

VLIV PODMÍNEK HYDROGENAČNÍHO ZPRACOVÁNÍ ŘEPKOVÉHO OLEJE NA KVALITU ZÍSKANÝCH PRODUKTŮ

Veronika Váchová, Petr Straka, Anastasia Malysheva, Josef Blažek

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

Hydrogenačním zpracováním řepkového oleje prováděným s použitím sulfidického Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ katalyzátoru při teplotách 320 – 360 °C a tlacích 4 a 8 MPa byly získány plně deoxygenované produkty složené z nasycených uhlovodíků. Plyné produkty, jejichž výtěžky se pohybovaly kolem 14 hm. %, byly složeny především z CO, CO₂ a propanu. Celkový výtěžek organické fáze kapalných produktů byl cca 82 hm. %. V získaných produktech bylo výrazně více C₁₇ n-alkanu než C₁₈ n-alkanu, protože při konverzi řepkového oleje převládala hydrodekarboxylace/hydrodekarboxylace nad hydrodeoxygenací. S rostoucí teplotou se mírně snižoval výtěžek n-alkanu C₁₈ a zvyšoval výtěžek n-alkanu C₁₇. Se zvyšující se reakční teplotou se v důsledku hydrokrakování mírně zvyšoval výtěžek n-alkanů C₁₀ – C₁₆ a v důsledku izomerace výtěžek izoalkanů, s vyšším použitým tlakem se jejich výtěžek naopak mírně snižoval. Získané kapalně produkty měly velmi vysoký cetanový index (104 - 105). Jejich viskozita byla v souladu s normou ČSN EN 590 pro motorové nafty, na rozdíl od hustoty, která byla nízká, a filtrovatelnosti, která byla příliš vysoká (17 – 20 °C). Z vybraných produktů hydrogenačního zpracování řepkového oleje a fosilní motorové nafty byly připraveny směsi (10:90; 20:80 a 30:70 hm. %), jejichž základní fyzikálně-chemické parametry splňovaly požadavky normy ČSN EN 590.

Klíčová slova: sulfidický katalyzátor, hydrogenační zpracování, rostlinné oleje, motorová nafta, triglycerid

Došlo 22. 08. 2019 přijato 20. 09. 2019

1. Úvod

Hlavním důvodem produkce a následného používání biopaliv v dopravě je ochrana životního prostředí a snížení závislosti států nedisponujících zdroji ropy na jejím dovozu. Velmi zajímavou surovinou pro výrobu biopaliv je biomasa složená z triglyceridů vyšších karboxylových (mastných) kyselin, jako jsou například rostlinné oleje, živočišné tuky, použité potravinářské oleje a dokonce i oleje z mikrořas. Tyto suroviny se dnes již běžně zpracovávají na biopaliva buď procesy transesterifikace nebo hydrogenačním zpracováním [1].

Hydrogenační zpracování biomasy na bázi triglyceridů poskytuje produkt, který neobsahuje kyslík a je často obecně označován jako HVO (hydrotreated vegetable oil). Absence kyslíku v HVO oproti produktům transesterifikace je značnou výhodou, jelikož zaručuje vyšší cetanový index, termo-oxidační stabilitu a energetický obsah. Dalším pozitivem tohoto procesu je možnost zpracovávat suroviny na bázi triglyceridů společně s ropnými frakcemi na již existujících hydrogenačních jednotkách. Je však nutné počítat s tím, že vzhledem k vyššímu obsahu kyslíku v molekule triglyceridu bude vyšší spotřeba vodíku na konverzi suroviny a zvýší se i výtěžky vedlejších produktů (vody, oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, propanu a methanu), a tím i zatížení katalyzátoru [2-4]. Horší nízkoteplotní vlastnosti HVO v porovnání s fosilní motorovou naftou, plynoucí z jeho převážně n-alkanického charakteru, mohou být vylepšeny zařazením procesu hydroizomerace, při kterém dochází k přeměně n-alkanů na izoalkany [2]. Takto upravený produkt již lze s motorovou naftou míchat ve značných poměrech, pouze musí být vzata do úvahy jeho nižší hustota, která

mísící poměry omezuje. V současné době existuje několik firem, které komerčně vyrábějí bezkyslíkatou biosložku do motorových naft na bázi HVO. Jedná se například o firmu UOP (Universal Oil Products), která jako suroviny používá rostlinné oleje a živočišné tuky a koncový produkt se nazývá Green diesel [5]. Nelze opomenout ani společnost NesteOil a její produkt s obchodním označením NExBTL (NEx generation Biomass-to-Liquid) [6].

