

Łukasz Jęczmionek

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

## Wpływ wstępnego zeoformowania oleju rzepakowego na właściwości biokomponentów paliwowych I i II generacji

W artykule zaprezentowano problematykę wstępnego zeoformowania olejów roślinnych przeznaczonych do wytwarzania biokomponentów HVO (*hydrotreated vegetable oils*), a także przedstawiono wyniki badań dotyczące wytwarzania z zeoformowanego rzepakowego oleju estrów FAME (*fatty acids methyl esters*).

Słowa kluczowe: zeoforming, oleje roślinne, biokomponenty.

### The effect of initial zeoforming of rapeseed oil on the properties of first and second generation biocomponents

The problem of the initial zeoforming of vegetable oils intended for the production of HVO biocomponents as well as the results of researches concerning production of FAME esters from zeoformed rapeseed oil are presented.

Key words: zeoforming, vegetable oils, biocomponents.

#### Wstęp

Sformułowanie „zeoformowanie olejów naturalnych” lub „zeoformowanie triglicerydów” opiera się na analogii do opracowanego pod koniec ubiegłego wieku procesu zeoformingu lekkich węglowodorów parafinowych w celu otrzymywania wysokooktanowych aromatycznych komponentów benzynowych [1]. Zeoformowanie olejów naturalnych (triglicerydów) przeprowadzane jest przy pomocy takich samych katalizatorów zeolitowych (H-ZSM-5) [1] i w podobnych warunkach procesowych jak w przypadku komponentów benzynowych (ciśnienie, objętościowy przepływ surowca względem katalizatora). Wyjątkiem wśród tych parametrów procesu jest temperatura, która przy zeoformowaniu olejów naturalnych jest znacznie niższa niż dla klasycznego zeoformowania lekkich frakcji parafinowych [1].

Mechanizm obu tych procesów jest odmienny, co wynika z różnego charakteru chemicznego surowców. W procesie zeoformingu niskooktanowych lekkich frakcji parafinowych (klasyczny zeoforming) przemiana zachodzi głównie

w węglowodorach n-parafinowych, podczas gdy izoparafiny pozostają niezmienione (kanały występujące w zeolicie nie są dostępne dla węglowodorów rozgałęzionych ze względów sterycznych). N-parafiny ulegają cyklizacji i aromatyzacji poprzez rekombinację olefin wytworzonych w stadium pośrednim. W ten sposób nawet lekkie parafiny, jak pentan i heksan, mogą tworzyć pierścienie aromatyczne. Zachodzą również reakcje alkilacji. Mechanizm konwersji węglowodorów jest zatem inny niż w przypadku typowego reformingu, który przebiega na katalizatorze zawierającym metale szlachetne na nośniku z centrami kwasowymi, a podstawowymi reakcjami są: odwodornienie naftenów i dehydrocyklizacja parafin [2, 3, 4].

Za pomocą katalizatorów zeoformingowych cięższych frakcji naftowych badano również procesy przeróbki [5, 6]. Znane są przykłady wykorzystania właściwości zeolitu ZSM-5 do modyfikacji istniejących procesów rafineryjnych, w których uzyskuje się węglowodory n-parafinowe. W pracy

A. Martinez i G. Prieto [7] przedstawiono wyniki badań procesu syntezy Fischera-Tropscha z wykorzystaniem dodatkowego złoża zeolitowego, uzyskując frakcje o zwiększonej zawartości izoparafin i związków aromatycznych.

