

## VLASTNOSTI MOTOROVÉ NAFTY PŘIPRAVENÉ HYDRORAFINACÍ STŘEDNÍCH DESTILÁTŮ A ŘEPKOVÉHO OLEJE

Josef Tomášek<sup>1</sup>, Josef Blažek<sup>1</sup>, Jacopo Trudu<sup>2</sup>, Pavel Šimáček<sup>1</sup>

<sup>1</sup>VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: Josef.Tomasek@vscht.cz

<sup>2</sup>University of Cagliari, Faculty of engineering, Via marengo 2, 09123 Cagliari, Italy

*V laboratorním průtočném reaktoru byla při teplotě 360 °C, za tlaku 4 MPa, hmotnostní rychlosti suroviny na katalyzátoru (WHSV) cca 1 h<sup>-1</sup> a poměru vodík/surovina cca 240 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> hydrogenačně rafinována směs atmosférického plynového oleje (APO) a lehkého cyklového oleje (LCO), která se používá jako surovina při výrobě motorové nafty. Při stejných reakčních podmínkách pak byla hydrorafinována výše uvedená směsná surovina obsahující 5 % hm. až 20 % hm. řepkového oleje. Získané produkty byly hodnoceny s využitím plynové chromatografie a standardních zkušebních metod určených pro stanovení vlastností motorové nafty. Bylo zjištěno, že řepkový olej obsažený ve směsném nástřiku byl zcela konvertován na uhlovodíky. V článku jsou podrobně diskutovány složení a fyzikálně-chemické vlastnosti připravených produktů zejména s ohledem na jeho použití jako komponenty motorové nafty.*

*Klíčová slova: hydrorafinace; řepkový olej; atmosférický plynový olej; motorová nafta; vlastnosti; alkany; obsah síry*

Došlo 20. 2. 2014, přijato 14. 3. 2014

### 1. Úvod

Katalytická hydrogenace rostlinných olejů, při které dochází k jejich přeměně převážně na alkany, propan, vodu a oxidy uhlíku, je výbornou alternativou k výrobě bionafty. V důsledku hydrodeoxygenace triacylglyceridů, které tvoří převážnou část rostlinných olejů, vznikají alkany se sudým počtem atomů uhlíku v molekule. Hydrodekarboxylací a hydrodekarboxylací triacylglyceridů pak vznikají alkany s lichým počtem atomů uhlíku v molekule [1,2].

Katalytickou hydrogenací lze zpracovávat i živočišné tuky nebo dokonce upotřeбенé fritovací oleje [3]. V závislosti na zpracovávané surovině a použitých reakčních podmínkách je získaný kapalný produkt tvořen hlavně alkany s 15 až 20 atomy uhlíku v molekule. Tento produkt se často označuje jako uhlovodíková bionafta, syntetická bionafta nebo zelená nafta [4,5].

Klasická bionafta, která je obvykle tvořena metylestery vyšších mastných kyselin, se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů nebo živočišných tuků metanolem. Nevýhodou bionafty, ve srovnání s minerální motorovou naftou, je zejména její horší oxidační stabilita, která je způsobena přítomností dvojných vazeb v uhlovodíkových řetězcích molekul metylesterů. Bionafta je agresivní vůči některým elastomerním konstrukčním materiálům, existuje riziko její hydrolyzy doprovázené tvorbou kyselých produktů, a má větší sklon k průniku do motorového oleje [6].

Syntetická bionafta je na rozdíl od klasické bionafty velmi stabilní, díky svému složení má vysoké cetanové číslo. Nevýhodou syntetické bionafty mohou být horší nízkoteplotní vlastnosti, které však lze výrazně zlepšit katalytickou hydroizomerací [7]. Syntetická bionafta je neomezeně mísitelná s minerální motorovou naftou a její množství v motorové naftě není, na rozdíl od bionafty, legislativně omezeno.