Nejvíce prozkoumanými a používanými typy katalyzátorů pro hydrogenační zpracování triglyceridů jsou sulfidické katalyzátory na bázi přechodových kovů (např. Ni-Mo, Co-Mo) nebo kovové katalyzátory na bázi drahých kovů (např. Pt, Pd) či niklu v kombinaci s vhodným vysoce porézním nosičem (např. alumině) [7]. Hydrogenační reakce jsou katalyzovány aktivními kovy nebo sulfidy kovů, zatímco izomerační a štěpné reakce probíhají na kyselých centrech nosičů. Při samotném procesu hydrogenačního zpracování nejprve dochází k hydrogenaci dvojných vazeb přítomných v nenasycených řetězcích acylů a následnému rozkladu nasyceného triglyceridu na propan a mastné kyseliny. Finální odstranění kyslíku z molekul mastných kyselin probíhá prostřednictvím tří reakčních mechanismů, jejichž rozsah závisí na použitých reakčních podmínkách a typu katalyzátoru. Jedná se o hydrodekarboxylační (HDC_n) a hydrodekarboxylační (HDC_x) reakce, při kterých dochází k odstranění kyslíku z molekuly triglyceridu za vzniku n-alkanů s lichým počtem uhlíků v řetězci a vzniku CO a vody, resp. CO₂. Třetím typem je potom hydrodeoxygenační reakce (HDO), při které vznikají n-alkany se sudým počtem uhlíků v řetězci a voda [8-10].

Konverze suroviny na n-alkany při hydrogenačním zpracování triglyceridů pomocí sulfidického Ni-Mo katalyzátoru je vyšší než při použití sulfidického Co-Mo katalyzátoru, který více přispívá k průběhu izomeračních a krakovacích reakcí. Avšak selektivita Ni-Mo katalyzátoru pro HDO reakce je vyšší ve srovnání s Co-Mo katalyzátorem, což může vést k větší spotřebě vodíku (v případě stejného stupně konverze) [11].

Absence síry v surovinách na bázi triglyceridů může způsobit postupnou deaktivaci sulfidických katalyzátorů, pokud jsou pro jejich hydrogenační zpracování použity. Tomu lze zabránit přidáním sírné sloučeniny do suroviny (H₂S nebo sloučenina, z níž H₂S vzniká), která udržuje katalyzátor v aktivní sulfidické formě. Přidaná síra reaktivuje katalyzátor po jeho interakci s vodou, která při hydrogenačním zpracování triglyceridů vzniká [10].

Zdrojem vedlejších produktů, kterými jsou především methan, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a voda, nemusí být pouze výše zmíněné reakce, ale také probíhající sekundární reakce mezi vodní parou nebo vodíkem a oxidem uhličitým a/nebo oxidem uhelnatým [12,13]. Mezi další možné reakce patří hydroizomerace, krakování, cyklizace a dehydrocyklizace, které vedou ke vzniku izoalkanů, niževroucích uhlovodíků, alkylykloalkanů a aromatických uhlovodíků. V malé míře může docházet také k polymeračním či kondenzačním reakcím [14,15].

Běžně používanými reakčními podmínkami při hydrogenačním zpracování triglyceridů jsou teploty 300 - 370 °C, tlaky od 2 do 10 MPa a přítomnost vodíku. Vodík chrání katalyzátor před jeho deaktivací tím, že pomáhá odstraňovat vodu z reakční směsi. Vyšší tlak vodíku potlačuje průběh kondenzačních reakcí vedoucích k tvorbě koksových úsad na povrchu katalyzátoru a postupnému snížení jeho aktivity [16, 17]. Za vyššího tlaku vodíku dochází k lepší deoxygenaci suroviny, a tedy i vyšší konverzi suroviny na výsledné produkty. Vyšší tlak vodíku dále potlačuje průběh nežádoucích krakovacích reakcí, které by vedly k tvorbě lehké benzinové frakce, avšak potlačuje i průběh žádoucích izomeračních reakcí za vzniku izoalkanů, které dokáží významně zlepšovat nízkoteplotní vlastnosti produktu určeného k přimíchávání do motorové nafty [18].

