

HYDROGENACE ROSTLINNÝCH OLEJŮ NA PALIVA PRO VZNĚTOVÉ MOTORY

Veronika Váchová, Petr Vozka

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, vachovav@vscht.cz*

V článku jsou shrnuty literární poznatky o hydrogenaci rostlinných olejů, která poskytuje alternativu k dosud běžněji užívanému procesu jejich transesterifikace, kterou se vyrábí bionafta. Velkou výhodou hydrogenace je získání bezkyslíkatých sloučenin, především alkanů, vroucích v destilačním rozmezí motorové nafty. Jako suroviny se dají využít běžně zpracovávané olejnaté rostliny, respektive oleje z nich vyrobené, živočišné tuky a odpadní oleje z potravinářského využití. Další její výhodou je možnost zpracovávat tyto biosuroviny společně s ropnými frakcemi. Hydrogenací připravený střední destilát má vynikající cetanové číslo, ultranízký obsah síry, vynikající stabilitu a výhřevnost.

Klíčová slova: hydrogenace, rostlinný olej, bionafta, deoxygenace, dekarboxylace

Došlo 25. 5. 2015, přijato 31. 8. 2015

1. Úvod

Vzhledem ke stále rostoucí snaze o využívání obnovitelných zdrojů jako pohonných hmot je zkoumáno a řešeno vylepšování a praktické využití takových procesů, které by produkovaly alternativní paliva v co nejlepší kvalitě. Jedním z obnovitelných zdrojů využívaným pro výrobu pohonných hmot pro vznětové motory jsou rostlinné oleje, ale dají se využít i upotřebené fritovací oleje, živočišné tuky a v neposlední řadě se v této době diskutuje a rozvíjí využití olejů z řas. Tyto suroviny se v současnosti primárně transformují na metylestery vyšších mastných kyselin, které se používají přímo nebo ve směsi s ropnými uhlovodíky jako komponenta motorových naft.

Jednou z možností zpracování těchto surovin je hydrogenace, která poskytuje středně vroucí produkt, který má několik výhod oproti bionaftě, která se vyrábí transesterifikačními reakcemi. Hydrogenace poskytuje bezkyslíkaté produkty, kterými jsou převážně alkany. Tyto produkty mají lepší oxidační stabilitu a vyšší cetanové číslo než produkty transesterifikace. V neposlední řadě se dá hydrogenace provozovat spolu se zpracováním ropných surovin. Možná nevýhoda, kterou jsou horší nízkoteplotní vlastnosti produktů, se dá odstranit následnou hydroizomerací.

Rostlinné oleje zpracované pomocí hydrogenace se dají přimíchávat do motorové nafty ve velkém poměru, a tím se zvyšuje možnost použití obnovitelných zdrojů jako paliv.

2. Zpracování rostlinných olejů na biopaliva

Vzhledem k obavám z nedostatku ropy, snaze o ochranu životního prostředí a pomocí zemědělcům s uplatněním jejich produktů se začaly hledat nové zdroje pohonných hmot a cesty na jejich získání. V Evropské unii by mělo být 10 % energetického obsahu pohonných hmot vyráběných z ropy nahrazeno biopalivy do roku 2020 [1].

Nové typy biopaliv vstupující na trh s pohonnými hmotami by měly splňovat následující podmínky [2]:

- Měla by být možnost použití je ve stávajících motorech bez jakýchkoliv jejich modifikací.
- Jejich použitím by neměl být ovlivněn výkon motoru.
- Měly by být mísitelné s ropnými pohonnými hmotami v jakémkoli poměru.
- Měly by být snadno integrovány do stávajícího trhu s pohonnými hmotami.
- Měly by být vysoce kvalitní a ekologičtější než stávající biopaliva.

Konverze rostlinných olejů přímo na kapalná paliva je značně diskutované téma. Látky vhodné jako kapalná paliva mohou být připraveny z rostlinných olejů následujícími způsoby [3]:

- Transesterifikace rostlinných olejů.
- Hydrogenace rostlinných olejů.
- Termická/katalytická pyrolýza rostlinných olejů.
- Hydrolytické zmýdelnění rostlinných olejů, následované pyrolýzou s uhlíčanem sodným.
- Hydrolyza rostlinných olejů na mastné kyseliny a poté dekarboxylace vzniklých volných mastných kyselin v přítomnosti katalyzátorů.

Poslední dva způsoby konverze rostlinných olejů na biopaliva se nepoužívají, ani nejsou předmětem intenzivního výzkumu.

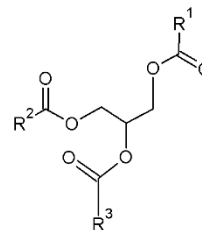
Nevýhodami procesů pyrolýzy rostlinných olejů jsou nízká selektivita vzhledem k nekontrolovatelným vedlejším reakcím, jako jsou štěpení a/nebo polymerizace uhlovodíků, a tvorba nežádoucích plynných uhlovodíků spojená s nižším výtěžkem produktů v destilačním rozmezí motorové nafty [4].

Rostlinné oleje jsou dnes zpracovávány především prvními dvěma zmiňovanými procesy na estery mastných kyselin pomocí transesterifikace, popřípadě na bezkyslíkatá biopaliva pomocí hydrogenace.

2.1. Suroviny pro zpracování rostlinných olejů na biopaliva

Téměř každý rostlinný olej nebo živočišný tuk mohou být použity jak na výrobu bionafty, tak i středně vroucího produktu složeného převážně z alkanů, který se často označuje jako HVO (hydrogenated vegetable oil) nebo Green diesel. Nicméně v této době je v Evropě dominantní využití řepkového oleje a v USA oleje ze sójových bobů [5].