Konverze rostlinných olejů i živočišných tuků na syntetickou bionaftu se provádí katalytickou hydrogenací při teplotách nejčastěji (300 - 370) °C, v tlakovém intervalu (2 - 10) MPa, na různých bifunkčních katalyzátorech (NiMo, CoMo, Pt, Pd nanášené na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, různých zeolitech a jiných nosičích) [2,8,9].

Výroba syntetické bionafty se může uskutečnit buď v nově vybudovaných jednotkách hydrogenace rostlinných a živočišných olejů, nebo společnou hydrorafinací těchto olejů s ropnými středními destiláty používanými při výrobě motorové nafty. Výhodou samostatného zpracování rostlinných olejů je možnost optimalizace reakčních podmínek pouze s ohledem na složení této specifické suroviny. Nevýhodou tohoto zpracování je nutnost výstavby nových velkokapacitních hydrogenačních jednotek, jakož i nutnost výstavby jednotek výroby vodíku. Vyrobena syntetická bionafta se pak často dopravuje do jiných rafinérií ke zlepšení vlastností běžné motorové nafty, nebo k výrobě prémiových druhů motorové nafty.

Při společném zpracování rostlinných olejů a středních ropných destilátů je často možné jen zvýšit výrobní kapacitu stávajících jednotek hydrorafinace a jednotky výroby vodíku, a upravit zpracování vznikajících plyných produktů. Produkty konverze rostlinných olejů jsou přirozenou součástí běžné motorové nafty, kde zároveň zajišťují legislativně požadovaný obsah biosložky.

Rafinérie, která chce na stávajících jednotkách hydrorafinace zpracovávat střední destiláty s přidávkou rostlinných olejů na motorovou naftu, musí vzít v úvahu, že rostlinné oleje obsahují více heteroatomů (zejména kyslíku), než střední ropné frakce. Z tohoto důvodu je hydrorafinace směsné suroviny více exotermní, což způsobí nárůst teploty v adiabatickém reaktoru, který se na jednotkách hydrorafinace používá. Konverze rostlin-

ného oleje obsaženého ve směsné surovině zvýší spotřebu vodíku a v reakčních produktech se objeví větší množství propanu, metanu, vody, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Plynné složky se poté musí z cirkulačního plynu odstraňovat [4].

Dalším problémem může být konkurenční adsorpce vody, CO a CO<sub>2</sub> na aktivní centra katalyzátoru, která může snížit adsorpci, a tudíž i konverzi siřných a dusíkatých sloučenin obsažených v ropném destilátu [4]. Bylo zjištěno, že hydrodesulfurační (HDS) i hydrodenitrogenační (HDN) aktivita CoMo katalyzátoru byla při koncentraci řepkového oleje v surovině do 15 % výrazně snížena, zatímco HDS a HDN aktivita NiMo katalyzátoru ovlivněna prakticky nebyla [4]. Větší množství (nad 15 %) rostlinného oleje ve směsné surovině pak snižovalo i HDS aktivitu NiMo katalyzátoru [10].

## 2. Experimentální část

Suroviny byly rafinovány v průtočné aparatuře se souprůdným uspořádáním toku suroviny a vodíku. Reaktor byl naplněn 11 cm<sup>3</sup> (9,8 g) komerčního Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> katalyzátoru, který je určen pro hydrorafinace středních destilátů. Zrnění katalyzátoru bylo upraveno na 0,25 - 0,40 mm a katalyzátor byl smíchán s inertním materiálem (SiC zrnění 0,25 – 0,30 mm) v poměru 1:1 objemově. Katalyzátor byl aktivován postupem doporučeným jeho výrobcem. K síření byl použit atmosférický plynový olej obsahující 1,16 % hm. síry. Podrobný popis reaktoru je uveden v předchozí práci [11].

Suroviny byly rafinovány při tlaku 4 MPa, poměru vodíku k surovině cca 240 m<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>, teplotě 360 °C. Násthík suroviny byl 9,8 g h<sup>-1</sup> (WHSV 1 h<sup>-1</sup>). Podrobný popis aparatury a postup hydrorafinace jsou uvedeny v předchozí práci [11].