Przeróbka olejów i tłuszczów naturalnych do komponentów paliwowych, kontaktowanie tych substancji z katalizatorami zeolitowymi w celu ich dekompozycji do węglowodorów, względnie półproduktów służących w dalszych etapach do produkcji tych związków – to zagadnienie analizowane od dłuższego czasu. Badania prowadzone w tym kierunku po raz pierwszy zostały opisane przez Oppenheima w roku 1932 [8]. Y. S. Prasad i współpracownicy stosowali ZSM-5 do dekompozycji oleju rzepakowego w celu uzyskania węglowodorów [9]. Badano prowadzone za pomocą różnych katalizatorów krakingowych procesy dekompozycji oleju rzepakowego do węglowodorów [10]. Jako surowce stosowano również inne oleje roślinne, np. olej palmowy [11], a także olej z alg [12]. L. Dandik i in. badali proces dekom-

pozycji olejów odpadowych pochodzenia biologicznego do komponentów węglowodorowych [13]. Dokładny przegląd procesów dekompozycji triglicerydów naturalnych z wykorzystaniem katalizatorów zeolitowych można znaleźć w pracy E. Buzetzkiego i współpracowników [14]. Autorzy stwierdzają, że najczęściej stosowany w procesach tego typu jest H-ZSM-5. Jego właściwości sprzyjają uzyskiwaniu frakcji węglowodorowych zawierających wysokooktanowe związki aromatyczne. Mezooporowate sita molekularne z rodziny MCM działają natomiast w kierunku uzyskiwania węglowodorów o strukturze linearnej. Podobnie jest w przypadku stosowania aktywnego tlenku glinu, a także węgla sodu. Uzyskiwane węglowodory mogą być przydatne jako komponenty oleju napędowego, podczas gdy frakcje aromatyczne (uzyskiwane głównie za pomocą ZSM-5) – jako komponenty benzyn. W badaniach stosowano także zeolity naturalne, jak np. klinoptylolit, fozajyt, heulandyt, analcym, a także węgiel aktywny [15].

### Biokomponenty II generacji uzyskiwane z wykorzystaniem zeoformowanych olejów roślinnych

Zeoformowanie olejów naturalnych jako wstępny etap produkcji biokomponentów paliw II generacji odnosi się do procesu hydrokonwersji triglicerydów [16, 17, 18]. Pierwsze badania dotyczące zeoformingu olejów naturalnych jako wstępnego procesu w stosunku do ich właściwej hydrokonwersji w kierunku biokomponentów parafinowych HVO opublikowano w pracach Ł. Jęczmionka i K. Porzyckiej-Semczuk [1, 19]. Wykazano w nich, że hydrokonwersja olejów wstępnie zeoformowanych, prowadzona w wariacie współwodorniania z frakcją węglowodorową (*co-processing*), prowadzi do uzyskiwania frakcji węglowodorowych cechujących się niższymi temperaturami mętnienia i krzepnięcia niż w przypadku stosowania tych samych olejów roślinnych, lecz niepoddanych zeoformowaniu. Podczas analizy chromatograficznej w produktach hydrokonwersji olejów zeoformowanych stwierdzono zwiększoną zawartość izo-parafin w zakresie retencji parafin  $C_{15}$ – $C_{18}$ , przy czym związków tych nie zaobserwowano (lub zauważono ich obecność w ilościach śladowych) w przypadku stosowania jako surowca olejów niezeoformowanych. Z drugiej strony, w gazach wylotowych z reaktora do zeoformingu triglicery-

dów stwierdzono obecność lekkich węglowodorów: głównie n-butanu (ponad 50%), a także izobutanu, n-pentanu, izopentanu, etanu i propanu [1]. Postawiono hipotezę [1], że w wyniku zeoformingu triglicerydów może dochodzić do skracania łańcuchów kwasów tłuszczowych, jednakże nie odnotowano obniżenia się początkowego punktu destylacji frakcji węglowodorowej uzyskanej z wykorzystaniem oleju zeoformowanego w stosunku do niezeoformowanego, co mogłoby jednoznacznie potwierdzić występowanie reakcji krakingu na znaczącą skalę, tj. powodującą zmianę właściwości uzyskiwanego produktu. Zeoformowane oleje naturalne wykazują wysoką kwasowość, co z kolei może świadczyć o zachodzącej w tym procesie dekompozycji triglicerydów do wolnych kwasów tłuszczowych. W opracowaniach naukowych [1, 19] postawiono również hipotezę, że w procesie zeoformowania triglicerydów mogą powstawać węglowodory, w tym – związki aromatyczne. Hipotezy tej jednak nie udało się zweryfikować w późniejszych badaniach, wykonanych techniką protonowego rezonansu magnetycznego  $^1\text{HNMR}$  [20]. Mechanizm zeoformowania triglicerydów wymaga zatem dalszych badań.