Triglyceridy jsou dominujícími složkami ve všech přirozeně se vyskytujících rostlinných olejích a živočišných tucích. Na obr. 1 je uveden chemický vzorec triglyceridu, kde R^1 , R^2 a R^3 jsou delší alkylové řetězce od C_9 do C_{29} , nejčastěji C_{15} a C_{17} [5]. Mastné kyseliny navázané na glycerolu mohou být buď stejné, nebo se mohou všechny lišit. Téměř bez výjimky je počet uhlíkových atomů sudý.



Obr. 1 Chemický vzorec triglyceridu [5]
Fig. 1 Chemical structure of triglyceride [5]

Obecně platí, že délka alkylového řetězce a počet dvojných vazeb jsou důležité faktory určující i vlastnosti bionafty [5].

V tabulce 1 je uvedeno průměrné složení vybraných rostlinných olejů, živočišných tuků a odpadních olejů z potravinářského využití [6].

Tab. 1 Složení vybraných rostlinných olejů, živočišných tuků a odpadních olejů z potravinářského využití [6]

Tab. 1 Composition of selected vegetable oils, animal fats and waste oils from the food utilization [6]

Složení*	Řepkový olej	Sójový olej	Palmový olej	Kokosový olej	Jatrofový olej	Hovězí lůj	Drůbeží tuk	Vepřové sádlo	Hnědý tuk	Žlutý tuk
$C \leq 10$	0,0	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$C_{12:0}$	0,0	0,1	0,3	46,3	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0
$C_{14:0}$	0,2	0,3	1,0	17,7	0,7	5,0	1,8	0,2	1,7	2,4
$C_{16:0}$	4,2	9,9	40,5	8,6	14,7	28,5	22,0	22,8	22,8	23,2
$C_{16:1}$	0,0	0,5	0,4	0,0	0,6	2,3	2,4	8,4	3,1	3,8
$C_{18:0}$	1,0	3,6	4,2	2,8	6,7	19,5	16,0	5,2	12,5	13,0
$C_{18:1}$	58,7	18,7	41,2	6,3	40,8	40,6	45,2	42,3	42,4	44,3
$C_{18:2}$	23,0	56,3	11,2	1,7	36,0	3,0	10,0	18,6	12,1	7,0
$C_{18:3}$	10,0	7,5	0,3	0,0	0,1	0,5	0,7	1,0	0,8	0,7
$C_{20:0}$	0,0	2,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0
$C_{20:1}$	1,3	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1	1,5	1,5	0,0	0,0
$C_{22:0}$	0,5	0,4	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$C_{22:1}$	1,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

*Jedná se o průměrné obsahy jednotlivých mastných kyselin, které se mohou v závislosti na jejich zdroji lišit.

Z tabulky 1 je patrné, že vybrané rostlinné oleje se dají rozdělit na dvě skupiny. Na ty, které se získávají z rostlin rostoucích v severnějších oblastech (řepkový a sójový olej), a na ty, jejichž zdrojem jsou teplomilné rostliny (palmový a kokosový olej). První skupina olejů obsahuje více mastných kyselin s dlouhým C_{18} řetězcem a větším stupněm nenasycenosti. Palmový a kokosový olej obsahují více mastných kyselin s kratším C_{12} - C_{16} řetězcem (hlavně ten kokosový) a tyto jsou převážně nasycené. Živočišné tuky a odpadní potravinářské oleje jsou si složením velmi podobné a od řepkového a sójového oleje se liší hlavně vyšším obsahem mastných kyselin s 16 uhlíky v řetězci a vyšším obsahem nasycených C_{18} mastných kyselin.

Mezi nejčastěji využívané suroviny pro výrobu biopaliv patří řepkový, sójový a palmový olej. Řepka je tradiční název pro olejnaté rostliny z rodu Brassica,

kteří se velmi dobře přizpůsobily velké škále různých klimatických podmínek. V dnešní době je výtěžek řepky natolik velký, že se vyplácí její pěstování pro výrobu pohonných hmot a zároveň je její produkce nenáročná, co se týká tvorby skleníkových plynů [7].

Navzdory nízkému obsahu oleje v sójových bobech (18 – 20 %) je olej z nich vyráběný hlavní složkou bionafty používané v USA. Díky novým genetickým pokusům se podařilo nejen zvýšit výtěžnost plodiny na hektar, ale i zvýšit obsah oleje na produkci bionafty [5].

Při výrobě bionafty a HVO mohou být použity i další oleje, jako jsou palmový, slunečnicový a kokosový. Byly vyzkoušeny i netradiční suroviny, jako například oleje z jatrofy a řas. Palmový olej je díky svému širokému použití (kosmetický průmysl, potravinářství a výroba biopaliv) velice výhodnou surovinou v oblastech jako je Jihovýchodní Asie, kde se

palma olejná pěstuje. Vzhledem k vysokému obsahu nasycených triacylglycerolů, které zhoršují nízkoteplotní vlastnosti z něj vyráběné bionafty, je možné toto palivo bez dalších úprav využívat pouze v teplých oblastech [5,8].