Kapalné produkty hydrorafinace byly stabilizovány oddestilováním produktů vroucích do 150 °C. Rektifikace byla provedena na aparatuře Fischer HMS 500 při tlaku 5,0 kPa s refluxním poměrem 1.

Hustota byla stanovena podle ČSN EN ISO 12185 pomocí oscilačního hustoměru Anton Paar DMA 48, kinematická viskozita podle ASTM D7042 na přístroji STABINGER SVM 3000. Filtrovatelnost (CFPP) byla měřena podle EN 116 na přístroji Normalab NL 901. Obsahy síry a dusíku byly stanoveny dle ASTM D5453, resp. D4629 na přístroji Mitsubishi TOX-100. Obsah polyaromátů byl stanoven pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) podle ČSN EN 12916 na chromatografické sestavě Shimadzu. Skupinové složení surovin bylo stanoveno preparativní kapalinovou adsorpční chromatografií [12]. Obsah vody byl určen dle ČSN EN ISO 12937 na coulometru WTK firmy Diram, s. r. o. Destilační zkouška byla provedena podle ČSN EN ISO 3405.

Simulovaná destilace byla provedena podle ASTM D2887 na plynovém chromatografu TRACE GC. Pro přepočítání retenčních časů na body varu byla použita kalibrační křivka, která byla získána simulovanou destilací standardní směsi n-alkanů se známými body varu.

Signály detektoru byly korigovány na slepý pokus. Parametry simulované destilace jsou uvedeny v předchozí práci [13]. Cetanový index (CI) byl vypočten podle EN ISO 4264. Při výpočtu cetanového indexu byla použita data ze simulované destilace, která byla přepočtena na hodnoty ekvivalentní ISO 3405. K přepočtu byl použit postup uvedený v ASTM D2887.

Obsah n-alkanů byl stanoven pomocí plynové chromatografie na koloně HP-ULTRA 1 [13]. K výpočtu obsahu jednotlivých n-alkanů byla použita kalibrační křivka získaná analýzou rafinovaného produktu o známém přídatku C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> n-alkanů.

## 3. Výsledky a diskuse

Základní surovinou pro hydrogenační rafinaci byla směs obsahující 90 % hm. atmosférického plynového oleje (AGO) a 10 % hm. lehkého cyklového oleje (LCO) z jednotky fluidního katalytického krakování (FCC). Tato směs je dále označována S0. Vlastnosti všech surovin jsou uvedeny v tabulce 1. Při dané kvalitě AGO a LCO je 10 % hm. LCO v surovině maximálním obsahem, při větším obsahu by produkt hydrorafinace měl větší hustotu, než připouští EN 590 pro motorovou naftu.

**Tab. 1** Vlastnosti surovin

Surovina	LCO	AGO	S0
Obsah síry [% hm.]	0,73	0,23	0,28
Obsah dusíku [mg·kg <sup>-1</sup> ]	639	123	175
Obsah polyaromátů <sup>a</sup> [% hm.]	74	7,4	14,1
Hustota při 15 °C [g·cm <sup>-3</sup> ]	0,968	0,834	0,852
Viskozita při 40 °C [mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	2,60	3,66	3,60
Cetanový index	17	57	53
95 % obj. předestiluje při [°C]	308	352	351

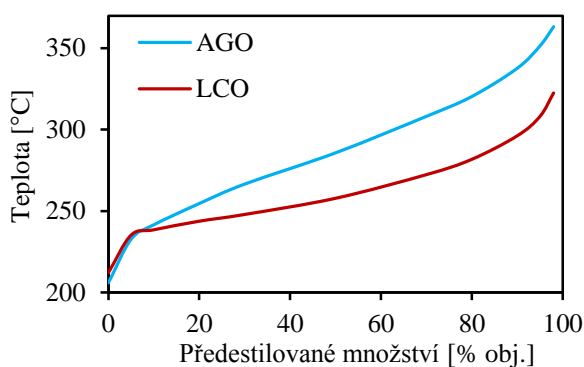
<sup>a</sup> dvou a více jaderné aromáty dle ČSN EN 12916

