

Łukasz Jęczmionek  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Olej z Inianki siewnej (*Camelina sativa*) – szansa rozwoju biopaliw II generacji?

### Wstęp

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

Ważnym czynnikiem ograniczającym emisję gazów cieplarnianych jest wprowadzanie do stosowania biopaliw oraz paliw alternatywnych.

Państwa będące członkami UE, w myśl Dyrektywy 2003/30/EC [1], zobowiązane są do zagwarantowania, aby na ich rynkach w globalnej ilości paliw takich jak benzyna i olej napędowy znajdowały się biopaliwa. Wielkością wskazaną do spełnienia od 31 grudnia 2005 r. było 2% zawartości biopaliw na terenie poszczególnych państw UE (biorąc pod uwagę wartość energetyczną wnoszoną przez dany rodzaj paliwa). Obecnie, Dyrektywa 2003/30/EC wskazuje na wielkość 5,75% biopaliw, która ma obowiązywać od 31 grudnia 2010 roku, a po tej dacie aż 20% konwencjonalnych paliw powinno być zastąpione przez paliwa alternatywne i biopaliwa (decyzją Komisji Europejskiej wydaną w styczniu 2008 r., w niektórych krajach wskaźnik ten ma wynosić 15%) [1].

W Europie duże znaczenie przywiązuje się do produkcji estrów FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) – głównie z oleju rzepakowego. Zainteresowanie estrami wynika zarówno z Dyrektywy Europejskiej, jak i z faktu, że mogą one być komponentami oleju napędowego spalanego w silnikach Diesla, które cechują się większą niż silniki z zapłonem iskrowym wydajnością energetyczną. W krajach Unii Europejskiej zwiększa się liczba samochodów z tymi silnikami, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu popytu

oraz zużycia oleju napędowego, do którego mogą być dodawane FAME.

Estry te posiadają jednak pewne niekorzystne cechy:

- charakteryzują się niższym ciepłem spalania niż paliwo węglowodorowe,
- paliwo zawierające FAME – podobnie jak benzyna z etanolem – nie jest przeznaczone do transportu rurociągowego,
- konieczne jest stosowanie nowych dodatków uszlachetniających do finalnego oleju napędowego.

Wychodząc naprzeciw potrzebom rynku, w ostatnich latach bardzo energicznie zajęto się procesami przeróbki olejów i tłuszczów naturalnych do n-parafinowych biokomponentów II generacji, poprzez ich uwodornienie i katalityczne odtlenienie. Proces ten jest również przedmiotem badań prowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu. Dotychczas wykonane w INiG prace obejmowały m.in. zagadnienia związane z hydrokonwersją mieszanin surowcowych zawierających olej rzepakowy w ilości do 30% (V/V) [2, 3, 4], a także badania hydrokonwersji surowców naftowych zawierających różne oleje roślinne do biokomponentów oleju napędowego [5]. Wykonano też szereg prac, których celem było poznanie istoty mechanizmu hydrokonwersji olejów tłuszczowych oraz zjawisk temu towarzyszących: wyznaczono entalpie tworzenia wzorcowych triglicerydów kwasów tłuszczowych [6], udział reakcji hydroodtleniania, dekarboksylacji i dekarbonylacji [7] oraz zjawiska termiczne towarzyszące temu procesowi [8].

Dane na temat właściwości frakcji uzyskiwanych w wyniku hydrokonwersji czystych (100%) olejów tłuszczowych i tłuszczów można znaleźć w wielu publikacjach [9, 10, 11]. Mniej jest informacji na temat procesu hydrokonwersji

olejów tłuszczowych w mieszaninie ze średnimi frakcjami z zachowawczej przeróbki ropy naftowej [12]. W literaturze można także spotkać doniesienia na temat procesów katalitycznej dekarboksylacji olejów tłuszczowych (triglicerydów kwasów tłuszczowych) do węglowodorów [13].

### Złożone kwestie stosowania biopaliw

Implementacja biopaliw jest problemem bardzo złożonym i nie ogranicza się wyłącznie do zagadnień technologicznych, jak pokazał przykład wielu krajów (np. Malezji czy Indonezji). Wprowadzony na Sumatrze gatunek olejowca gwinejskiego, z którego produkuje się olej do produkcji biopaliwa, dramatycznie zmniejsza obszary lasu deszczowego, co w efekcie zagraża orangutanom – i tak poważnie zagrożonym wyginięciem [14]. Nagminne jest wypalanie lasów pod pola uprawne, a wyemitowany w ten sposób dwutlenek węgla, jak się szacuje, zostanie wchłonięty przez rośliny dopiero po upływie ponad 800 lat (!). Ben Webster, brytyjski ekspert do spraw ekologii ocenia, że – paradoksalnie – zwiększenie produkcji olejów roślinnych z przeznaczeniem do produkcji biopaliw nie tylko nie zmniejsza sumarycznej emisji ditlenku węgla, ale ją zwiększa – i to o ponad 30% [14].