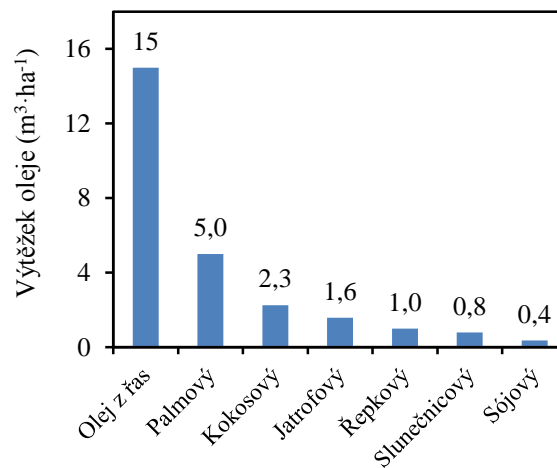
Kokosový olej se používá na výrobu chemikálií, jako jsou mýdla, lubrikanty, plastifikátory, povrchově aktivní látky a detergenty. Vyrábí se hlavně na Filipínách, kde se snaží rozvíjet i jeho využití pro výrobu bionafty. Spolu s bionaftou z palmového oleje má i ta z kokosového oleje vynikající cetanové číslo, ale špatné nízkoteplotní vlastnosti. Navíc při zpracování kokosového oleje vzniká větší množství glycerolu než u většiny ostatních olejů a tuků [6,9].

Jatrofa je divoce rostoucí rostlina, která roste i na suchých a jinak nehostinných místech bez zavlažování. Tato rostlina je málo náchylná k napadení škůdci a netrpí na choroby, navíc je pro lidi jedovatá, tím vším vzrůstá možnost jejího využití jako zdroje biopaliv, protože nebude konkurovat běžně pěstovaným rostlinám na potravinářské účely.

Olej vyráběný z řas je považován za velmi perspektivní surovinu pro výrobu HVO, protože se s největší pravděpodobností bude moci vyrábět „průmyslově“. Výraz řasy, který je zde použit, se týká všech druhů řas, které mohou potenciálně produkovat oleje. Obecně se jedná o fotosyntetizující organismy, které mohou produkovat tuky, bílkoviny a sacharidy ve velkém množství za relativně krátkou dobu. Dnes jsou považovány za možný významný zdroj různých mastných kyselin. Existují i určité kmeny, které nabízejí mastné kyseliny s vyšším podílem nasycení (malý obsah nenasyčených mastných kyselin) a s kratším uhlíkatým řetězcem, jako například *Dunaliellasalina*, *Chlorella minutissima*, *Spirulina maxima*, *Synechococcus sp* [10].

Olej z řas má podobné složení jako olej ze sójových bobů, ale obsahuje i některé polynenasycené mastné kyseliny. Řasy mohou být pěstovány v otevřených nádržích a jezerech, ale také v bioreaktorech. Velmi důležité je mít kvalitně zmapované kultivační podmínky. V dnešní době je výroba olejů vhodných na výrobu biopaliv z řas ve fázi výzkumu a vývoje [5,11]. Předmětem výzkumu je hlavně screening a/nebo genetické modifikování řas, aby byl obsah olejů v nich vyšší a rychle rostly. Také je třeba přijmout ekonomicky výhodné řešení pěstování a sklizení, než bude přikročeno k průmyslovému použití.

Výtěžek oleje, který je možno získat z výše uvedených rostlin, je závislý na odrůdě, kvalitě půdy, zavlažování, hnojení a dalších podmínkách pěstování těchto rostlin. Výtěžky oleje publikované v literatuře se proto udávají v poměrně velkém rozmezí, např. pro jatrofu $0,1 - 9,4 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ [5,6]. Z obr. 2, kde jsou uvedeny typické výtěžky oleje z jednotlivých surovin, je patrné, že největší předpokládané výtěžky oleje by měly být z řas [5], následuje olej z palmy olejně, nicméně nejvyužívanějšími oleji pro výrobu paliv pro vznětové motory jsou oleje z řepky a sójových bobů [6].



Obr. 2 Předpokládaná produktivita olejů z jednotlivých surovin [5,6]

Fig. 2 Expected productivity of oils from different raw materials [5,6]

Živočišné tuky a použité (odpadní) rostlinné oleje se také dají využít jako suroviny pro výrobu HVO. Někdy se dále dělí na žlutý tuk, který má méně než 15 % volných mastných kyselin, a hnědý tuk, který má více než 15 % volných mastných kyselin. Žlutý tuk se běžně získává jako použitý fritovací olej a hnědý z digestoří z restaurací a potravinářských provozů. Stejně jako rostlinné oleje jsou po chemické stránce složeny převážně z triglyceridů. Typicky jsou to při pokojové teplotě tuhé nebo polotuhé látky díky jejich vysokému stupni nasycení [5].

Živočišné tuky se považují za laciné a je jich každoročně vyprodukováno značné množství, proto se v dnešní době již komerčně využívají na výrobu bionafty. Nicméně vzhledem k tomu, že tyto tuky mají své vlastní potravinářské a průmyslové využití, vyskytly se obavy, že díky výrobě pohonných hmot jich nebude dostatek pro tradiční využití (např. výživa lidí, zvířat a výroba detergentů) [5].

Při použití jiných látek rostlinného a živočišného původu, než čistých rostlinných olejů, dochází k větší deaktivaci hydrogenačních katalyzátorů, které se používají pro výrobu HVO. U odpadních tuků je to díky vysokému obsahu fosfolipidů a u odpadního rostlinného oleje díky značnému obsahu alkálií [12].