Za vyšších reakčních teplot dochází k vyšší produkci izoalkanů, ale vyšší reakční teplota podporuje i průběh nežádoucích krakovacích reakcí, což vede ke zvýšení výtěžku nežádoucích plynných produktů a uhlovodíků v destilačním rozmezí benzinu [16,18].

Hmotnostní prostorová rychlost suroviny (WHSV – Weight Hourly Space Velocity) je definována jako poměr hmotnostního průtoku suroviny reaktorem a hmotnosti katalyzátoru v reaktoru. Je důležitým parametrem při katalytických procesech, jelikož ovlivňuje aktivitu a životnost katalyzátoru [18]. Bylo zjištěno, že stupeň deoxygenace a konverze triglyceridů při jejich hydrogenačním zpracování klesá s rostoucí prostorovou rychlostí vlivem kratší doby zdržení suroviny na povrchu katalyzátoru. Při dosažené úplné konverzi se současně ovšem zvyšuje výtěžek žádaného produktu v destilačním roz-

mezí motorové nafty vlivem méně intenzivního krakování [19,20]. S rostoucí prostorovou rychlostí suroviny dochází ke zvýšení produkce CO, CO₂ a propanu nejenom z důvodu potlačení methanizačních reakcí a krakování propanu na lehké uhlovodíky, ale také vlivem potlačení průběhu HDO ve prospěch HDC_n a HDC_x reakcí [21]. Nižší prostorová rychlost suroviny naproti tomu průběh methanizačních reakcí podporuje.

2. Experimentální část

Pro hydrogenační zpracování řepkového oleje (dále jen HZRO) byla použita laboratorní průtočná jednotka s pevným zkrápěným ložem katalyzátoru a souproudým uspořádáním toku suroviny a vodíku. Jednotka byla vybavena trubkovým reaktorem s vnitřním průměrem 23 mm, jehož osou procházela termotrubka o průměru 4 mm s pěti termočlánky pro měření reakční teploty v katalytickém loži. Reálná reakční teplota byla potom počítána jako aritmetický průměr hodnot naměřených na těchto termočláncích.

Pro provedené experimenty byl použit sulfidický katalyzátor typu Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, který obsahoval 52,6 hm. % Al₂O₃, 5,8 hm. % NiO, 32,4 hm. % MoO₃ a 8,3 hm. % P₂O₅. Před vlastním HZRO byl katalyzátor sušen, smáčen a sířen (aktivován). Síření bylo provedeno pomocí hydrogenovaného plynového oleje s přidáním 3,8 hm. % dimetyldisulfidu při maximální teplotě 340 °C a tlaku 4 MPa.

HZRO bylo provedeno při hmotnostní prostorové rychlosti (WHSV) 2 h⁻¹, poměru vodíku k surovině 1000 m³/m³, reakčních teplotách 320; 340 a 360 °C a tlacích 4 a 8 MPa. Použit byl komerčně dostupný potravinářský řepkový olej, do kterého bylo přidáno 0,1 hm. % síry ve formě dimetyldisulfidu pro udržení aktivity sulfidického katalyzátoru.

Vznikající plynné produkty byly odebírány do vzorokovacích pytlů (Tedlar). Stanovení jejich složení bylo provedeno pomocí plynové chromatografie s plamenově ionizačním a tepelně vodivostním detektorem (GC-FID/TCD). Tepelně vodivostní detektor sloužil ke stanovení množství permanentních plynů (vodík, dusík, CO a CO₂), zatímco uhlovodíky obsažené v plynných produktech byly stanoveny pomocí plamenově ionizačního detektoru. Základní podmínky analýzy plynných produktů jsou uvedeny v tabulce 1.

Koncentrace složek plynných produktů získané z GC-FID/TCD analýzy byly následně přepočítány na jejich výtěžky dle vztahu 1:

$$y_{i(g)} = \frac{c_i \cdot \dot{V}_{(g)}}{\dot{m}_{\text{RO}}} \cdot 100 \quad (1)$$

kde, $y_{i(g)}$ (hm. %) je výtěžek složky i plynného produktu; c_i (g/m³) je koncentrace stejné složky i v odebíraných plynech; $\dot{V}_{(g)}$ (m³/h) je objemový průtok plynů za hodinu a \dot{m}_{RO} (g/h) hmotnostní průtok suroviny.