Coraz szerzej podnoszona jest także kwestia ekonomiczna oraz etyczna. Zwraca się uwagę, że zwiększenie udziału biopaliw, w tym biopaliw II generacji, wymaga znacznego zwiększenia areалу upraw roślin przemysłowych, kosztem upraw typowo spożywczych. Wielu uważa [14], że w dobie kryzysu żywnościowego powinno uprawiać się przede wszystkim te rośliny, które zapewnią pożywienie ludziom. Wydaje się jednak, że takie podejście jest trochę jednostronne. Należy przy tym brać pod uwagę wiele aspektów, np. na ile etyczna jest uprawa tytoniu zamiast produkcji żywności. Jednak zwiększenie zapotrzebowania na biopaliwa powoduje wzrost cen surowców, w tym również olejów typowo spożywczych, a także

Reasumując, frakcje uzyskiwane w wyniku hydrokonwersji olejów naturalnych stanowią znakomity komponent oleju napędowego; cechują się bardzo wysokimi liczbami cetanowymi, dobrymi parametrami użytkowymi i praktycznie nie zawierają siarki.

samej żywności. Rozważając szanse na rozwój biopaliw; zarówno tych I generacji (FAME), jak i II generacji, można stwierdzić, że konieczne jest znalezienie obfitego i łatwo dostępnego źródła pozyskiwania surowca, które spełnia następujące kryteria:

- nie jest kosztowne,
- nie konkuruje z innymi uprawami,
- nie jest surowcem spożywczym,
- nie uszczupla arealów rolnych.

Jak widać z powyższych rozważań, znalezienie odpowiedniego surowca jest w praktyce bardzo trudne. Wymienione warunki mogą być spełnione jedynie przez nieliczne dostępne surowce, np. oleje i tłuszcze odpadowe pochodzenia biologicznego; jednak oleje takie nie w pełni nadają się do produkcji FAME. Producenci paliw zwracają uwagę na niską jakość FAME wyprodukowanego z zastosowaniem olejów odpadowych pochodzenia biologicznego i często rezygnują z ich stosowania [5].

Czy zatem jest możliwe znalezienie takiego surowca w warunkach europejskich? Jedną z poważniej rozważanych możliwości jest uprawa rośliny oleistej noszącej nazwę lnicznik siewny (*Camelina sativa*), popularnie zwany lnianką.

Zainteresowanie lnianką siewną wynika z faktu, że przy racjonalnym gospodarowaniu może ona spełnić warunki postawione powyżej jako źródło pozyskiwania oleju roślinnego do produkcji biopaliw. Olej ten może być również przetwarzany do biopaliw II generacji na drodze hydrokonwersji.

### Olej z lnianki siewnej – krótka charakterystyka

Lnicznik siewny (*Camelina sativa*), zwany popularnie lnianką, był uprawiany w Europie od co najmniej 3000 lat. Jest to roślina zewnętrznie podobna do rzepaku, o małych, żółtych, składających się z czterech płatków kwiatach (krzyżowe), należąca do rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*), dorastająca do 1 m wysokości. Jest on rośliną jednoroczną jarą lub ozimą. Korzeń ma palowy, ze słabo rozwiniętymi korzeniami bocznymi, sięgający 40–60 cm. Posiada sztywną łodygę, rozgałęziającą się w górnej części.

We florze Europy Środkowej roślina ta jest archeofitem, tzn. występuje w sposób naturalny na całym niżu, aczkolwiek nie jest pospolita. Występująca dziko na stanowiskach ruderalnych i polach uprawnych; traktowana jest jako chwast [15]. W zależności od regionu Polski, roślina ta jest także nazywana: judra, ryżyk, lennica, rydz [16, 17]. Przez L. Rutkowskiego oraz Z. Podbielkowskiego [16, 17] wyszczególniona została jako roślina trująca (!). Jeszcze po drugiej wojnie światowej lnianka zajmowała drugie miejsce