2.2. Transesterifikace rostlinných olejů

Výroba bionafty pomocí transesterifikace má mnoho výhod, jedná se o nejrozšířenější způsob výroby biopaliv pro dieselové motory. Další zvyšování produkce by vyžadovalo výstavbu nových závodů a řešení otázky zpracování glycerolu, jakožto vedlejšího produktu z těchto procesů [1]. Provozní problémy v konvenčním provozu jsou nejčastěji spojeny s použitým katalyzátorem (například hydroxid sodný/draselný), protože je nebezpečný, žravý a hygroskopický [13]. Dalšími nevýhodami bionafty jsou horší oxidační stabilita, díky obsaženým dvojným vazbám

v molekulách metylesterů, pronikání do motorového oleje, agresivita bionafty vůči konstrukčním materiálům a možnost hydrolýzy za vzniku kyselých produktů [14].

Další možností provedení tohoto procesu je transesterifikace za superkritických podmínek, která vyžaduje teplotu 250 – 400 °C a tlak cca 8 MPa. Hlavní překážkou pro komercializaci tohoto procesu jsou vysoké náklady na jeho provoz [13].

Použití superkritických kapalin při transesterifikaci má mnoho výhod oproti běžné transesterifikaci. Tato metoda je šetrná k životnímu prostředí (není nutný katalyzátor, a tím jeho regenerace), trvá kratší dobu (2 - 4 min), míra konverze je velmi vysoká a v neposlední řadě ani kyselost a vzniklá voda neovlivňují reakce, což umožňuje využití různých problematických surovin (například odpadní kuchyňské a fritovací oleje) [13].

2.3. Hydrogenace rostlinných olejů

Rostlinné oleje a podobné suroviny, které mohou být přeměněny na kapalné alkyly, jsou vhodné jako komponenta pro výrobu dieselového a tryskového paliva procesem hydrogenace. Tento proces umožňuje deoxygenaci triglyceridů obsažených v rostlinných olejích při tlacích nejčastěji 2 – 10 MPa a relativně mírné teplotě 300 – 370 °C na Co-Mo, Ni-Mo sulfidových katalyzátorech nebo Pt, Pd katalyzátorech [15]. Tento způsob zpracování má některé výhody oproti procesu transesterifikace: flexibilitu surovin, kompatibilitu s existujícím zařízením v ropných rafinériích a kompatibilitu získaných produktů s běžnými motory, jelikož tyto výrobky obsahují sloučeniny strukturně podobné těm, které tvoří naftu vyrobenou z ropy. Podle některých autorů vychází hydrogenace levněji než procesy transesterifikace [16].

Nevýhodou hydrogenačního zpracování rostlinných olejů, ve srovnání s výrobou bionafty, je spotřeba vodíku, při jehož výrobě vznikají emise oxidu uhličitého.

Z rafinérského hlediska je důležité, že většina uhlovodíků vzniklých hydrogenací rostlinných olejů spadá do destilačního rozmezí středních destilátů a jsou tedy vhodné pro výrobu motorové nafty. Vyrobena bezkyslíkatá bionafta (HVO) odstraňuje některé nedostatky dnes již tradičně používané bionafty (FAME - fatty acid methyl esters – metylestery mastných kyselin). HVO je výhodnější i pro výrobce automobilů díky její plné kompatibilitě s minerální motorovou naftou, pro kterou je motor optimalizován. Vzhledem k tomu by mohl být obsah biosložky v palivu daleko vyšší. Dále obsahuje velké množství alkanů a díky tomu má vynikající cetanové číslo, a to v rozmezí 55 - 90 v závislosti na stupni izomerace [17]. Velkou nevýhodou by ovšem mohly být zhoršené nízkoteplotní vlastnosti. Nicméně i ty mohou být vylepšeny buď volbou vhodných katalyzátorů a reakčních podmínek, nebo následnou izomerací produktu [18]. Ve fázi zkoušek je možné využití

stávajících rafinérských technologií pro společné zpracování rostlinných olejů a ropné suroviny. Nejslibněji se jeví přidavek rostlinného oleje do suroviny pro hydorafinaci středních ropných destilátů, případně hydrokrakování vakuových destilátů [19,20].

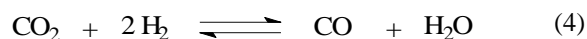
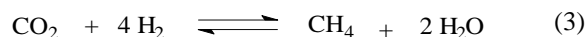
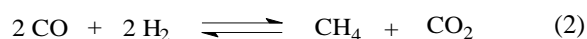
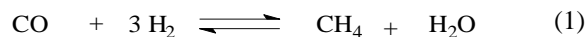
2.3.1 Reakce

První zpráva v literatuře o konverzi rostlinných olejů na biopaliva pomocí hydrogenace byla zveřejněna v roce 1986. Byla to detailní studie zpracování oleje ze sójových bobů pomocí katalyzátorů Ni/Al₂O₃ v redukované formě a Ni-Mo/Al₂O₃ v sulfidové formě. Reakce byly prováděny při teplotě 360 °C a tlaku 20 MPa. Plynová chromatografie poté ukázala tvorbu kapalných produktů s destilačním rozmezím benzínu a nafty. V pozdějších pracích bylo zjištěno, že transformaci triacylglycerolů z rostlinných olejů na uhlovodíky je možno zjednodušeně znázornit dle schématu uvedeného na obr. 3 [3,5,6,9,21,22].