Kapalné produkty zbavené vody, coby vedlejšího reakčního produktu HZRO, byly stabilizovány oddestilováním frakce lehkých uhlovodíků vroucích do 150 °C na destilační aparatuře Fischer s HMS 500.

Tab. 1 Podmínky plynově-chromatografické analýzy plyných produktů HZRO**Tab. 1** Conditions of gas chromatographic analysis of gaseous products of the hydrotreating of rapeseed oil

| | |
|-------------------|---|
| Analytická kolona | Kapilární křemenná kolona s integrovanou stacionární fází typu Plot, CP Carbobond (délka 50 m, průměr 0,53 mm, tloušťka filmu 5 μm) |
| Technika nástřiku | Nástřík s děličem typu Split/Splitless (dělicí poměr 1:5), teplota nástřiku (výparník) 150 °C, nástřikované množství 500 μl |
| Nosný plyn | Helium, konstantní tlak 60 kPa |
| Teplotní program | Izotermický při 30 °C po dobu 5 min, následně zvýšení teploty lineárním gradientem 30 °C.min ⁻¹ na teplotu 180 °C udržovanou po dobu 30 min |
| Dělení eluentu | Kovový dělič Siltek MXT Connector (Restek), spojení s detektorem přes kovovou kapilární předkolonu Varian (délka 20 cm, průměr 0,55 mm) |
| TCD | Teplota detektoru 205 °C, průtok referenčního plynu (helium) 20 ml.min ⁻¹ , průtok doplňkového detektorového make-up plynu (helium) 5 ml.min ⁻¹ |
| FID | Teplota detektoru 250 °C, průtok vodíku 30 ml.min ⁻¹ , průtok vzduchu 300 ml.min ⁻¹ , průtok doplňkového detektorového make-up plynu (helium) 20 ml.min ⁻¹ |

Následně bylo pomocí GC-FID analýzy zjištěno složení takto stabilizovaných kapalných produktů. Identifikace n-alkanů obsažených v produktech byla provedena porovnáním jejich retenčních časů s retenčními časy standardní směsi n-alkanů (C₆ – C₃₀). Podmínky provedené GC-FID analýzy jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2 Podmínky plynově-chromatografické analýzy kapalných produktů HZRO**Tab. 2** Conditions of gas chromatographic analysis of liquid products of the hydrotreating of rapeseed oil

| | |
|-------------------|--|
| Analytická kolona | Kapilární křemenná kolona s nepolární stacionární fází typu PDMS (délka 15 m, průměr 0,32 mm, tloušťka filmu 0,52 μm) |
| Nástřík | Nástřík s děličem typu Split/Splitless (dělicí poměr 1:100), teplota nástřiku (výparník) 320 °C, nástřikované množství 0,2 μl |
| Nosný plyn | Dusík, konstantní tlak 20 kPa |
| Teplotní program | Izotermický při 40 °C po dobu 3 min, následně zvýšení teploty lineárním gradientem 8 °C.min ⁻¹ na teplotu 280 °C udržovanou po dobu 10 min |
| FID | Teplota detektoru 320 °C, průtok vodíku 30 ml.min ⁻¹ , průtok vzduchu 300 ml.min ⁻¹ , průtok doplňkového detektorového make-up plynu (dusík) 20 ml.min ⁻¹ |

Výtěžky jednotlivých složek kapalného produktu byly spočítány z jejich relativního obsahu získaného GC-FID analýzou dle vztahu 2:

$$y_{i(l)} = w_i \cdot y_{OF} \quad (2)$$

kde, $y_{i(l)}$ (hm. %) je výtěžek složky i kapalného produktu; w_i (hm. %) je hmotnostní zlomek složky i v kapalném produktu a y_{OF} (hm. %) výtěžek organické fáze kapalného produktu.

Kapalné produkty HZRO a jejich směsi s motorovou naftou byly porovnávány pomocí základních fyzikálně-chemických vlastností s normou ČSN EN 590 pro motorové nafty (hustota, kinematičká viskozita, filtrovatelnost za chladu a cetanový index).

Měření hustoty bylo provedeno postupem popsaným normou ČSN EN ISO 12185. Hustota samotných kapalných produktů HZRO byla, vzhledem k tomu, že produkty byly za laboratorní teploty polotuhé až tuhé konzistence, změřena při teplotách 25 a 40 °C a následně přepočítána na hustotu při teplotě 15 °C extrapolací.