(po rzepaku) wśród roślin oleistych pod względem powierzchni uprawy. Olej wyłaczany z jej nasion zwany był olejem rydzowym lub niemieckim olejem sezamowym. Stosowano go do wytwarzania mydła i do opalania – rzadziej do celów spożywczych. Jego nasiona stosowano jako paszę dla bydła. Lnianka została zapomniana na korzyść wyżej plonującego rzepaku, a jej zastosowanie sprowadzało się praktycznie wyłącznie do celów dekoracyjnych (np. zebrane w fazie zielonej łuszczyнки wykorzystywano do tworzenia kompozycji z kwiatów suchych). Jedynie w niektórych regionach Polski, lokalnie (np. w kieleckim) przetrwało zastosowanie oleju z lnianki do celów spożywczych. Obecnie lnianka siewna przeżywa swój renesans jako roślina oleista. Nasiona lnianki zawierają przeciętnie 33% tłuszczu (forma ozima zawiera więcej tłuszczu niż jara). Masa 1000 nasion waha się od 0,8 do 1,6 g. Minimalna temperatura kiełkowania nasion lnianki wynosi 1°C, a optymalna – 10–12°C. Wschody następują po 8–10 dniach. Lnianka ozima odznacza się większą od rzepaku ozimego odpornością na mróz. Gdy temperatura w styczniu spada poniżej –23°C (i nie ma śniegu), a w lutym do –29°C (a warstwa śniegu ma grubość 10 cm), lnianka – w odróżnieniu od rzepaku – nie wymarza. Lnianka jara jest wytrzymała na przymrozki wiosenne; ma też najmniejsze spośród roślin oleistych wymagania wodne, dlatego nadaje się do uprawy w rejonach i latach o mniejszych opadach. Okresowe susze w niewielkim stopniu obniżają zawartość tłuszczu w nasionach. Susza podczas kwitnienia i dojrzewania nasion może jednak obniżyć ich plon. Zarówno lnianka ozima, jak i jara mają małe wymagania glebowe, chociaż na glebach lepszych plonują wyżej niż na słabszych. Dobrze też znoszą małe zakwaszenie gleby. Dobre plony nasion można uzyskać na glebach średniozwięzłych, a słabe – na podmokłych, gliniastych i ilastych, bo gleby takie utrudniają wschody roślin [18].

Olej z lnianki siewnej jest już stosowany jako surowiec do produkcji FAME – nie tylko w Polsce [19]. Lnianka siewna uprawiana jest w tym celu np. w USA – w Montanie [19]. Na podstawie przeglądu dostępnej literatury przedmiotu można stwierdzić, że mimo iż olej z lnianki siewnej jest stosowany do wytwarzania FAME, to jednak nie był on dotychczas badany pod kątem wytwarzania biopaliw II generacji.

Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach oleju z lnianki i oleju rzepakowego podano w tablicy 1.

Tablica 1. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach: oleju z lnianki siewnej oraz oleju rzepakowego – stosowanych w badaniach [% (m/m)] ± 0,4

Kwasy tłuszczowe	Olej z lnianki siewnej	Olej rzepakowy
Kaprynowy C <sub>10:0</sub> *	–	
Laurynowy C <sub>12:0</sub>	–	
Mirystynowy C <sub>14:0</sub>	0,1	–
Palmitynowy C <sub>16:0</sub>	5,7	4,5
Oleopalmitynowy C <sub>16:1</sub>	0,2	0,2
Stearynowy C <sub>18:0</sub>	2,3	1,8
Oleinowy C <sub>18:1</sub>	14,2	63,0
Linolowy C <sub>18:2</sub>	17,6	18,7
Linolenowy C <sub>18:3</sub>	35,4	7,4
Arachidowy C <sub>20:0</sub>	1,7	0,6
Eikozenowy C <sub>20:1</sub>	13,8	1,7
Behenowy C <sub>22:0</sub>	0,3	0,4
Erukowy C <sub>22:1</sub>	3,0	1,3
Lignocerynowy C <sub>24:0</sub>	0,1	0,2
Nerwonowy C <sub>24:1</sub>	0,5	0,1
Niezidentyfikowane: w tym:	4,9	0,1
C <sub>14</sub>	0,1	–
C <sub>16</sub>	0,2	–
C <sub>18</sub>	0,1	–
C <sub>20</sub>	3,4	–
C <sub>22</sub>	0,8	–
C <sub>24</sub> <sup>+</sup>	0,3	–

\* zapis C<sub>k:n</sub> oznacza liczbę atomów węgla w cząsteczce kwasu tłuszczowego (k) oraz liczbę wiązań podwójnych (n).

### Badania procesu hydrokonwersji

W celu uzyskania biokomponentu II generacji prowadzono hydrokonwersję oleju rydzowego z lnianki siewnej w mieszaninie (20% (V/V)) z frakcją naftową.

Jako surowiec stosowano frakcję średnią z zachowawczej przeróbki ropy naftowej z DRW (nafta) z udziałem 20% (V/V) oleju z lnianki siewnej. Wyniki tych badań

porównywano z wynikami uzyskanymi z zastosowaniem tej samej frakcji naftowej z udziałem 20% (V/V) oleju rzepakowego [3, 4].