AGO měl nižší hustotu a obsah síry a vyšší viskozitu než LCO (tabulka 1). Velká hustota a nízký cetanový index LCO jsou způsobeny zejména velkým obsahem aromátů v LCO (tabulka 2). AGO měl naopak velký obsah nasycených uhlovodíků, a v důsledku toho velmi dobrý cetanový index. Destilační křivka LCO byla v rozmezí 212 - 323 °C (obrázek 1). AGO obsahoval sloučeniny s vyšším bodem varu, jeho konec destilace byl při teplotě 363 °C.

**Tab. 2** Skupinové složení surovin [% hm.]

Surovina	LCO	AGO	S0
Nasycené uhlovodíky	14,5	81,8	75,1
Monoaromáty	7,8	10,3	10,0
Diaromáty	68,2	5,3	11,6
Polyaromáty <sup>b</sup>	5,2	2,0	2,3
Polární sloučeniny	4,3	0,6	1,0

<sup>b</sup> tři a více jaderné aromáty



Obr. 1 Destilační křivky AGO a LCO

Hydrorafinaci byla podrobena jednak samotná surovina S0, jednak surovina S0 s přidavkem 5 % hm. až 20 % hm. rafinovaného řepkového oleje (ŘO), který byl zakoupen v běžné prodejně potravin. Relativní zastoupení acylů v tomto oleji je uvedeno v tabulce 3. Acylů C<sub>18</sub> tvořily více než 91 % hm. acylů přítomných v ŘO. ŘO obsahoval 4 mg·kg<sup>-1</sup> síry a 8 mg·kg<sup>-1</sup> dusíku.

Tab. 3 Relativní zastoupení acylů v ŘO

Acyl*	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0
Obsah [% hm.]	0,1	5,5	0,4	2,0
Acyl	C18:1	C18:2	C18:3	C20+
Obsah [% hm.]	60,0	20,3	8,8	3,0

\*Číslo u C udává počet atomů uhlíku a druhé číslo počet dvojných vazeb v acylu. C20+ značí acylly s 20 a více atomy uhlíku v molekule.

Podmínky hydrorafinace byly zvoleny tak, aby hydrorafinací suroviny obsahující 5 % hm. ŘO byl získán produkt obsahující 8 - 10 mg·kg<sup>-1</sup> síry, a splňoval tak požadavky EN 590 pro motorovou naftu. Další suroviny pak byly rafinovány za stejných reakčních podmínek. Kapalné produkty hydrorafinace byly stabilizovány oddestilováním produktů vroucích do 150 °C.

Obsah ŘO v surovinách, označení a výtěžek produktů jejich hydrorafinace jsou uvedeny v tabulce 4. Z uvedených údajů je zřejmé, že s rostoucím množstvím ŘO v surovině mírně klesal výtěžek kapalných produktů

hydrorafinace, protože při hydrorafinaci ŘO vzniká jako vedlejší produkt propan a oxidy uhlíku. Vysoký výtěžek kapalných produktů hydrorafinace svědčí o tom, že nedocházelo k významnějšímu štěpení uhlovodíků.