### Biokomponenty I generacji uzyskiwane z wykorzystaniem zeoformowanych olejów roślinnych

Prowadzono również badania dotyczące uzyskiwania FAME z oleju roślinnego wstępnie zeoformowanego. Jako surowiec stosowano rafinowany olej rzepakowy produkcji ZPT Kruszwica, zeoformowany w temperaturze  $320^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem 1,7 MPa,  $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$ . Dla porównania

wykonano również badania z użyciem oleju niezeoformowanego.

Proces transestryfikacji olejów prowadzono w cylindrze szklanym o pojemności 2000 ml. Do 500 g badanego surowca (olej rzepakowy świeży lub zeoformowany) do-

dawano alkohol metylowy (cz.) w ilości 20% (*m/m*), co stanowiło 100-procentowy nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej. Stosowano katalizator alkaliczny KOH w ilości 0,8% (*m/m*), temperatura wynosiła 55°C, czas 3 h. Z uzyskanych próbek FAME usuwano wolny glicerol przez odmywanie wodą, a następnie nadmiar metanolu i resztki wilgoci odparowywano pod próżnią (na wyparce obrotowej).

Dla otrzymanych próbek FAME wykonano badania w zakresie parametrów podanych w tablicy 1.

Stwierdzono, że w wyniku zeoformingu naturalnego oleju rzepakowego wzrastają zawartości procentowe kwasów tłuszczowych takich jak: stearynowy, palmitynowy i linolowy. Natomiast ilość kwasów oleinowego i linolenowego wyraźnie się zmniejsza. Wzrasta również udział tzw. niezidentyfikowanych kwasów tłuszczowych. Zawartości pozostałych kwasów tłuszczowych zmieniają się w niewielkim stopniu, praktycznie mieszczą się one w zakresie powtarzalności metody pomiarowej ( $\pm 0,4\%$ ), z zachowaniem proporcji wyjściowych. Jednoznacznym wskaźnikiem zachodzących w procesie zeoformingu reakcji dekompozycji molekuł zawartych w oleju odpadowym było powstawanie związków odmiennych od glicerydów i kwasów tłuszczowych. O ile w przypadku naturalnego oleju odpadowego składniki nieulegające transestryfikacji do estrów metylowych kwasów tłuszczowych były obecne w ilościach śladowych, to w przypadku olejów zeoformowanych ich zawartość wzrosła do około 9%. Wynik taki uzyskano, stosując metodykę podaną w normach PN-EN ISO 5509 i PN-EN ISO 5508. Należy tu jednak zaznaczyć, że nie udało się określić w sposób jednoznaczny charakteru związków nieulegających estryfikacji. Otrzymane wyniki badań próbek FAME podano w tablicy 2.

Tablica 1. Zastosowane metody badań

Oznaczany parametr/rodzaj badania	Metoda badania
Gęstość	PN-EN ISO 12185
Zawartość siarki	PN-EN ISO 20884
Temperatura mętnienia	PN-EN ISO 3015
Temperatura płynięcia	PN-EN ISO 3015
Liczba kwasowa	PN-EN 14104:2004
Kwasy tłuszczowe występujące w glicerydach oleju rzepakowego (oznaczenie poprzez estryfikację)	PN-EN ISO 5509 PN-EN ISO 5508
Zawartość estrów	EN 14103
Zawartość estru kwasu linolenowego	EN 14103
Zawartość wolnego glicerolu	EN 14105
Zawartość mono-, di- i triglicerydów	EN 14105
Zawartość całkowitego glicerolu	EN 14105
Zawartość wody	EN ISO 12937

