional Diesel*. Fuel 2015, March, s. 33–34.
- [56] Khunaphan S., Hartley U. W., Theinnoi K.: *Characterization and potential of dimethyl ether (DME) as dual fuel combustion in a compression ignition engine*. International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT) 2013, vol. 2, no. 3, May, s. 79–85.
- [57] Semelsberger T. A., Borup R. L., Greene H. L.: *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*. Journal of Power Resources 2006, vol. 156, s. 497–511.
- [58] Tekeishi K.: *Dimethyl Ether (DME): A clean fuel of the 21st century and catalysts for it*. Proc. 4th IASME/WSEAS Int. Conf. on ENERGY & ENVIRONMENT 2009, s. 449–454, ISSN: 1790-5095, ISBN: 978-960-474-055-0.
- [59] Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., de Jesús Hernández-Loyo F. J.: *Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels*. [W:] Karamé I. (ed.): *Hydrogenation*. Chapter 8, InTech, 2012, s. 187–216, ISBN: 978-953-51-0785-9.
- [60] Balakos M. W., Hernandez E. E.: *Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation*. Catal. Today 1997, vol. 35, no. 4, s. 415–25.
- [61] Kent J.: *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. New York, Springer-Verlag, 2007.
- [62] Jęczmionek Ł.: *Zagadnienia hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do węglowodorowych biokomponentów parafinowych (HVO)*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu nr 185, 2012, s. 58–61, ISSN 0209-0724.

- [63] Jęczmionek Ł., Porzycka-Semczuk K.: *Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects – Experimental results*. Fuel 2014, vol. 128, s. 296–301.
- [64] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: *Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów*. Nafta i Gaz 2009, nr 1, s. 29–36, ISSN 0867-8871.
- [65] Sotelo-Boyás R., Liu Y., Minowa T.: *Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/Zelite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 2011, vol. 50, no. 5, s. 2791–2799, DOI: 10.1021/ie100824d.
- [66] Kovacs S., Kasza T. A. T., Horbath I. W., Hancsók J.: *Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F catalyst*. Chem. Eng. J. 2011, DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.110.
- [67] Morgan T., Santillan-Jimenez E., Harman-Ware A. E., Ji Y., Grubb D., Crocker M.: *Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts*. Chem. Eng. J. 2012, vol. 189–190, s. 346–355, DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.27.
- [68] Vonghia E., Boocock D. G. B., Konar S. K., Leung A.: *Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina*. Energy & Fuels 1995, vol. 9, s. 1090–1096.
- [69] Masita M., Thushara K., Zahira Y., Yogesh C. S., Kamaruzzaman S.: *Overview on the production of paraffinbased-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013, vol. 22, s. 121–132.
- [70] List G. R., King J. W.: *Hydrogenation of Fats and Oils: Theory and Practice Hardcover*. January 30, 2011, ISBN: 978-1-893997-93-6.
- [71] Donniss B., Egeberg R. G., Blom P., Knutsen K. G.: *Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes*. Top. Catal. 2009, vol. 52, s. 229–240, DOI: 10.1007/s11244-008-9159-z.
- [72] Huber G. W., O'Connor P., Corma A.: *Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures*. Appl. Catal. A: General 2007, vol. 329, s. 120–129.
- [73] 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 US 20044230085, 2007.
- [74] Kubickova I., Snare M., Eranen K., Maki-Arvela P., Murzin D. Y.: *Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils*. Catal. Today 2005, vol. 106, s. 197–200.
- [75] Furimsky E.: *Catalytic hydrodeoxygenation*. Appl. Catal., A: General. 2000, vol. 199, s. 147–190.