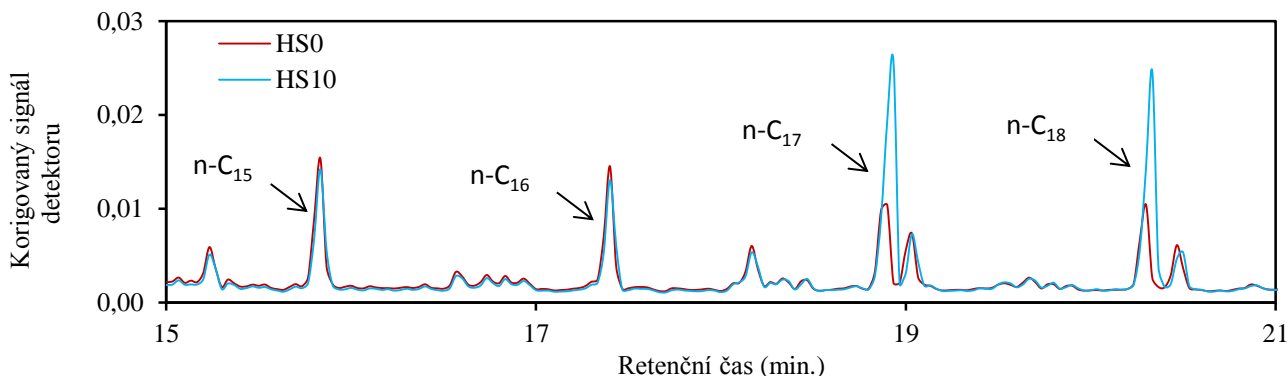
Tab. 4 Obsah ŘO v surovinách, označení a výtěžek produktů jejich hydrorafinace

Označení suroviny	Obsah ŘO v surovině [% hm.]	Označení produktu	Výtěžek produktu [% hm.]
S0	0	HS0	96,8
S5	5	HS5	95,8
S10	10	HS10	94,5
S15	15	HS15	94,6
S20	20	HS20	93,8

Simulovanou destilací stabilizovaných produktů hydrorafinace bylo zjištěno, že ŘO obsažený v surovinách byl zcela konvertován na uhlovodíky. Při konverzi rostlinných olejů se acylly v triglyceridech přeměňují na alkyly se stejným počtem atomů uhlíku v molekule v důsledku hydrodeoxygenace, nebo v důsledku hydrodekarboxylace a hydrodekarboxylace na alkyly mající o jeden atom uhlíku v molekule méně.

Způsob konverze ŘO na uhlovodíky je významný zejména s ohledem na spotřebu vodíku a na inhibici katalyzátoru reakčními produkty [4]. Na nasycení dvojných vazeb obsažených v jednom molu ŘO (tab. 3) se spotřebují cca 4 moly vodíku. Jestliže se poté ŘO přeměňuje na uhlovodíky prostřednictvím hydrodekarboxylace, spotřebují se další 3 moly vodíku (celkem 7 molů), a na katalyzátor bude působit oxid uhličitý. Pokud se při přeměně ŘO uplatňuje hydrodekarboxylace, spotřebuje se na ni 6 molů vodíku (celkem 10 molů), a na katalyzátor bude působit oxid uhelnatý. Na hydrodeoxygenaci jednoho molu ŘO se spotřebuje 12 molů vodíku (celkem 16 molů) a na katalyzátor bude působit vzniklá voda.

Množství jednotlivých n-alkanů v produktech hydrorafinace všech surovin bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie. Část chromatogramů produktů HS0 a HS10 je uvedena na obrázku 2.



Obr. 2: Část chromatogramů produktů HS0 a HS10

Z obrázku 2 je vidět, že signály n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>16</sub> alkanů nevykazují znatelné rozdíly v intenzitě, protože zastoupení C<sub>16</sub> acylů v ŘO bylo jen cca 5,8 % hm. (tabulka 3). Zastoupení C<sub>18</sub> acylů v ŘO bylo 91,1 % hm., proto hydrorafinací ŘO vznikaly hlavně C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> n-alkany. Intenzita signálů odpovídajících n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanům je proto u produktu HS10 mnohem větší než u produktu HS0.