W wyniku poprzednich prac badawczych [7, 8] stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy warunkami procesowymi (głównie ciśnieniem), a reakcjami zachodzącymi

podczas hydrokonwersji olejów tłuszczowych, czego wynikiem jest uzyskiwanie produktów o odmiennym składzie chemicznym. Jak dotąd, stwierdzono, że podczas prowadzenia procesu hydrokonwersji – przy stosunkowo wysokim ciśnieniu wodoru – udział reakcji dekarboksylacji (oraz dekarbonylacji) maleje w porównaniu do analogicznych warunków procesowych temperatury oraz prędkości podawania objętościowego surowca względem katalizatora, lecz przy niższym ciśnieniu. W efekcie uzyskuje się więcej cięższych n-parafin w procesie przy wyższym ciśnieniu wodoru niż w przypadku analogicznego procesu prowadzonego przy ciśnieniu niższym.

Celem prowadzonych badań było więc również powiązanie warunków procesowych hydrokonwersji z właściwościami uzyskiwanych w jej wyniku produktów. Badano przebieg procesu; wzrost temperatury w reaktorze (w porównaniu do hydrrafinacji czystej nafty), udział reakcji hydroodtleniania oraz dekarboksylacji triglicerydów, a także właściwości użytkowe uzyskanych hydrrafinatów.

Do przeprowadzenia laboratoryjnej hydrokonwersji zastosowano katalityczną aparaturę badawczą OL-105/01. Pozwala ona na prowadzenie testów w zakresie temperatur do 600°C, przy maksymalnym ciśnieniu do 10 MPa. Aparat ten wyposażony jest w reaktor przepływowy o pojemności 100 ml. Reaktor jest ogrzewany za pomocą elektrycznej spirali grzewczej, a kontrola temperatury procesu prowadzona jest za pomocą układu czterech termopar, które mierzą temperatury bloku grzejnego (górną, dół) i złoża katalitycznego (górną, dół). Aparatura badawcza wyposażona jest w regulatory przepływu wodoru.

W badaniach procesu hydrrafinacji mieszaniny frakcji naftowej i oleju rzepakowego – zrealizowanych w ramach niniejszej pracy – wykorzystano sprawdzony w badaniach hydrrafinacji katalizator typu NiMo na nośniku z tlenku glinu, opracowany z przeznaczeniem do prowadzenia procesów głębokiego hydrotreatingu średnich destylatów ropy naftowej (w szczególności głębokiego hydroodsiarczania).

Katalizator poddano nasiarczaniu przez 24 h według typowej procedury. Jako medium nasiarczające stosowano di-siarczek di-metylu w roztworze frakcji oleju napędowego. Mieszanina nasiarczająca zawierała około 2,0% (m/m) siarki.

Po zakończeniu nasiarczania prowadzono tzw. stabilizację katalizatora.

Polegała ona na prowadzeniu hydrrafinacji samej nafty, w temperaturze 320°C, w warunkach zgodnych z planowanymi testami. Celem tego etapu było wyeliminowanie zjawiska ewentualnej nadaktywności katalizatora w początkowym okresie pracy, a także przepłukanie układu testowego.

W badaniach zastosowano następujące surowce:

- Czystą naftę – średni destylat z zachowawczej przeróbki ropy naftowej o zakresie wrzenia 160÷245°C,
- Olej rydzowy z lnianki siewnej, nie rafinowany.

Olej z lnianki siewnej (tzw. olej rydzowy) jest w warunkach normalnych ciekły, ma kolor żółty, o odcieniu nieco ciemniejszym niż olej rzepakowy i posiada wyraźny korzenny zapach.

Surowiec poddawany hydrokonwersji, składający się z nafty i zawierający 20% (V/V) oleju rydzowego z lnianki siewnej, miał postać jednorodnej, przezroczystej cieczy, barwy żółtej. Nie zaobserwowano tendencji do rozwarstwiania się surowca w okresie kilku dni.

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

Testy katalityczne prowadzone były w następujących warunkach: surowiec podawano z prędkością objętościową 1,0 h<sup>-1</sup>, stosunek objętościowy wodoru do surowca (H<sub>2</sub>/surowiec) wynosił 300:1, stosowano dwa poziomy ciśnienia: 3,0 i 6,0 MPa, a temperatura procesu hydrrafinacji we wszystkich testach wynosiła 320°C.