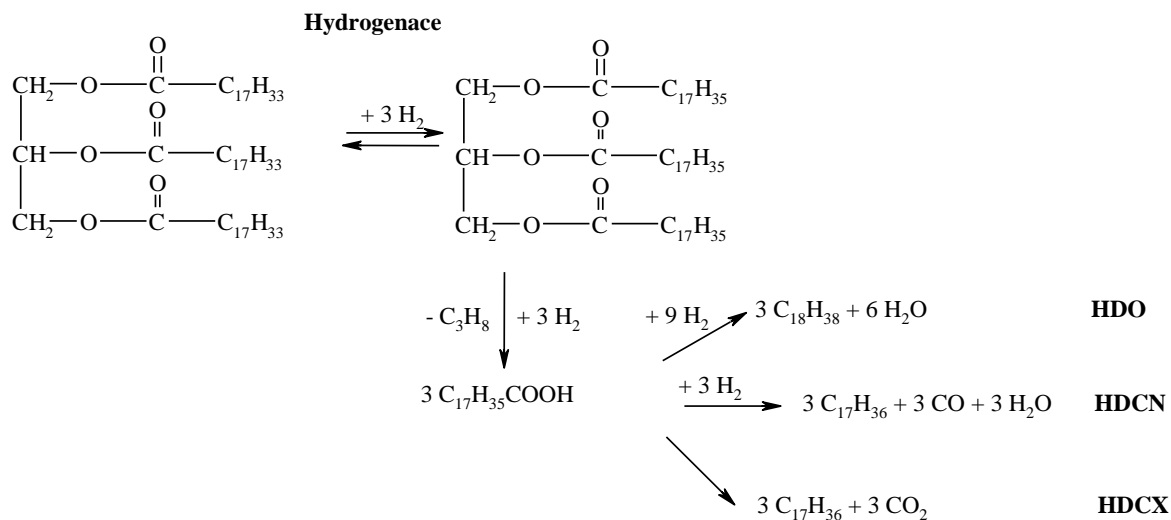
Během hydrogenace triacylglycerolů probíhají tyto nejdůležitější reakce [5,22]:

- Hydrogenace dvojných vazeb přítomných v nenasycených řetězcích acylů.
- Přeměna triacylglycerolů na diacylglyceroly, monoacylglyceroly, propan a mastné kyseliny, ze kterých mohou vzniknout odpovídající alkoholy.
- Hydrodeoxygenace (HDO) esterů a mastných kyselin, při které dochází k eliminaci atomů kyslíku z karboxylové skupiny ve formě vody a vzniku n-alkanů se sudým počtem atomů uhlíku.
- Hydrodekarbonylace (HDCN), kdy dochází k odstranění karboxylové skupiny ve formě oxidu uhelnatého a vzniku n-alkanů s lichým počtem atomů uhlíku.
- Hydrodekarboxylace (HDCX), kdy dochází k odstranění karboxylové skupiny ve formě oxidu uhličitého a vzniku n-alkanů s lichým počtem atomů uhlíku.

Podle některých autorů není jisté, zda zdrojem CO jsou přímo hydrodekarboxylační reakce, či dochází k jeho vzniku díky sekundárním reakcím mezi vodní parou, vodíkem a oxidem uhličitým viz reakce 1 - 4 [20,23].



Dále mohou probíhat i další reakce jako hydroizomerace a krakování [7].



Obr. 3 Možné schéma hydrogenace triacylglycerolů
Fig. 3 Presumable scheme of triacylglycerol hydrotreating

V průmyslově i ve většině laboratorně získaných produktů hydrogenace triacylglycerolů se alkoholy a estery obvykle nenachází, protože reakční podmínky se volí tak, aby konverze suroviny na uhlovodíky byla úplná.

Obtíže při odstraňování kyslíku při hydrogenaci, hlavně při společném zpracování olejů a ropných látek (spolu s hydrodesulfurací a hydrodenitrogenací), jsou přičítány jak autoinhibičním účinkům kyslíkatých sloučenin, tak i účinkům sírných a dusíkatých sloučenin, které jsou vůči odstraňování kyslíku inhibující, dokonce způsobují i otravu katalyzátorů, které se používají při hydrogenaci rostlinných olejů. Aktivita těchto katalyzátorů klesá obvykle v řadě hydrodesulfurace > hydrodeoxygenace > hydrodenitrogenace. Byly pozorovány i případy, kdy byla aktivita katalyzátoru při hydrodenitrogenaci větší než při hydrodeoxygenaci. V těchto případech byla rozhodující distribuce kyslíkatých a dusíkatých sloučenin v surovině [24].

Při hydrogenaci běžných rostlinných olejů (řepkový, slunečnicový, sójový a palmový) vznikají produkty, ve kterých převládají C_{15} – C_{18} n-alkany [5,19,21]. Jako vedlejší produkty se tvoří oxid uhelnatý, oxid uhličitý, propan a voda [21].

HDO, HDCX a HDCN reakce probíhají při různých reakčních rychlostech, které závisí na reakčních podmínkách a typu použitého katalyzátoru. Změnou příslušné reakční rychlosti lze dosáhnout změny poměru hlavních produktů tj. n-oktadekanu (HDO) a n-heptadekanu (HDCN + HDCX) [25].

n-Alkany mohou podléhat i dalším reakcím, jako je hydroizomerace, která je potřebná k výrobě rozvětvených uhlovodíků s nižším bodem tuhnutí, což je důležité pro tryskové palivo, stejně jako pro zimní druhy motorové nafty. Tato reakce je obvykle katalyzována kyselými katalyzátory. Hydroizomerace soutěží s nežádoucím krakováním, které může vést k deaktivaci katalyzátoru a vzniku kratších n-alkanů, které způsobují pokles cetanového čísla [7]. Mohou vznikat

i alkylykloalkany, popřípadě aromáty, pokud je proces prováděn při vysoké teplotě a nízkém tlaku [21].