Tablica 2. Właściwości FAME uzyskanych z oleju rzepakowego świeżego oraz zeoformowanego w temperaturze 320°C

Oznaczana cecha, jednostka	FAME z oleju świeżego	FAME z oleju zeoformowanego w 320°C
Gęstość w temperaturze 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	886,8 ± 0,4	885,9 ± 0,4
Zawartość wody [mg/kg]	770 ± 140	> 1000 (~2700)
Zawartość siarki [mg/kg]	< 10	< 10
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,06 ± 0,04	0,02 ± 0,04
Zawartość wolnego glicerolu [% ( <i>m/m</i> )]	0,036 ± 0,009	0,025 ± 0,008
Zawartość monoglicerydów [% ( <i>m/m</i> )]	0,82 ± 0,218	0,52 ± 0,116
Zawartość diglicerydów [% ( <i>m/m</i> )]	0,44 ± 0,1	0,39 ± 0,1
Zawartość triglicerydów [% ( <i>m/m</i> )]	0,25 ± 0,051	0,21 ± 0,051
Całkowity glicerol [% ( <i>m/m</i> )]	0,26 ± 0,097	0,29 ± 0,098
Zawartość estrów kwasu linolenowego [% ( <i>m/m</i> )]	0,9 ± 0,2	0,2 ± 0,1
Zawartość estrów [% ( <i>m/m</i> )]	97,5 ± 2,2	95,4 ± 2,2
Temperatura mętnienia [°C]	-3,9	5,0
Temperatura płynięcia [°C]	-13,0	-8,0

### Dyskusja uzyskanych wyników

Właściwości FAME uzyskanych z oleju rzepakowego świeżego i zeoformowanego są porównywalne w aspekcie takich parametrów jak: gęstość, zawartość mono-, di- oraz triglicerydów oraz całkowitego glicerolu. Na tej podstawie można stwierdzić, że w wyniku prowadzenia reakcji transestryfikacji olejów osiągnięto bardzo zbliżony stopień przereagowania substratów.

W przypadku FAME uzyskanych z oleju zeoformowanego stwierdzono znacznie wyższą zawartość wody niż przy FAME otrzymanych z oleju świeżego. Odnotowano wyższą liczbę kwasową FAME pozyskanych z oleju świeżego niż z oleju zeoformowanego. W aspekcie zawartości estrów: w przypadku FAME otrzymanych z oleju zeoformowanego zarejestrowano

ich obecność na poziomie niższym niż przy FAME z oleju świeżego. Wyraźnie zróżnicowane były parametry niskotemperaturowe obu próbek FAME; FAME uzyskane z oleju zeoformowanego cechowały się wyższymi temperaturami płynięcia i mętnienia niż FAME z oleju świeżego.

Odnosząc otrzymane wyniki oznaczeń do normy EN 14214 dla FAME (tablica 3), należy stwierdzić, że jedynie parametry takie jak: gęstość, zawartości siarki, estrów kwasu linolenowego oraz estrów dla próbki FAME uzyskanych z oleju świeżego, były zgodne z wymaganiami tej normy. Natomiast po uwzględnieniu niepewności pomiaru, zgodność taką zauważono również dla zawartości glicerolu całkowitego, triglicerydów, a także wolnego glicerolu – dla estrów otrzymanych z oleju zeoformowanego.