- [76] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. 90, 2009, ISBN: 9781420090840.
- [77] Bauer F., Ficht K., Bertmer M., Einicke W. D., Kuchling T., Gläser R.: *Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts*. Catal. Sci. Technol. 2014, vol. 4, s. 4045–4054, DOI: 10.1039/C4CY00561A.
- [78] Calemma V., Peratello S., Stroppa F., Giardino R., Perego C.: *Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain n-paraffins. Reactivity and reaction pathway for base oil formation*. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, vol. 43, no. 4, s. 934–940, DOI: 10.1021/ie0304309.
- [79] Choudhary T. V., Phillips C. B.: *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*. Appl. Catal., A: General 2011, vol. 397, no. 1–2, s. 1–12.
- [80] Rantanen L., Linnaila R.: *NExBTL – Biodiesel fuel of the second generation*. SAE International, 2005-01-3771.
- [81] Mikkonen S.: *Second-generation renewable diesel offers advantages*. Hydrocarbon Proc. 2008, vol. 87, no. 2, s. 63–66.
- [82] Mikkonen S.: *Vegetables are good for you*. SAE Off-Highway Engineering 2011, vol. 19, no. 4, s. 34.
- [83] Mäkinen R., Nylund N. O., Erkkilä K., Saikkonen P., Amberla A.: *Bus fleet operation on renewable paraffinic diesel fuel*. SAE Technical Paper SAE 2011-01-1965, DOI:10.4271/2011-01-1965.
- [84] Aatola H., Larimi M., Sarjoavaara T., Mikkonen S.: *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a renewable diesel fuel: Trade-off between NOx, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine*. SAE International, 2008-01-2500.
- [85] Tiwari R., Rana B. S., Kumar R., Verma D., Kumar R., Joshi R. K., Garg M. O., Sinha A. K.: *Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures*. Catal. Commun. 2011, vol. 12, s. 559–562.
- [86] Smejkal Q., Smejkalová L., Kubicka D.: *Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation*. Chem. Eng. J. 2009, vol. 146, no. 1, s. 155–160.
- [87] Oppenheim R.: *Method of converting by catalysis mineral and vegetable oils*. Patent US 1960951, 1934.
- [88] Nunes P. P.: *Hydrocraquage de l'huile de soja sur des catalyseurs au rhodium et au ruthenium supports*. Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1984.
- [89] Nunes P. P., Brodzki D., Bugli G., Djega-Mariadassou G.: *Soybean oil hydrocracking under pressure: Process and general aspect of the transformation*. Revue de L'Institute Francais du Pétrole 1986, vol. 41, no. 3, s. 421–431.
- [90] Craig W. K., Soveran D. W.: *Production of hydrocarbons with a relively cetane rating*. Patent US 499205, 1991, CA 1313200.



- [91] Douglas S., Jaques M., Guy T.: *Conversion of depitched tall oil to diesel fuel additive*. Patent CA 2149685, 1995.
- [92] Jakkula J., Niemi V., Nikkonen J., Purola V., Mylloya J., Aalto P., Lethonen J.: *Process for producing a hydrocarbon component of biological origin*. Patent EP 1396531, 2004.
- [93] Mylloya J., Aalto P., Harlin E.: *Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons*. Patent EP 1741767, 2007.
- [94] Jakkula J., Aalto P., Niemi V., Kiiski U., Nikkonen J.: *Fuel composition for diesel engine*. Patent EP 1398364, 2004.
- [95] Jakkula J., Aalto P., Niemi V., Kiiski U., Nikkonen J.: *Diesel fuel composition, comprising components based on biological raw material, obtained by hydrogenating and decomposition of fatty acids*. Patent 2004022674, 2005.
- [96] Jakkula J., Aalto P., Niemi V., Kiiski U., Nikkonen J.: *Fuel composition for a diesel engine*. Patent US 7279018, 2005.
- [97] Charusiri W., Yongchareon W., Vitidsant T.: *Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts*. Korean J. Chem. Eng. 2006, vol. 23, no. 3, s. 349–55.
- [98] Charusiri W., Vitidsant T.: *Kinetic study of used vegetable oil to liquid fuels over sulfated zirconia*. Energy & Fuels 2005, vol. 19, s. 1738–89.
- [99] Sankaranarayanan T. M., Banu M., Pandurangan A., Sivasanker S.: *Hydroprocessing of sunflower oil-gas oil blends over sulfided Ni-Mo-Al-Zeolite Beta composites*. Biore-source Technology 2011, vol. 102, s. 10717–10723.
- [100] Simacek P., Kubicka D., Sebor G., Pospisil M.: *Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel*. Fuel 2009, vol. 88, no. 3, s. 456–460.
- [101] Liu Y., Sotelo-Boyas R., Murata K., Minowa T., Sakanishi K.: *Production of biohydrogenated diesel by hydrotreatment of high-acid-value waste cooking oil over ruthenium catalyst supported on Al-polyoxocation-Pillared montmorillonite*. Catalysts 2012, vol. 2, s. 171–190, ISSN 2073-4344, DOI: 10.3390/catal2010171.
- [102] Murata K., Liu Y., Inaba M., Takahara I.: *Production of synthetic diesel by hydrotreatment of jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst*. Energy Fuels 2010, vol. 24, no. 4, s. 2404–2049.
- [103] Hancsók J., Krár M., Magyar S., Boda L., Holló A., Kalló D.: *Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Microporous and Mesoporous Materials 2007, vol. 101, no. 1–2, s. 148–152.