2.3.2 Reakční podmínky a katalyzátory

Vodík je u hydrogenace rostlinných olejů velmi důležitou položkou, nejčastěji se jeho tlak pohybuje mezi 2 až 10 MPa. Nejenže se vodík zúčastní reakcí, ale pomáhá i při odstraňování vody z katalyzátoru, čímž brání jeho deaktivaci. Pro hydrogenaci je velmi důležitá relativní aktivita katalyzátoru vůči HDCN, HDCX a HDO reakcím, protože tyto reakce rozhodují o spotřebě vodíku, výtěžcích produktů, tepelné bilanci procesu a inhibici katalyzátorů. Vyšší tlak vodíku podporuje HDO před HDCN a HDCX a potlačuje krakování produktů, čímž zvyšuje výtěžky žádaných produktů [26].

Teplota má velmi významný vliv na výtěžky produktů, obvykle se používá 300 – 370 °C. Při nízkých teplotách dochází k nedostatečnému odstranění kyslíku z produktů. Následuje optimální rozmezí teplot, kdy probíhají v největší míře žádané reakce. S dalším nárůstem teploty je pozorován pokles výtěžků produktů v destilačním rozmezí motorové nafty a jsou podporovány nežádoucí krakovací reakce, které vedou ke vzniku níže vroucích produktů. Při vyšší teplotě byl pozorován i vyšší výtěžek n-alkanů s lichým počtem uhlíkových atomů a dochází i ke zlepšení nízkoteplotních vlastností (bod zákalu, bod tuhnutí), jelikož se zvyšuje obsah izoalkanů [27,28]. Teplotní profil reaktoru se výrazně mění dle použitých surovin. S rostoucím obsahem nenasycených mastných kyselin v triglyceridech dochází k vyššímu nárůstu teploty v reaktoru [29].

Při hydrogenaci rostlinných olejů dochází u produktů k nárůstu hustoty s rostoucím reakčním tlakem. Výtěžek produktu v destilačním rozmezí motorové nafty stoupá s rostoucím tlakem a nižší teplotou, jeho výtěžek se ale mírně zmenšoval při použití příliš velkého poměru H_2 /surovina [27,30-32].

Pro hydrogenaci rostlinných olejů se používá několik typů katalyzátorů [7,33]:

- platinové kovy nanášené na aktivním uhlí nebo alumině,
- sulfidy Co, Mo, Ni, W na alumině, další katalyzátory.

Sulfidy přechodových kovů Co, Mo, Ni, W mají oproti katalyzátorům na bázi platinových kovů několik výhod. Náklady na jejich pořízení a provoz jsou nižší, mají vyšší odolnost vůči nečistotám v surovině, a umožňují společné zpracování rostlinných olejů a ropných frakcí ve stávajících rafinérských zařízeních [7]. Sulfidová struktura katalyzátoru není ovšem stabilní při HDO, pokud jsou reakcím podrobeny bezsirné suroviny. V průmyslovém měřítku není vyhovující přidávat síru k bezsirným surovinám, aby nedocházelo k deaktivaci katalyzátoru. Proto se začaly výzkumy věnovat i dalším katalyzátorům [33].

Katalyzátory na bázi platinových kovů nepotřebují ke svému fungování síru obsaženou v surovině, naopak síra je pro ně katalytickým jedem. Při použití jiných nosičů, než je běžně používaná alumina, není problémem ani vznikající voda. Nicméně bylo prokázáno, že i velmi malé množství nečistot v surovinách způsobuje výrazný pokles aktivity katalyzátoru na bázi platinového kovu [33].

Nejběžnějším nosičem je γ -alumina, byly zkoumány i neutrální nosiče, například na bázi uhlí a silikátu, dále zeolity a mesoporézní nosiče [32-36]. Podrobněji jsou katalyzátory používané při hydrogenaci surovin složených převážně z triacylglycerolů diskutovány v práci [37].

Pokud jsou zpracovávány suroviny s obsahem nečistot, jako jsou fosfolipidy a alkálie, potom dochází na katalyzátoru k různým nežádoucím reakcím. Přítomnost těchto látek vede k deaktivaci katalyzátoru vzhledem k jejich ukládání na povrchu katalyzátoru, což vede k ucpání či otravě aktivních míst. Fosfor způsobuje dva problémy. V prvním případě, pokud se vyskytuje samostatně ve formě fosfolipidů, pak dochází na katalyzátoru k jejich rozkladu a vzniká kyselina fosforečná, která katalyzuje oligomerační reakce, které vedou k rychlé deaktivaci katalyzátoru díky vznikajícím uhlikatým usazeninám. V druhém případě, pokud se fosfor vyskytuje v surovině společně se zásaditými látkami, dochází k ukládání odpovídajících fosfátů nad a na začátku katalytického lože, a to vede k postupnému hromadění těchto usazenin a snížení funkčnosti katalyzátoru. Pro dosažení dlouhé životnosti katalyzátorů musí být suroviny zbaveny nečistot, zejména katalytických jedů [20].

2.3.3 Průmyslové zpracování

Ve světě již byla začleněna komerční výroba HVO do zpracování paliv v klasické rafinérii. Finská společnost Neste Oil provozuje dvě jednotky na hydrogenaci rostlinných olejů v rafinérii v Porvoe ve Finsku a další v Rotterdamu a Singapuru [38]. Dalšími firmami, které vyrábějí HVO, jsou ENI,

Diamond Green Diesel, Renewable Energy Group (REG) Inc. a UPM Biofuels [39 - 41].