Porównując uzyskane wyniki z wynikami wcześniejszych prac nad procesem hydrrafinacji surowca naftowego z udziałem 20% (V/V) oleju rzepakowego [3, 4] można stwierdzić, że również w przypadku oleju rydzowego, w toku procesu hydrokonwersji uzyskuje się dwie fazy ciekłe: fazę węglowodorową (właściwy hydrrafinat) oraz niewielką ilość fazy wodnej. Faza wodna stanowiła wyraźnie odrębną warstwę na dnie odbieralnika. Tworzenie się tej fazy było zgodne z oczekiwaniami, ponieważ – w myśl równania reakcji – woda stanowi jeden z produktów hydroodtleniania triglicerydów występujących w olejach i tłuszczach.

### Właściwości uzyskanych hydrrafinatów

Uzyskane hydrrafinaty miały postać klarownych, przezroczystych, bezbarwnych cieczy. Badaniu na obecność

nieprzereagowanych triglicerydów poddano wszystkie próbki, stwierdzając pełne przereagowanie oleju roślinnego.



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

Zawartość n-parafin jest bardzo ważnym parametrem, pozwalającym na ilościową ocenę udziału reakcji hydrodrotleniania i dekarboksylacji (lub dekarbonylacji) triglicerydów oleju lub tłuszczu biologicznego, w zależności od warunków ciśnienia i temperatury, przy stałej prędkości podawania surowców. Zawartość n-parafin w uzyskiwanych hydrorafinatach surowca zawierającego olej z lnianki siewnej – w odniesieniu do zawar-

tości n-parafin w surowcu oraz warunków prowadzenia procesu – podano w tabelicy 2, w której zamieszczono również dane uzyskane dla surowca zawierającego olej rzepakowy.

Bardzo ważnymi parametrami użytkowymi oleju napędowego są także właściwości niskotemperaturowe – w celu ich oceny oznaczono temperatury mętnienia uzyskanych hydrorafinatów. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabelicy 2, gdzie dla porównania podano także wyniki uzyskane dla surowca zawierającego olej rzepakowy.

Tablica 2. Zawartość n-parafin w uzyskiwanych hydrorafinatach i zawierającego 20% (V/V) oleju roślinnego, w odniesieniu do zawartości n-parafin w surowcu i temperatury mętnienia

		Surowiec	Nafta + 20% (V/V) oleju z lnianki siewnej		Nafta + 20% (V/V) oleju rzepakowego	
Parametry procesu hydrokonwersji	Podawanie surowca [h <sup>-1</sup> ]	–	1,0	1,0	1,0	1,0
	Ciśnienie [MPa]	–	3,0	6,0	3,0	6,0
	Temperatura [°C]	–	320	320	320	320
Zawartość n-parafin (przyrost zawartości n-parafin) [% (m/m) ± 0,3]	C <sub>7</sub>	0,05	–	–	0,14 (0,09)	0,15 (0,10)
	C <sub>8</sub>	0,35	0,30 (0)	0,31 (0)	0,34 (0)	0,32 (0)
	C <sub>9</sub>	0,82	0,90 (0,08)	0,90 (0,08)	0,84 (0,02)	0,96 (0,14)
	C <sub>10</sub>	3,41	3,45 (0,04)	3,45 (0,04)	3,47 (0,06)	3,40 (0)
	C <sub>11</sub>	4,12	4,34 (0,22)	4,40 (0,28)	4,08 (0)	4,15 (0,03)
	C <sub>12</sub>	3,48	3,41 (0)	3,42 (0)	4,03 (0,49)	4,27 (0,73)
	C <sub>13</sub>	2,48	2,54 (0,06)	2,47 (0)	2,44 (0)	2,56 (0,08)
	C <sub>14</sub>	1,07	1,14 (0,07)	1,11 (0,04)	1,09 (0,02)	1,05 (0)
	C <sub>15</sub>	0,03	0,25 (0,22)	0,23 (0,20)	0,61 (0,58)	0,50 (0,47)
	C <sub>16</sub>	–	0,84	0,90	(0,40)	0,78
	C <sub>17</sub>	–	2,22	2,15	(6,57)	4,47
	C <sub>18</sub>	–	8,16	9,83	(10,44)	12,37
	C <sub>19</sub>	–	0,73	0,73	(0,33)	0,25
	C <sub>20</sub>	–	2,50	3,03	(0,19)	0,20
	C <sub>21</sub>	–	0,17	0,18	(0,18)	0,10
	C <sub>22</sub>	–	0,57	0,71	(0,11)	0,10
	C <sub>23</sub>	–	0,04	0,05	(0,04)	–
C <sub>24</sub>	–	0,10	0,13	(0,02)	–	
	Suma n-parafin	15,81	31,46 (15,65)	34,10 (18,29)	35,32 (19,51)	35,63 (19,82)
	Temperatura mętnienia [°C]	–36	–5,4	–4,0	–6,5	–5,8