Odečtením obsahů n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanů stanovených v produktu HS0 od obsahů těchto n-alkanů stanovených v produktech HS5 až HS20 bylo vypočteno množství n-C<sub>17</sub>, resp. n-C<sub>18</sub> alkanů, které vzniklo v důsledku hydrorafinace ŘO obsaženého v surovinách S5 až S20. Z výsledků uvedených v tabulce 5 je vidět, že C<sub>18</sub> acyly obsažené v ŘO se v téměř stejném podílu přeměnily na n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanů. Rozsah hydrodeoxygenace ŘO byl tedy prakticky stejný jako souhrnný rozsah hydrodekarboxylace a hydrodekarboxylace ŘO.

**Tab. 5** Stanovený přírůstek koncentrace n-alkanů [% hm.] vzniklých z ŘO v produktech HS5 až HS20

Alkan	Stanovené			
	HS5	HS10	HS15	HS20
n-C <sub>17</sub>	1,46	3,18	5,23	6,75
n-C <sub>18</sub>	1,59	3,07	4,91	6,02
Celkem	3,05	6,25	10,14	12,77

Z relativního zastoupení acylů v ŘO (tabulka 3) a obsahu ŘO v surovině bylo vypočteno teoretické množství n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanů, které by mohlo vzniknout při hydrorafinaci ŘO, tj. o jaké maximální množství by se mohlo zvětšit množství těchto alkanů v produktech hydrorafinace surovin obsahujících ŘO (tabulka 6).

**Tab. 7** Vlastnosti stabilizovaných produktů hydrorafinace a požadavky EN 590 na motorovou naftu

Vzorek	HS0	HS5	HS10	HS15	HS20	EN 590
Hustota při 15 °C [g·cm <sup>-3</sup> ]	0,840	0,839	0,837	0,835	0,834	0,820 - 0,845
Viskozita při 40 °C [mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	3,39	3,42	3,47	3,52	3,59	2,00 - 4,50
Při 250 °C předestiluje [% obj.]	22	20	18	14	12	max. 65
Při 350 °C předestiluje [% obj.]	96	95	95	94	94	min. 85
95 % obj. předestiluje při [°C]	349	350	350	352	353	max. 360
Cetanový index	55	56	58	60	61	min. 46
Obsah síry [mg·kg <sup>-1</sup> ]	3	9	15	19	27	max. 10
Obsah dusíku [mg·kg <sup>-1</sup> ]	< 1	< 1	< 1	3	4	-
Obsah vody [mg·kg <sup>-1</sup> ]	16	18	19	21	54	max. 200
Obsah polyaromátů <sup>b</sup> [% hm.]	3,8	3,8	3,9	4,0	4,1	max. 8
Filtrovatelnost [°C]	-2	-3	-3	-3	-4	max. 0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> letní druh, pro zimní druh max. -20 °C, <sup>b</sup> dvou a více jaderné aromáty dle ČSN EN 12916

Vzhledem k tomu, že při hydrorafinaci ŘO vznikly převážně n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanů, rostl cetanový index a klesala hustota produktů hydrorafinace s rostoucím

Výpočet byl proveden za předpokladu, že všechny acyly C<sub>18</sub> byly převedeny rovným podílem jen na n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanů.

**Tab. 6** Vypočtený maximální přírůstek koncentrace n-alkanů [% hm.] vzniklých z ŘO ve stabilizovaných produktech HS5 až HS20

Alkan	Vypočteno			
	HS5	HS10	HS15	HS20
n-C <sub>17</sub>	1,96	3,96	5,93	7,98
n-C <sub>18</sub>	2,07	4,19	6,27	8,45
Celkem	4,03	8,15	12,20	16,43

Z výsledků uvedených v tabulkách 5 a 6 je zřejmé, že stanovený přírůstek n-C<sub>17</sub> a n-C<sub>18</sub> alkanů v produktech HS5 až HS20 tvořil přibližně 75 - 85 % vypočteného maximálního přírůstku těchto alkanů. To bylo pravděpodobně způsobeno přeměnou části C<sub>18</sub> acylů na C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> izealkany nebo na jiné uhlovodíky. Žádný z těchto uhlovodíků však nebyl v produktech plynovou chromatografií jednoznačně identifikován, protože jejich množství bylo pravděpodobně velmi malé, a jejich identifikaci znesnadňoval také velký počet různých uhlovodíků přítomných v produktu hydrorafinace suroviny S0.