Zawartość zanieczyszczeń w uzyskanych próbkach FAME była podobna. Transestryfikacja oleju zeoformowanego z udziałem KOH jako katalizatora przebiegała z gor-

szą wydajnością niż w przypadku użycia oleju świeżego. Rozwarstwienie mieszaniny poreakcyjnej wskazywało, że wydajność FAME jest mniejsza przy zastosowaniu oleju świeżego. Na dnie cylindra pozostawał brunatny osad, który był przypuszczalnie wynikiem reakcji tworzenia się mydeł. Olej zeoformowany wykazywał wyższą kwasowość niż oleje świeże [20] i – najprawdopodobniej – zawierał wolne kwasy tłuszczowe, jak również zwiększoną ilość diglicerydów i monoglicerydów w stosunku do oleju świeżego niepoddanego zeoformowaniu [20]. Należy również pamiętać, że olej zeoformowany zawierał kilka procent związków nieulegających transestryfikacji, które powstały prawdopodobnie w reakcjach dekompozycji i odtlenienia grup funkcyjnych glicerydów i kwasów tłuszczowych. Na podstawie analizy składu kwasów tłuszczowych poprzez estryfikację (PN-EN ISO 5508 i PN-EN ISO 5509) stwierdzono, że związki te przechodzą do FAME. Ich wpływ na właściwości FAME wydaje się być problematyczny.

Obecność mono-, di- i triglicerydów, jak również wolnego i całkowitego glicerolu dla obu próbek FAME była porównywalna, natomiast parametry: zawartość wody, temperatura krzepnięcia i mętnienia oraz zawartość estrów kwasu linolenowego – wykazywały znaczne różnice. Wpływ zawartości nieoznaczonych związków na poszczególne parametry mógł być więc jedynie hipotetyczny. Być może związki nieoznaczone wykazują charakter hydrofilowy. Wysoka zawartość wody mogła mieć z kolei bezpośredni wpływ na właściwości niskotemperaturowe FAME. Natomiast niska zawartość estrów kwasu linolenowego wydaje się potwierdzać hipotezę, że nienasycone kwasy tłuszczowe łatwiej ulegały reakcjom zeoformingu niż nasycone [20].

Tablica 3. Wymagania normy EN 14214 w zakresie badanych parametrów

Właściwość, jednostka	Zakres	
	minimum	maksimum
Gęstość w temperaturze 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	860	900
Zawartość wody [mg/kg]	-	500
Zawartość siarki [mg/kg]	-	10
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	-	0,50
Zawartość wolnego glicerolu [% (m/m)]	-	0,02
Zawartość monoglicerydów [% (m/m)]	-	0,80
Zawartość diglicerydów [% (m/m)]	-	0,20
Zawartość triglicerydów [% (m/m)]	-	0,20
Całkowity glicerol [% (m/m)]	-	0,25
Zawartość estrów kwasu linolenowego [% (m/m)]	-	12,0
Zawartość estrów [% (m/m)]	96,5	-

### Podsumowanie i wnioski

Stosowanie wstępnego zeoformowania olejów roślinnych przeznaczonych do produkcji FAME należy ocenić negatywnie. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, trzeba stwierdzić, że działanie takie prowadzi do pogorszenia właściwości FAME, a także – zmniejszenia wydajności reakcji transestryfikacji.

Zeoformowanie wstępne olejów roślinnych przeznaczonych do wytwarzania biokomponentów II generacji HVO uznano

za obiecujące rozwiązanie technologiczne poprawiające ich właściwości niskotemperaturowe. Opracowane rozwiązanie stało się podstawą zgłoszenia patentowego P.396590. Jego oryginalność doceniono na międzynarodowych konkursach innowacji w latach 2012–2013, czego wyrazem były uzyskane wyróżnienia. Zostało ono również nagrodzone w roku 2013 Dyplomem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 2, s. 110–114

Publikacja powstała na podstawie prac statutowych INiG, realizowanych w latach 2011–2013 na zlecenie MNiSW:

- *Współwodornianie olejów tłuszczowych z udziałem katalizatora zeolitowego*, nr zlec. DK-4100-59/11,



- *Współwodornienie odpadowych olejów tłuszczowych wstępnie modyfikowanych za pomocą katalizatora zeolitowego*, nr zlec. DK-4100-82/12,
- *Wpływ wstępnego zeoformowania oleju roślinnego na właściwości FAME*, nr zlec. DK-4100-39/13.