### Dyskusja wyników

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

We wszystkich hydrorafinatach stwierdzono także pełne przereagowanie składnika biologicznego. Olej rydzowy z lnianki siewnej, w porównaniu do innych olejów tłuszczowych i tłuszczów badanych pod kątem wytwarzania

biokomponentów II generacji, charakteryzuje się unikalnym składem kwasów tłuszczowych w triglicerydach (patrz tablica 1). Stwierdzono obecność kwasu linolenowego  $C_{18:3}$ , posiadającego 3 wiązania podwójne w łańcuchu węglowodorowym na poziomie 35,4% ( $m/m$ ), a więc tyle, co pozostałych kwasów  $C_{18}$  razem wziętych ( $C_{18:0}$ ,  $C_{18:1}$ ,  $C_{18:2}$ ). Żaden inny olej, spośród badanych w INiG, nie charakteryzuje się tak wysoką zawartością kwasu linolenowego. Jego zawartość w olejach roślinnych i tłuszczach zazwyczaj nie przekracza 1% ( $m/m$ ). Najwyższą zawartość tego kwasu (oprócz oleju z lnianki siewnej) stwierdzono w olejach: rzepakowym (około 7,5% ( $m/m$ )) i sojowym (około 5% ( $m/m$ )). Obserwuje się także wysoką zawartość kwasu eikozenowego  $C_{20:1}$ , posiadającego jedno wiązanie podwójne w łańcuchu węglowodorowym. W dotychczas badanych olejach stwierdzono jego niewielką zawartość, zazwyczaj nie przekraczającą 1% ( $m/m$ ), a sporadycznie dochodzącą do 2% ( $m/m$ ), natomiast w oleju z lnianki siewnej zawartość tego kwasu oznaczono na poziomie 13,8% ( $m/m$ ). Na szczególną uwagę zasługuje również stosunkowo wysoka zawartość kwasu erukowego (około 3% ( $m/m$ )), a także wysoka zawartość kwasów tłuszczowych o niezidentyfikowanych strukturach (w szczególności  $C_{20}$ ), których stwierdzono prawie 3,5% ( $m/m$ ). Ogólnie wskazuje to na obecność w oleju z lnianki siewnej stosunkowo dużej ilości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych powyżej  $C_{18}$ .

Można stwierdzić, że wysoka zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w triglicerydach jest przyczyną większego zużycia wodoru podczas procesu hydrokonwersji i może powodować powstawanie wysokich gradientów temperaturowych w wyniku uwodorniania oraz prowadzić do uzyskiwania hydrolafinatów o gorszych parametrach niskotemperaturowych od dotychczas badanych (np. z oleju rzepakowego czy sojowego), ze względu na powstawanie stosunkowo dużej ilości cięższych n-parafin (szczególnie  $C_{20}$ ).

Wynikiem hydrokonwersji jest znaczące podwyższenie zawartości n-parafin w produkcie, w stosunku do surowca.

Zawartość n-parafin jest ważnym parametrem dającym informację o mechanizmie procesu. Na jej podstawie można oszacować udział w procesie konwersji reakcji dekarboksylacji (łącznie z dekarbonylacją), w stosunku do reakcji hydroodtleniania, a więc stwierdzić, który typ reakcji przeważa w danych warunkach procesowych. Ponieważ w olejach tłuszczowych i tłuszczach naturalnych brak jest kwasów tłuszczowych o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, można złożyć, że sumaryczny przyrost n-parafin o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce – głównie  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  i  $C_{20}$  – jest wynikiem

reakcji hydroodtleniania, natomiast o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce – głównie  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  i  $C_{19}$  – wynikiem dekarboksylacji lub dekarbonylacji, a ich stosunek molowy wskazuje na udział poszczególnych reakcji w procesie konwersji. Dla obu hydrolafinatów uzyskanych z surowca z udziałem oleju z lnianki siewnej udział reakcji dekarboksylacji oszacowano na poziomie około 20%. W przypadku hydrolafinatów uzyskanych przy ciśnieniu 6 MPa stwierdzono, że całkowita zawartość n-parafin jest większa niż dla ciśnienia 3 MPa. Efekt ten może być związany z głębszym uwodornieniem wiązań podwójnych, obecnych w łańcuchach wielonienasyconych kwasów tłuszczowych.