Několik biorafinérií v současné době vyrábí HVO a tryskové palivo. Jejich HVO vykazují velmi dobré vlastnosti, podobně jako nafta vyrobená z ropy při použití nejmodernějších technologií, například ultranízký obsah síry, vynikající stabilitu a výhřevnost, oproti ostatním dnes vyráběným bionaftám. V poslední době schválila ASTM nový standard, který umožňuje míchání syntetického tryskového biopaliva, vyrobeného hydrogenací rostlinných olejů, s tradičním palivem v množství až 50 obj. % pro komerční lety a u vojenských letadel [7].

3. Závěr

Největším problémem dnes běžně používaného způsobu výroby bionafty pomocí procesu transesterifikace je tvorba kyslíkatých látek, které mohou hydrolyzovat za vzniku kyselých produktů, jsou agresivní vůči konstrukčním materiálům a obsahují dvojnásobné vazby, což vede ke zhoršení její oxidační stability. Proto se rozvíjí zpracování rostlinných olejů pomocí hydrogenace, která vede k získání bezkyslíkatých produktů v rucích převážně v destilačním rozmezí motorové nafty. Mezi výhody hydrogenace se počítá také možnost společného zpracování biosložek a ropných surovin, neexistence těžce zpracovatelných odpadních produktů a díky vlastnostem získaných produktů i možnost míchání se stávající motorovou naftou v takřka libovolném poměru.

Surovinami pro hydrogenaci mohou být dnes již běžně zpracovávány rostlinné oleje (řepkový, palmový a sójový), velmi se diskutuje použití olejů z řas, živočišných tuků a v neposlední řadě upotřebených odpadních olejů z potravinářského využití.

Hydrogenace zahrnuje několik postupných reakcí přeměny olejů na paliva. Nejprve dochází k hydrogenaci dvojných vazeb alkylových řetězců v triglyceridu, štěpení triglyceridu na mastné kyseliny a propan, následně ke konverzi mastných kyselin na uhlovodíky pomocí hydrodeoxygenace, hydrodekarboxylace a případně hydrodekarboxylace. Všechny tyto reakce jsou závislé na použitých surovinách, katalyzátorech a také na použitých podmínkách hydrogenace.

Mezi nejběžněji používané katalyzátory používané při hydrogenaci směsných surovin obsahujících ropné frakce a rostlinné oleje patří sulfidy Co, Mo, Ni a W nanášené na alumině. Platinové kovy nanášené na alumině se pak používají hlavně při zpracování samotných rostlinných olejů a živočišných tuků. Při použití katalyzátorů na bázi platinového kovu je nutné dbát na značnou čistotu suroviny, jelikož i malé množství nečistot je schopno deaktivovat katalyzátor.

Poděkování

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20/2014)

Literatura

1. The promotion of the use of biofuels or related other renewable fuels for transport. EU Directive. 25 February 2003.
2. Mamedova T. A., Andryushchenko N. K., Askerova E. N., Veliev K. R., Abbasov V. M., Rustamov M. I., Production of a new generation of diesel fuels by hydrotreating a mixture of petroleum and plant, *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2010, 46, 149.
3. 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*, 2012, 3, 1.
4. Olusola J. O., Adediran M. M., Oluseyi A. K., Ajao U. L., Processing of triglycerides to diesel range hydrocarbon fuels: Easily practicable small scale approach, *Energy & Environment* 2009, 20 (8), 1325.
5. Crocker M., Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals. Cambridge: RSC Publishing, 2010, 384, ISBN 1849730350.
6. Bart J. C. J., Palmeri N., Cavallaro S., Biodiesel science and technology: From soil to oil. Oxford: Woodhead, 2010, p. 158, 230, ISBN 9781845695910.
7. Halford N. G., Karp A., Energy crops. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011, 426, 117, ISBN 18-497-3032.
8. Lai O.-M., Tan Ch.-P., Akoh C. C., Palm oil: production, processing, characterization, and uses. Urbana, IL: AOCS Press, 2012, ISBN 978-098-1893-603.
9. Khanal, S. K., Surampalli R. Y., Zhang T. C., Lamsal B. P., Tyagi R. D., Kao C. M., Bioenergy and biofuel from biowastes and biomass. Reston, Va.: American Society of Civil Engineers, 2010, 427, ISBN 978-0-7844-1089-9.
10. Serrano-Ruiz J. C., Advanced biofuels: Using catalytic routes for the conversion of biomass platform molecules, 2015, CRC Press, ISBN 978-1-77188-221-7
11. Bezergianni S., Catalytic hydroprocessing of liquid biomass for biofuels production. In *Liquid, gaseous and solid biofuels - conversion techniques*, (Fang Z. ed.), 2013, 299, ISBN 978-953-51-1050-7.
12. Kubička D., Horáček J., Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. *Applied Catalysis A: General*. 2011, 394 (1-2), 9.
13. Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Fernando W. J. N., Kim J., Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90 (12), 1502.
14. Šimáček P., Pospíšil M., Šebor G., Kubička D., Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel*, 2009, 88, 456.
15. Triantafyllidis K. S., Lappas A., The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals. 1st ed. Boston: Elsevier, 2013, 566, ISBN 978-0-444-56330-9.
16. Triantafyllidis K. S., Lappas A., The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio chemicals. 1st ed. Boston: Elsevier, 2013, 79, ISBN 978-0-444-56330-9.
17. Stumborg M, Wongb A, Hogan E., Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel. *Bioresource technology*, 1996, 56, 13.
18. Boda L., Magyar S., Krár M., Hancsók J., Investigation of the production of high cetane number bio gasoil. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2007, 101, 148.
19. 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. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 329, 120.
20. Papayannakos N., Apostolopoulos V., Matsoukas A., Sebos I., Catalytic hydroprocessing of cotton seed oil in petroleum diesel mixtures. *Fuel*, 2009, 88, 145.
21. Kubička D., Kaluža L., Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 372 (2), 199.
22. Frety R., Djéga-Mariadassou G., Gusmao J., Brodzki D., Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: Hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃. *Catalysis Today*, 1989, 5, 533.
23. Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N., Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gas oil–palm oil mixtures. *Energy & Fuels*. 2012, 26 (6), 3856.
24. Furimsky E., Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 199 (2), 147.
25. Djéga-Mariadassou G., Brodzki D., Da Rocha Filho G.N., Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, 1993, 72, 543.
26. Donniss B., Egeberg R. G., Blom P., Knudsen K. G., Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. *Understanding the reaction routes*. *Topics in Catalysis*, 2009, 52 (3), 229.
27. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Pilavachi P. A., Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (17), 6651.
28. Bezergianni S., Dimitriadis A., Sfetsas T., Kalogianni A., Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (19), 7658.
29. Jeczmińska L., Porzycka-Semczuk K., Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over NiMo hydrotreatment catalyst.