V tabulce 7 jsou uvedeny vlastnosti stabilizovaných produktů hydrorafinace jednotlivých surovin a požadavky EN 590 na motorovou naftu. Z uvedených údajů je vidět, že obsah síry se zvyšoval s rostoucím množstvím ŘO v surovině. Přítomnost ŘO tedy zhoršovala desulfuraci suroviny. Z toho vyplývá, že pro odsíření suroviny obsahující ŘO na daný obsah síry se musí použít ostřejší reakční podmínky než pro surovinu bez ŘO.

množstvím ŘO v surovině (tabulka 7). Hustota C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> n-alkanů je 0,777 g·cm<sup>-3</sup> [14]. Obsah polyaromátů byl malý a neměnil se znatelně v závislosti na složení suro-

viny. Také filtrovatelnost se s rostoucím množstvím ŘO v surovině, a tudíž i s rostoucím množstvím C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> n-alkanů v produktech hydrorafinace překvapivě příliš neměnila (tabulka 7).

Obsah vody v produktech hydrorafinace byl velmi nízký (tabulka 6). Většina vody přítomné v surovinách (obsah vody v AGO 151 mg·kg<sup>-1</sup>, v LCO 266 mg·kg<sup>-1</sup>) i voda vzniklá při hydrodeoxygenaci ŘO byla oddestilována spolu s níževroucími sloučeninami při stabilizaci kapalných produktů hydrorafinace.

Porovnáním vlastností suroviny S0 (tabulka 1) a produktu její hydrorafinace HS0 (tabulka 7) je zřejmé, že kromě hluboké desulfurace (99,9 %) došlo také k hluboké denitrogenaci (99,4 %). S výjimkou obsahu síry v produktech HS10 až HS20 vyhověly všechny produkty hydrorafinace svými vlastnostmi požadavkům EN 590 na motorovou naftu (tabulka 7). Surovinu S10 až HS20 by bylo nezbytné rafinovat při ostřejších reakčních podmínkách, aby získaný produkt splnil požadavky normy EN 590 na obsah síry.

#### 4. Závěr

Při hydrogenační rafinaci ropné suroviny používané na výrobu motorové nafty, do které bylo přidáno 5 % hm. až 20 % hm. řepkového oleje (ŘO), bylo při použitých reakčních podmínkách dosaženo úplné konverze ŘO na uhlovodíky. S rostoucím množstvím ŘO v surovině mírně výtěžek kapalných produktů hydrorafinace, protože při hydrorafinaci ŘO vznikají jako vedlejší produkt propan a oxidy uhlíku. Rozsah hydrodeoxygenace ŘO byl prakticky stejný jako souhrnný rozsah hydrodekarboxylace a hydrodekarboxylace ŘO. Přítomnost ŘO zhoršovala desulfuraci suroviny, pro odsíření suroviny obsahující ŘO na daný obsah síry se musí použít ostřejší reakční podmínky než pro surovinu bez ŘO.

S výjimkou obsahu síry v produktech získaných hydrorafinací suroviny obsahující 10 % hm. ŘO a více, všechny produkty hydrorafinace vyhověly svými vlastnostmi požadavkům EN 590 na motorovou naftu. Vzhledem k tomu, že při hydrorafinaci ŘO vznikly převážně C<sub>17</sub> a C<sub>18</sub> n-alkany, rostl cetanový index a klesala hustota produktů hydrogenace s rostoucím množstvím ŘO v surovině. Filtrovatelnost se s rostoucím množstvím ŘO v surovině, významněji neměnila.

#### Poděkování

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT ČR, rozhodnutí č. 21/2012.