Měření hustoty směsi produktů HZRO s motorovou naftou bylo provedeno rovnou při teplotě 15 °C. Kinematičká viskozita samotných produktů i jejich směsi s motorovou naftou byla změřena dle normy ČSN EN 16896 a filtrovatelnost za chladu (CFPP – Cold Filter Plugging Point) dle normy ČSN EN 116. Cetanový index (CI) byl spočítán podle EN ISO 4264 na základě hustoty a destilační křivky, která byla přepočtena z výsledku simulované destilace dle ISO 3405. Simulovaná destilace byla provedena dle normy ASTM D2887.

3. Výsledky a diskuse

V rámci experimentů bylo testováno šest reakčních podmínek HZRO. Označení získaných produktů, použitý reakční tlak a průměrná reakční teplota hydrogenačního zpracování jsou shrnuty v tabulce 3. Měřené teploty v katalytickém loži se pohybovaly například pro produkt 320/4 od 320 do 323 °C. Nejnižší teplota byla měřena na vstupu i výstupu z katalytického lože a nejvyšší v jeho střední části. Pro ostatní získané produkty byl měřený teplotní profil hodně podobný, maximální difference dosažených teplot byla 4 °C.

Tab. 3 Reakční podmínky a označení produktů HZRO**Tab. 3** Reaction conditions and labeling of products from hydrotreating of rapeseed oil

| Označení produktu | Průměrná reakční teplota (°C) | Reakční tlak (MPa) |
|-------------------|-------------------------------|--------------------|
| 320/4 | 317 | |
| 340/4 | 339 | 4 |
| 360/4 | 358 | |
| 320/8 | 318 | |
| 340/8 | 338 | 8 |
| 360/8 | 358 | |

Výtěžky jednotlivých produktů se s reakční teplotou ani tlakem hydrogenačního zpracování víceméně neměnily. Maximální obsah oddestilované uhlovodíkové frakce vroucí do 150 °C byl 1 hm. % a reakční podmínky hydrogenačního zpracování neměly na tento obsah vliv. Výtěžek kapalně organické fáze se pohyboval kolem

82 hm. %, výtěžek vody byl při všech testovaných reakčních podmínkách přibližně 6 hm. %, zbytek suroviny (cca 14 hm. %) přešel na plynné produkty. Celkové výtěžky všech produktů přesahují 100 hm. %, protože při použitých reakčních podmínkách je průměrná spotřeba vodíku 25 g na 1000 g řepkového oleje.

3.1. Složení plynných produktů

Plynné produkty byly převážně tvořeny vodíkem díky jeho velkému přebytku (až třicetinásobek vůči ostatním složkám), nicméně dále budou diskutovány pouze plynné produkty HZRO, které byly tvořeny především z CO, CO₂ a propanu (viz tabulka 4). Z této tabulky je jasně patrné, že vyšší teplota i tlak HZRO podporovaly průběh hydrodekarboxylačních reakcí na úkor hydrodekarbonylačních, což dokládá zvyšující se výtěžek CO₂ oproti snižujícímu se výtěžku CO. Mírný pokles výtěžku propanu a zvýšení výtěžků methanu a ostatních plynů se zvyšující se reakční teplotou a tlakem lze pravděpodobně přisoudit lehce se zvyšujícímu rozsahu štěpných reakcí. Skupina ostatních plynů obsahovala především ethan (maximální výtěžek 0,14 hm. % při 360 °C a 8 MPa) a dále nasycené C₄ popřípadě C₅ uhlovodíky. Obsah těchto plynů se víceméně neměnil s ohledem na chybu měření.