Part II: Thermal effects – Experimental results. Fuel, 2014, 128, 296.

30. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Knudsen K. G., Toward hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Effect of pressure, H₂/oil ratio, and liquid hourly space velocity. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (7), 3874.
31. Guzman A., Torres J. E., Prada L. P., Nuñez M. L., Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. Catalysis Today, 2010, 156 (1-2), 38.
32. Kubička D., Bejbllová M., Vlk J., Conversion of vegetable oils into hydrocarbons over CoMo/MCM-41 catalysts. Topics in Catalysis, 2010, 53 (3-4), 168.
33. Crocker M., Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals. Cambridge: RSC Publishing, 2010, s. 288, ISBN 1849730350.
34. Sotelo-Boyás R, Liu Y., Minowa T., Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/Zelite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (5), 2791.
35. Lestari S., Mäki-Arvela P., Bernas H., Simakova O., Sjöholm R., Beltramini J., Lu G. Q. M., Myllyoja J., Simakova I., Murzin D. Y., Catalytic deoxygenation of stearic acid in a continuous reactor over a mesoporous carbon-supported Pd catalyst. Energy and Fuels, 2009, 23 (8), 3842.
36. Kubička D., Šimáček P., Žilková N., Conversion of vegetable oils into hydrocarbons. Topics in Catalysis, 2009, 52 (1-2), 161.
37. Vozka P., Váchová V., Blažek J., Katalyzátory pro hydrogenaci kapalných produktů zpracování biomasy. Paliva, 2015, 7 (3), 59.
38. Neste Oil., Neste Oil [online]. 2012 [cit. 2014-02-20]. Dostupné z: www.nesteoil.com
39. Introducing renewable diesel UPM Bioverno. UPM Biofuels [online]. [cit. 2015-10-01]. Dostupné z: www.upmbiofuels.com
40. About renewable energy group. REG [online]. [cit. 2015-10-01]. Dostupné z: www.regi.com
41. Welcome to diamond green diesel. Diamond Green Diesel [online]. [cit. 2015-10-01]. Dostupné z: www.diamondgreendiesel.com

Summary

Veronika Váchová, Petr Vozka
 University of Chemistry and Technology, Prague,
 Technická 5, 166 28 Prague 6, vachovav@vscht.cz

Processing of vegetable oils to diesel fuel

Commonly process used for production of biodiesel by transesterification of vegetable oils has many disadvantages, such as formation of oxygenated compounds, which can be hydrolyzed to acidic products (aggressive towards construction materials) and they contain double bonds that significantly impair the oxidative stability of the products. Therefore, hydrotreating of vegetable oil was developed. This process provides non-oxygenated products boiling mainly in the distillation range of diesel fuel and it has additional advantages. There is the possibility of processing vegetable oils and petroleum feedstocks together, absence of hardly processed waste products and opportunity of mixing products from hydrotreating of vegetables oils with petroleum diesel in almost any ratio due to their properties.

The hydrotreating can be used for the treatment of commonly processed vegetable oils (rapeseed, palm and soybean). Nowadays, usage of algae oils, animal fats and waste oils from the food utilization is largely discussed.

The hydrotreating involves several sequential reactions of conversion vegetable oils to fuel. Firstly, the hydrogenation of the double bonds at the alkyl chain of triglyceride takes place. Following step is the cracking of triglycerides to fatty acids and propane. The last step is the conversion of fatty acids to hydrocarbons via hydrodecarboxylation, hydrode-carbonylation and hydrodeoxygenation reactions. All of these reactions depend on the feedstock used, the catalyst and reaction conditions of the hydrotreating.

Co, Mo, Ni and W sulfides supported on alumina are mostly used catalysts for hydrotreating of petroleum stock and vegetable oils mixture. Noble metal catalysts supported on alumina are used for processing pure vegetable oils. Substantial purity of the raw material is crucial for noble metal, since even small amounts of impurities are able to deactivate the catalyst.