## Literatura

- [1] Jeczmiónek L., 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, pp. 17–23.
- [2] Urbanczyk S. i in.: *Rozeznanie nowego procesu wytwarzania komponentów benzynowych i ocena możliwości jego udoskonalenia*. Dokumentacja wewn. ITN 1997, nr 3042.
- [3] Stepanov V. G., Ione K. G., Snytnikova G. P.: *Catalysts in petroleum refining and petrochemical industries*. Elsevier. Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo 1996, pp. 477–482.
- [4] Kornblit L. et al.: *The Application of Laboratory Tests to Investigation of Industrial Catalysts used in Zeoforming Process*. Proceedings of IV International Conference: Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection, Kudowa-Zdroj, September 18–21, 2002.
- [5] Jeczmiónek L., Lubowicz J., Kaczmarczyk A.: *The zeoforming process of the naphtha fraction from Fischer-Tropsch synthesis*. XV Zeolite Forum, Kocierz, 16–21 June 2008, pp. 213–220.
- [6] Jeczmiónek L., Lubowicz J.: *Gasoline components via zeoforming of the naphtha fraction from Fischer-Tropsch synthesis*. Polish Journal of Environmental Studies 2009, vol. 18, no. 1B, pp. 56–61.
- [7] Martinez A., Prieto G.: *The potential use of micro and mesoporous molecular sieves in the production of liquid fuels from syngas*. XV Zeolite Forum, Kocierz, 16–21 June 2008, pp. 13–30.
- [8] Patent US 1,960,951.
- [9] Prasad Y. S. et al.: *Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical feedstocks*. Can. J. Chem. Eng. 1986, 64, pp. 278–284, 285–292.
- [10] Katikaneni S. P. R., Adjaye J. D., Bakhshi N. N.: *Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals over various cracking catalysts*. Can. J. Chem. Eng. 1995, 73, pp. 484–497.
- [11] Sang O. Y. et al.: *Biofuel production from catalytic cracking of palm oil*. Energy Sources 2003, 25, pp. 859–869.
- [12] Milne T. A., Evans R. J., Nagle N.: *Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shape-selective zeolites*. Biomass 1990, 21, pp. 219–232.
- [13] Dandik L., Aksoy H. A., Erdem-Senatalar A.: *Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor*. Energy and Fuels 1998, 12, pp. 1148–1152.
- [14] Buzetzi E., Svanova K., Cvengros J.: *Zeolite catalysts in cracking of natural triacylglycerols*. 44<sup>th</sup> International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21–22.2009.
- [15] Camara H. et al.: *Hydrogen-Free Generation of Oxygen-Free Fuels from Bio-Based Oils and Fats*. 8<sup>th</sup> International Colloquium Fuels Conventional and Future Energy for Automobiles, Esslingen, Niemcy, 19–20 January 2011, TAE Proceedings 2011, p. 163.
- [16] Jeczmiónek L., Lubowicz J.: *Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 29–36.
- [17] Jeczmiónek L.: *Oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce jako surowce do uzyskiwania biokomponentów paliwowych II generacji*. Nafta-Gaz 2010, nr 7, s. 613–620.
- [18] Jeczmiónek L.: *Odpadowe oleje roślinne jako surowiec do otrzymywania biokomponentów II generacji*. Nafta-Gaz 2010, nr 10, s. 742–748.
- [19] Jeczmiónek L.: *Zeoforming triglicerydów jako sposób poprawy niskotemperaturowych właściwości biokomponentów II generacji*. Przemysł Chemiczny 2012, vol. 91, nr 1, s. 115–120.
- [20] Jeczmiónek L.: *Zagadnienia hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów naturalnych do biokomponentów HVO*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie 2012, nr 185, s. 1–308.



Dr inż. Łukasz JECZMIÓNEK  
 Adiunkt w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: lukasz.jeczmionek@inig.pl