Potwierdzeniem tego przypuszczenia są wyniki analiz chromatograficznych, wykonane w celu oznaczenia zawartości n-parafin w uzyskanych hydrolafinatach. Pomędzy wyraźnymi dużymi pikami n-parafin – głównie  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{19}$  i  $C_{20}$  – obserwuje się mniejsze piki, o malejącej (wraz ze wzrostem ciśnienia wodoru podczas prowadzenia procesu hydrolafinacji) intensywności. Można je przypisać parafinom o łańcuchach rozgałęzionych (formy *izo-*), jak również alkenom – za czym przemawia zanik niektórych pików w przypadku oznaczania zawartości n-parafin dla hydrolafinatów uzyskanych przy wyższym ciśnieniu, w odniesieniu do hydrolafinatów uzyskanych przy ciśnieniu niższym.

Tego efektu nie obserwuje się dla surowca z udziałem oleju rzepakowego; najprawdopodobniej z tego względu, iż jest on olejem znacznie mniej „nienasyconym” niż olej z lnianki siewnej. Całkowita zawartość n-parafin w hydrolafinatach uzyskanych z surowca zawierającego olej rzepakowy dla różnych warunków procesowych jest analogiczna.

Oznaczone temperatury mętnienia uzyskanych hydrolafinatów z surowców z udziałem 20% ( $V/V$ ) oleju z lnianki siewnej są wyższe o około 1°C od temperatur mętnienia hydrolafinatów uzyskiwanych z surowców z udziałem 20% ( $V/V$ ) oleju rzepakowego, w analogicznych warunkach procesowych, z udziałem tego samego składnika węglowodorowego (nafta) [3]. Nie potwierdzono zatem istotnego pogorszenia właściwości niskotemperaturowych hydrolafinatów uzyskanych z oleju z lnianki siewnej, w stosunku do hydrolafinatów uzyskanych w tych samych warunkach i z zastosowaniem tej samej frakcji naftowej zawierającej olej rzepakowy. Stwierdzono, że temperatury mętnienia hydrolafinatów przy ciśnieniu niższym (3 MPa) są niższe od temperatur mętnienia uzyskanych przy ciśnieniu wyższym (6 MPa), przy niezmiennych pozostałych parametrach procesowych, jednak różnice te nie przekraczają 1,4°C.

## Podsumowanie

Atrakcyjność lnianki siewnej, w porównaniu do rzepaku, jest związana z jej odpornością na niekorzystne warunki glebowe i klimatyczne. W efekcie, stwarza to możliwość wykorzystania do jej uprawy gleb niskiej klasy, nieprzydatnych do innych upraw, a więc daje szansę pozyskiwania oleju roślinnego przydatnego do produkcji biopaliw bez uszczuplania produkcji żywności. Ponadto, daje też realną szansę na rozwój obszarów rolniczych dysponujących glebami niskiej jakości.

Przeprowadzone badania wykazały, że olej z lnianki siewnej stanowi pełnowartościowy surowiec do otrzymania węglowodorowych biokomponentów paliwowych II generacji w procesie katalitycznej hydrokonwersji. Cechuje się on unikalnym – w odniesieniu do innych znanych olejów naturalnych – składem kwasów tłuszczowych w triglicerydach. Przeważają w nim cięższe ( $C_{18+}$ ) kwasy nienasycone o wielu wiązaniach podwójnych.

W procesie katalitycznej hydrokonwersji oleju z lnianki siewnej obserwuje się dwa główne kierunki reakcji: hydroodtlenianie i dekarboksylację i/lub dekarbonylację triglicerydów.

W badanych warunkach procesu, dla omawianego surowca udział reakcji hydroodtleniania przeważa nad reakcjami dekarboksylacji, natomiast przy ciśnieniu 6 MPa całkowita zawartość n-parafin w hydorafinacie wzrasta o około 3% w stosunku do zawartości n-parafin w hydorafinacie uzyskanym przy ciśnieniu 3 MPa – na skutek pełniejszego uwodornienia wiązań podwójnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych.

Temperatury mętnienia hydorafinatów przy ciśnieniu niższym (3 MPa) są niższe od temperatur mętnienia uzyskanych przy ciśnieniu wyższym (6 MPa), przy niezmiennych pozostałych parametrach procesowych, jednak różnice te nie przekraczają  $1,4^{\circ}\text{C}$ .