- [104] Jęczmionek Ł., Porzycka-Semczuk K.: *Triglyceride zeoforming – a method for improving the low-temperature properties of second generation biocomponents obtained from natural oils*. Fuel 2013, vol. 113, s. 17–23.
- [105] Jęczmionek Ł., Burnus Z., Żak G., Ziemiański L., Wojtasik M., Krasodomski W., Stępień Z., Rutkowska M., Węgrzyn A.: *Zeoforming of triglycerides can improve some properties of hydrotreated vegetable oil biocomponents*. Energy & Fuels 2014, vol. 28, s. 7569–7575.
- [106] Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M., Eranen K., Murzin D. Y.: *Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives*. Energy & Fuels 2007, vol. 21, s. 30–41.
- [107] Palanisamy S., Börje S., Gevert B. S.: *Thermal treatment of rapeseed oil*. World Renewable Energy Congress, Sweden, 8–13 May 2011, issue 57, s. 546–551, ISBN: 978-91-7393-070-3.
- [108] Nair P.: *UOP/Eni Ecofining™ Process Refining Renewable Feed stocks*. Int. Symp. on Biofuels, New Delhi, India, 25–26 September 2007.
- [109] Engman A., Hartikka T., Honkanen M., Kiiski U., Kuronen M., Mikkonen S., Saikkonen P.: *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) – premium renewable biofuel for diesel engines*. Neste Oil proprietary publication, January 2014.
- [110] Ayhan Demirbas A., Demirbas M. F.: *Importance of algae oil as a source of biodiesel*. Energy Conversion and Management 2011, vol. 52, no. 1, s. 163–170.
- [111] Lappas A. A., Bezergianni S., Vasalos I. A.: *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes*. Catal. Today 2009, vol. 145, no. 1–2, July, s. 55–62, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108003076>, dostęp: 07.04.2016.
- [112] Toth C., Baladincz P., Hancsok J.: *Production of bio gas oil containing diesel fuel with upgraded cold flow properties by co-processing*. Chem. Eng. Trans. 2012, vol. 29, s. 613–618.
- [113] Templis C., Vonortas A., Sebos I., Papayannakos N.: *Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing*. Appl. Catal. B 2011, vol. 104, s. 324–329.
- [114] Vonortas A., Kubicka D., Papayannakos N.: *Catalytic co-hydroprocessing of gasoil–palm oil/AVO mixtures over a NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Fuel 2014, vol. 116, s. 49–55.
- [115] Palombo E.: *Developing technologies for biofuels*. Petrobras, Eco-Mobility 2013, 8<sup>th</sup> A3PS Conference, [http://a3ps.at/site/sites/default/files/conferences/2013\\_10\\_03\\_eco-mobility2013/2\\_03\\_Palombo\\_Petrobras.pdf](http://a3ps.at/site/sites/default/files/conferences/2013_10_03_eco-mobility2013/2_03_Palombo_Petrobras.pdf), dostęp: 07.04.2016.
- [116] Cohen J. B.: *Bioethanol and biodiesel in Brazil*. Presentation Petrobras, 2006, [http://www.aae.wisc.edu/renk/library/petrobaseurope\\_biofuelsinbrazil.pdf](http://www.aae.wisc.edu/renk/library/petrobaseurope_biofuelsinbrazil.pdf), dostęp: 07.04.2016.