#### Literatura

1. Sotelo-Boyás R., Liu Y., Minowa T.: Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011), 2791.
2. Veriansyah B., Han J. Y., Kim S. K., Hong S., Kim Y. J., Lim J. S., Shu Y., Oh S., Kim J.: Production of

renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel* 94 (2012), 578.

3. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Knudsen K. G.: Toward hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Effect of pressure, H<sub>2</sub>/oil ratio, and liquid hourly space velocity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011), 3874.
4. Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., Hernández-Loyo F. de J.: Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, Hydrogenation, Karamé I. (Ed.), 2012, InTech, DOI: 10.5772/48710. Available from: <http://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydroconversion-of-triglycerides-into-green-liquid-fuels>.
5. Egeberg R. G., Michaelsen N. H., Skyum L.: Novel hydrotreating technology for production of green diesel. [http://www.topsoe.com/business\\_areas/refining/~media/PDF%20files/Refining/novel\\_hydrotreating\\_technology\\_for\\_production\\_of\\_green\\_diesel.ashx](http://www.topsoe.com/business_areas/refining/~media/PDF%20files/Refining/novel_hydrotreating_technology_for_production_of_green_diesel.ashx). Staženo 12. 3. 2014.
6. Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M.: Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel* 88 (2009), 456.
7. 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* 101 (2007), 148.
8. Satyarthi J. K., Chiranjeevi T., Gokak D. T., Viswanathan P. S.: An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catalysis Science & Technology* 3 (2013), 70.
9. Mikulec J., Cvengroš J., Joríková L., Banič M., Kleinová A.: Production of biodiesel fuels from waste triacylglycerols by hydrodeoxygenation. 44<sup>th</sup> International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21-22, 2009.
10. Tóth C., Baladincz P., Kovács S., Hancsók J.: Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil. *Clean Techn Environ Policy* 13 (2011), 581.
11. Tomášek J., Blažek J., Bajer T.: Rafinace středních destilátů s přídavkem barveného plynového oleje. *Paliva* 4 (2012), 1.
12. Blažek J., Maxa D., Chudoba J.: Vliv snížení konce destilace suroviny na její hydrorafinaci a vlastnosti motorové nafty. *Paliva* 4 (2012), 48.
13. Šimáček P., Kubička D.: Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel. *Fuel* 89 (2010), 1508.
14. Dean J. A. (Ed.): *Lange's Handbook of Chemistry*, fourteenth edition, McGraw-Hill, Inc., New York 1992, s. 1.218 a 1.273.

### Summary

*Josef Tomášek<sup>1</sup>, Josef Blažek<sup>1</sup>, Jacopo Trudu<sup>2</sup>, Pavel Šimáček<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institute of Chemical Technology, Prague*

*<sup>2</sup>University of Cagliari, Cagliari*

#### ***Properties of diesel fuel from hydrotreating of middle distillates and rapeseed oil***

Hydrotreating of atmospheric gas oil (APO) and light cycle oil (LCO) blend, which is used as raw material in the production of diesel fuel, were performed on a laboratory flow reactor at 360 °C under a pressure of 4 MPa, weight hourly space velocity about 1 h<sup>-1</sup> and the hydrogen/feedstock ratio about 240 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Hydrotreating of blends containing from 5 wt% to 20 wt% of rapeseed oil (RO) was performed under the same reaction conditions. It was found that RO contained in the raw material was completely converted to hydrocarbons. The yield of liquid products of hydrotreating slightly decreased with the growing amount of RO in the raw material, because propane and carbon oxides were produced as a by-product of the RO hydrotreating. Extent of RO hydrodeoxygenation was virtually the same as the cumulative extent of RO hydrodekarbonylation and hydrodekarboxylation. The presence of RO deteriorated desulphurization of raw material. Owing to that mainly C<sub>17</sub> and C<sub>18</sub> alkanes were formed from RO, cetane index of the hydrotreating products increased and their density decreased with increasing amount of RO in the raw material. Filterability of the products was not changed with increasing amounts of RO in the raw material