Ze względu na specyficzny skład oleju z lnianki siewnej – a w szczególności na wysoką zawartość kwasów tłuszczowych, posiadających kilka wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym – można się spodziewać, że przeróbka tego oleju do biokomponentów II generacji drogą hydrokonwersji wymagać będzie więcej wodoru niż w przypadku m.in. oleju rzepakowego, sojowego lub palmowego. Obliczona na podstawie składu kwasów tłuszczowych występujących w triglicerydach przeciętna, średnia liczba wiązań podwójnych przypadająca na jedną wzorcową cząsteczkę triglicerydu w oleju rzepakowym wynosi około 4,08, podczas gdy dla oleju z lnianki siewnej wartość ta wynosi około 5,2 [3], a zatem zużycie wodoru podczas hydrokonwersji oleju z lnianki siewnej może teoretycznie wzrosnąć o około 20%. Ponieważ wzrost temperatury podczas hydrokonwersji surowców typu nafty, zawierających oleje roślinne, związany jest w głównej mierze z reakcjami uwodornienia wiązań podwójnych w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych w triglicerydach [8], wysoka zawartość kwasów nienasyconych w oleju z lnianki może sprzyjać powstawaniu wyższych temperatur w reaktorze podczas hydrokonwersji, niż w przypadku przeróbki surowców zawierających np. olej rzepakowy, sojowy lub palmowy.

Artykuł nadesłano do Redakcji 26.03.2010 r. Przyjęto do druku 23.06.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Dyrektywa Europejska 2003/30/EC.
- [2] Marchut A., Jęczmionek Ł.: *Określenie możliwości produkcji komponentu oleju napędowego z udziałem oleju rzepakowego*, Dok. ITN Nr 4209/2006.
- [3] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: *Investigation of rapeseed oil and middle distillate blends in HDO process – ITN experiences*. Perspectives of II Generation Engine Biofuels in Poland. 1<sup>st</sup> International Conference – POLBIOF 2007, 24–25 October, 2007, Cracow.
- [4] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: *Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów*. Nafta-Gaz, Tom LXV, 1/2009, s. 29–36.
- [5] Jęczmionek Ł.: *Biopaliwa II generacji. Wodorowe procesy rafineryjne w zastosowaniu do produkcji węglowodorowych paliw z olejów tłuszczowych*. Dok. INiG. DK-5100-76/09.
- [6] Jęczmionek Ł.: *Konwersja olejów naturalnych do komponentów paliwowych. Wyznaczenie entalpii tworzenia triglicerydów kwasów tłuszczowych olejów naturalnych*. Dok. INiG 1529/TP, DK-5121-52/08.
- [7] Jęczmionek Ł.: *Badanie mechanizmu procesu hydroodtleniania olejów pochodzenia roślinnego*. Dok. INiG 99/TP, DK-4100-99/08.
- [8] Jęczmionek Ł.: *Gradienty temperaturowe występujące w reaktorze podczas hydrokonwersji olejów naturalnych do komponentów paliwowych*. Dok. INiG. DK-411-230/09.
- [9] Jakkula J., Niemi V., Nikkonen J., Purola V., Mylloja J., Aalto J., Lehtonen J., Alopaeus V.: *Process for producing a hydrocarbon component of biological origin*, Patent US20044230085.
- [10] Rantanen L., Linnaila R.: *NExBTL – Biodiesel fuel of the second generation*, SAE International, 2005-01-3771.
- [11] Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M., Eranen K., Mu-

- rzin D.Y.; *Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivates*, Energy & Fuels 2007, 21, 30–41.
- [12] Costa P.R.: *Petrobras` Role in the Expansion of Biofuels in Brazil*, ERTC 11<sup>th</sup> Annual Meeting, 13–15 November, Paris 2006.
- [13] Kubičková I., Snare M., Eranen K., Maki-Arvela P., Muzin D.Y.: *Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils*, Catalysis Today 106, 197–200, 2005.
- [14] <http://biznes.onet.pl/18567,3184977,1,news-deta>:
- [15] *Oleje Świata*. Oleofarm. [www.oleofarm.com](http://www.oleofarm.com)
- [16] Rutkowski L.: *Klucz do oznaczania roślin użytkowych Polski niżowej*. Warszawa: Wyd. Naukowe PWN, 2006. ISBN 83-01-14342-8.
- [17] Podbielkowski Z.: *Słownik roślin użytkowych*. Warszawa: PWRiL, ISBN 83-09-00256-4, 1989.
- [18] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [19] Artyszak A.: [www.biodiesel.pl/nowe\\_surowce\\_do\\_biopaliw/](http://www.biodiesel.pl/nowe_surowce_do_biopaliw/)



Dr inż. Łukasz JĘCZMIONEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Specjalizuje się w zakresie paliw alternatywnych oraz rafineryjnych procesów katalitycznych. Jest autorem wielu publikacji, prac badawczych i patentów. W latach 2000-2007 pełnił funkcję Redaktora Naczelnego czasopisma Biuletyn ITN. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Zeolitowego.

## ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Zakres działania:

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

**Kierownik:** mgr inż. Jan Lubowicz

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

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

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

**E-mail:** [jan.lubowicz@inig.pl](mailto:jan.lubowicz@inig.pl)