- [117] Mellis S.: *Albemarle catalytic solution for the co-processing of vegetable oil in conventional hydrotreaters*. Catalyst Courier 2008, issue 73, s. 6–8.
- [118] Egeberg S., Michaelsen N., Skyum L., Zeuthen P.: *Hydrotreating in the production of green diesel*. Petroleum Technology Quarterly 2010, Q2, s. 101–111.
- [119] Robinson P., Dolbear G.: *Hydrotreating and hydrokraking: fundamentals*. [W:] Hsu Ch. S., Robinson P. (eds.): *Practical Advances in Petroleum Processing*. 2006, s. 182.
- [120] Molenda J., Rutkowski A.: *Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym*. Warszawa, WNT, 1980, s. 135.
- [121] Jęczmionek Ł.: *Oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce jako surowce do uzyskiwania biokomponentów paliwowych II generacji*. Nafta i Gaz 2010, nr 7, s. 614–615.
- [122] *Tablice chemiczne*. Warszawa, Wydawnictwo Adamantan, 1997, s. 193.
- [123] *n-OCTADECANE*. <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/n-OCTADECANE.htm>, dostęp: 07.04.2016.
- [124] *World Fuel Charter*. 5<sup>th</sup> Edition, September 2013.
- [125] Koenig J. W. J.: *Biodiesel, an environmental blessing or a biodegradation headache for long term storage*. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Stability and Handling of Liquid Fuels, Vancouver, October 13–17, 1997.
- [126] Lasocki J., Karwowska E.: *Wpływ mikroorganizmów bytujących w środowisku oleju napędowego i biodiesla na układ paliwowy pojazdów napędzanych silnikami o zapłonie samoczynnym*. Archiwum Motoryzacji 2010, nr 3, s. 167–183.
- [127] Janda K.: *Mikrobiologiczne skażenie paliw*. Postępy Mikrobiologii 2005, nr 44, s. 157–169.
- [128] Gaylarde C. C., Bento F., Kelley J.: *Microbial contamination of stored hydrocarbon fuel and its control*. Revista de Microbiologia 1999, vol. 30, no. 1, s. 1–10.
- [129] Koenig J. W. J.: *RME in use and long term storage*. IASH Newsletter 1997, no. 20/21.
- [130] Urzędowska W., Stępień Z.: *Olej silnikowy a biopaliwa – współdziałanie w eksploatacji*. Nafta-Gaz 2010, nr 10, s. 914–921.
- [131] Stępień Z., Urzędowska W., Oleksiak S., Czerwiński J., Andersen O.: *Oddziaływanie olejów napędowych zawierających FAME na procesy degradacji smarowych olejów silnikowych i wielkość emisji cząstek stałych*. Nafta-Gaz 2011, nr 4, s. 272–281.
- [132] Forschungsbericht 531-1, *Aufstellung eines Kriterienkataloges zur testung von lubricity-additiven in dieselkraftstoff für den raffinerieinsatz – fortschreibung*. Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl. Erdgas und Kohle e.V., Hamburg 2004.

# Spis rysunków i tabel

## rysunki

Rys. 1. Podział biopaliw ze względu na sposób wytworzenia oraz zastosowane surowce [16].....	22
Rys. 2. Kierunki konwersji biomasy z alg do biopaliw III generacji [17].....	24
Rys. 3. Kierunki przetwarzania biomasy do biopaliw ciekłych i gazowych [19].....	25
Rys. 4. Kierunki przetwarzania biomasy do biokomponentów paliw do silników o zapłonie iskrowym [21].....	26
Rys. 5. Schemat ideowy procesu BioForming.....	30
Rys. 6. Ścieżki technologiczne wytwarzania paliwa lotniczego Jet [41].....	32
Rys. 7. Schemat procesu <i>Ecofining (Green Diesel)</i> firmy Honeywell UOP z możliwością wytwarzania paliwa lotniczego [44].....	34
Rys. 8. Technologie wytwarzania biokomponentów/biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym [45].....	35
Rys. 9. Wytwarzanie biowęglowodorów oparte na procesie zgazowania biomasy.....	36
Rys. 10. Reakcje hydrokonwersji triglicerydu kwasu oleinowego.....	41
Rys. 11. Uproszczony schemat reakcji hydroizomeryzacji węglowodorów <i>n</i> -parafinowych.....	44
Rys. 12. Schemat procesu hydrokonwersji oleju rzepakowego.....	54
Rys. 13. Schemat procesu H-Bio w warunkach technologicznych rafinerii Petrobras [109].....	56
Rys. 14. Schemat badań prowadzonych w ramach 1. i 2. etapu części doświadczalnej pracy.....	64
Rys. 15. Wpływ temperatury procesu na rozkład węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w hydrorafinatach.....	86
Rys. 16. Wpływ ciśnienia na zmiany zawartości węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w produktach (310°C, 3,0 h <sup>-1</sup> , 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ).....	96
Rys. 17. Wpływ zawartości oleju rzepakowego na profile temperaturowe procesu hydrokonwersji (NiMo-1, 3,2 MPa, 3,0 h <sup>-1</sup> , 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ).....	102
Rys. 18. Wpływ temperatury hydrorafinacji na właściwości niskotemperaturowe hydrorafinatów.....	109

Rys. 19. Wpływ zawartości oleju rzepakowego na liczbę cetanową i indeks cetanowy hydrrafinatów (310°C, 3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	110
Rys. 20. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w produktach hydrrafinacji (310°C, 3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	112
Rys. 21. Barwa paliw: 1 – FAME, 2 – 7FAME, 3 – H/20OR, 4 – bioHC.....	119
Rys. 22. Skażenie mikrobiologiczne paliw po 12 tygodniach testu; 1 – 7bioHC, 2 – 7FAME.....	132
Rys. 23. Aparatura do prowadzenia testów katalitycznych.....	152
Rys. 24. Schemat aparatury R-5 do prowadzenia testów katalitycznych.....	153

## tabele

Tabela 1. Komercjalizacja technologii produkcji biokomponentów do paliwa Jet [43].....	33
Tabela 2. Zawartość kwasów tłuszczowych w olejach rzepakowych.....	47
Tabela 3. Teoretyczny bilans masowy reakcji hydrokonwersji modelowego oleju rzepakowego.....	49
Tabela 4. Teoretyczny bilans masowy procesu hydrokonwersji dla surowców zawierających 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego w mieszaninie z frakcją A-3.....	49
Tabela 5. Właściwości komponentów oleju napędowego uzyskiwanych z surowców kopalnych i bioodnawialnych [83, 86].....	57
Tabela 6. Wpływ rodzaju biopaliwa na eksploatację silnika Diesla.....	58
Tabela 7. Wpływ rodzaju biopaliwa na system dystrybucji i magazynowania.....	59
Tabela 8. Właściwości ropy naftowej REBCO.....	66
Tabela 9. Skład frakcyjny i wybrane właściwości nafty, frakcji oleju napędowego (A-3), bazowego oleju napędowego i oleju rzepakowego.....	67
Tabela 10. Zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych we frakcji nafty i frakcji oleju napędowego (A-3).....	69
Tabela 11. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach oleju rzepakowego.....	70
Tabela 12. Wybrane właściwości FAME.....	71
Tabela 13. Właściwości katalizatorów.....	73
Tabela 14. Harmonogram prowadzenia badań (ciśnienie, LHSV i stosunek H <sub>2</sub> /surowiec na stałym zadanym poziomie).....	74
Tabela 15. Właściwości surowców zastosowanych w testach katalitycznych.....	76

Tabela 16. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze CoMo-1 (ciśnienie = 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /h, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	78
Tabela 17. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze CoMo-2 (ciśnienie = 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /h, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	79
Tabela 18. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze NiMo-1 (ciśnienie = 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /h, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	80
Tabela 19. Wpływ temperatury hydrokonwersji na właściwości hydrorafinatów uzyskanych na katalizatorze NiMo-2 (ciśnienie = 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /h, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	81
Tabela 20. Wpływ temperatury procesu hydrokonwersji na właściwości fizykochemiczne hydrorafinatów (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	84
Tabela 21. Wpływ temperatury procesu hydrokonwersji na zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w hydrorafinatach (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,3 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	85
Tabela 22. Wpływ stosunku H <sub>2</sub> /surowiec na właściwości hydrorafinatów (ciśnienie = 3,0 MPa, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> , temperatura = 300°C).....	88
Tabela 23. Wpływ stosunku H <sub>2</sub> /surowiec na właściwości hydrorafinatów (ciśnienie = 3,0 MPa, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> , temperatura procesu = 320°C).....	89
Tabela 24. Wpływ szybkości objętościowej i temperatury procesu na właściwości próbek otrzymywanych w procesie hydrokonwersji frakcji ropy (3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ).....	90
Tabela 25. Wpływ szybkości objętościowej i temperatury procesu na właściwości hydrorafinatów (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ).....	90
Tabela 26. Temperatura mętnienia hydrorafinatów (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ).....	91
Tabela 27. Wpływ szybkości objętościowej na zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w hydrorafinatach (surowiec: 20% (V/V) OR, 3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 300°C).....	92
Tabela 28. Wpływ ciśnienia na właściwości hydrorafinatów (surowiec: 20% (V/V) oleju rzepakowego, LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> , 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 310°C).....	93
Tabela 29. Wpływ ciśnienia na zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w hydrorafinatach (surowiec: 20% (V/V) oleju rzepakowego, 3,0 h <sup>-1</sup> , 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 310°C).....	94
Tabela 30. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na właściwości hydrorafinatów (3,2 MPa, 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	97

Tabela 31. Warunki procesu hydrokonwersji surowca zawierającego 10% i 20% (V/V) oleju rzepakowego.....	99
Tabela 32. Bilans masowy procesu hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego (LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ; ciśnienie = 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ).....	100
Tabela 33. Maksymalne temperatury złoża katalizatora NiMo-1 (3,2 MPa, 3,0 h <sup>-1</sup> , 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , temperatura na wlocie do reaktora = 310°C).....	103
Tabela 34. Właściwości surowców.....	104
Tabela 35. Wpływ temperatury hydrokonwersji na podstawowe właściwości hydrorafinatów (ciśnienie = 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	105
Tabela 36. Wpływ zawartości oleju rzepakowego na właściwości fizykochemiczne hydrorafinatów (310°C, 3,2 MPa, H <sub>2</sub> /surowiec = 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , LHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	107
Tabela 37. Wpływ zawartości oleju rzepakowego w surowcu na zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych w produktach hydrorafinacji (310°C, 3,2 MPa, 300 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> , 3,0 h <sup>-1</sup> ).....	111
Tabela 38. Podatność hydrorafinatów na działanie pakietu dodatków uszlachetniających.....	114
Tabela 39. Wpływ biokomponentu otrzymanego w procesie hydrokonwersji oleju rzepakowego na stabilność paliwa – test wg metody ASTM D 4625.....	117
Tabela 40. Wpływ komponentów (biokomponent, FAME) na stabilność oleju napędowego – test wg metody ASTM D 4625.....	118
Tabela 41. Podatność paliw na działanie dodatków depresujących.....	121
Tabela 42. Właściwości niskotemperaturowe produktów hydroizomeryzacji hydrorafinatu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji surowca zawierającego 20% (V/V) OR (H/20OR).....	123
Tabela 43. Wpływ warunków procesu hydroizomeryzacji hydrorafinatu H/20OR na zawartość węglowodorów <i>n</i> -parafinowych.....	124
Tabela 44. Wpływ warunków procesu hydroizomeryzacji hydrorafinatu H/20OR na właściwości fizykochemiczne produktów.....	125
Tabela 45. Podatność produktów hydroizomeryzacji na depresowanie (depresator DB).....	127
Tabela 46. Zawartość mikroorganizmów tlenowych w „szczepionce” stosowanej w badaniach.....	129
Tabela 47. Zawartość mikroorganizmów tlenowych w badanych paliwach w trakcie trwania testu.....	130
Tabela 48. Czas filtracji badanych paliw.....	135
Tabela 49. Czas filtracji mieszanin badanych paliw z olejami silnikowymi (etap II).....	136

Tabela 50. Czas filtracji mieszanin badanych paliw z olejami silnikowymi po przechowywaniu przez 72 h w temperaturze 90°C (etap III).....	137
Tabela 51. Wygląd sączków po przesączeniu mieszanin paliw i olejów silnikowych w III etapie testu.....	138
Tabela 52. Właściwości paliwa zawierającego 7% (V/V) biokomponentu węglowodorowego uzyskanego w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego w odniesieniu do obowiązujących wymagań dla oleju napędowego.....	141
Tabela 53. Właściwości produktu uzyskanego w wyniku hydrokonwersji oraz hydrokonwersji i hydroizomeryzacji surowca zawierającego 20% (V/V) oleju rzepakowego w odniesieniu do obowiązujących wymagań dla oleju napędowego (ON).....	143
Tabela 54. Metody badań wg PN-EN 590:2013-12.....	148
Tabela 55. Inne metody badań.....	149
Tabela 56. Metody badań dla FAME wg PN-EN 14214.....	150