Tab. 4 Výtěžky jednotlivých složek plynných produktů HZRO (hm. %)

Tab. 4 Yields of individual compounds of gaseous products obtained from hydrotreating of rapeseed oil (wt. %)

| Produkt | CO | CO ₂ | Metan | Propan | Ostatní plyny |
|---------|-----|-----------------|-------|--------|---------------|
| 320/4 | 4,5 | 4,1 | 0,4 | 5,5 | 0,1 |
| 340/4 | 4,0 | 4,6 | 0,4 | 5,0 | 0,1 |
| 360/4 | 3,4 | 5,1 | 0,5 | 5,0 | 0,2 |
| 320/8 | 2,6 | 5,8 | 0,4 | 5,5 | 0,2 |
| 340/8 | 2,8 | 6,3 | 0,8 | 5,9 | 0,2 |
| 360/8 | 2,3 | 6,4 | 0,7 | 4,7 | 0,2 |

3.2. Složení stabilizovaných kapalných produktů

Pomocí analýzy GC-FID bylo prokázáno, že za všech zvolených reakčních podmínek HZRO bylo dosaženo plné deoxygenace triglyceridů na uhlovodíky. Výtěžky jednotlivých kapalných uhlovodíků nebo jejich skupin jsou uvedeny v tabulce 5. Z výsledků je zřejmé, že dominantními složkami kapalných produktů byly n-alkany C₁₇ a C₁₈. Z poměru jejich výtěžků je patrné, že nižší tlak hydrogenačního zpracování ve větší míře podporoval hydrodekarbonylační a hydrodekarboxylační reakce na úkor hydrodeoxygenačních. S rostoucí reakční teplotou se zvyšoval výtěžek n-alkanů s 10 - 16 uhlíkovými atomy v řetězci z důvodu intenzivnějších krakovacích reakcí. Zároveň však reakční tlak ani teplota neměly prokazatelný vliv na výtěžek n-alkanů s 19 - 24 uhlíky v molekule.

Tab. 5 Výtěžky kapalných uhlovodíků z HZRO (hm. %)

Tab. 5 Yields of individual compounds of liquid products obtained from hydrotreating of rapeseed oil (wt. %)

| Produkt | n-alkany | | | | Izoalkany |
|---------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|-----------|
| | C ₁₀ - C ₁₆ | C ₁₇ | C ₁₈ | C ₁₉ - C ₂₄ | |
| 320/4 | 4,2 | 51,8 | 20,3 | 2,3 | 2,9 |
| 340/4 | 4,3 | 55,6 | 15,8 | 2,4 | 4,6 |
| 360/4 | 4,5 | 56,0 | 14,5 | 2,5 | 5,5 |
| 320/8 | 4,1 | 48,4 | 24,8 | 2,4 | 2,6 |
| 340/8 | 4,1 | 50,9 | 21,2 | 2,4 | 3,4 |
| 360/8 | 4,5 | 52,1 | 19,2 | 2,3 | 4,9 |

Nižší reakční tlak a vyšší reakční teplota podporovaly tvorbu izoalkanů, jejichž přítomnost je v kapalném produktu žádoucí kvůli jejich pozitivnímu vlivu na nízkoteplotní vlastnosti výsledného produktu.

3.3. Fyzikálně-chemické vlastnosti kapalných produktů

V tabulce 6 jsou shrnuty vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti stabilizovaných kapalných produktů HZRO. Je patrné, že nejvyšší hustotu měly produkty získané při nejnižší reakční teplotě 320 °C, přičemž reakční tlak neměl na hustotu téměř žádný vliv. S rostoucí reakční teplotou se hustota produktů mírně snižovala. Hustoty všech produktů HZRO byly výrazně nižší, než jsou hodnoty požadované normou ČSN EN 590 pro motorovou naftu (820 - 845 kg.m⁻³). Důvodem je nedetekovatelný obsah aromátů, které jsou však v motorové naftě běžně přítomny a mají výrazně vyšší hustotu než přítomné alkyly.

Změny kinematické viskozity všech stabilizovaných kapalných produktů HZRO s reakční teplotou a tlakem byly stejné jako v případě hustoty. Na rozdíl od hustoty byla však kinematická viskozita těchto produktů v mezích požadovaných pro motorovou naftu (2,0 - 4,5 mm².s⁻¹) dle normy ČSN EN 590.

Tab. 6 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti stabilizovaných kapalných produktů HZRO

Tab. 6 The selected physico-chemical properties of stabilized liquid products obtained from hydrotreating of rapeseed oil

| Produkt | Kinemat. viskozita při 40 °C (mm ² .s ⁻¹) | Hustota při 15 °C (kg.m ⁻³) | CFPP (°C) | Cetanový index |
|---------|--|---|-----------|----------------|
| 320/4 | 3,57 | 784,2 | 19 | 104 |
| 340/4 | 3,52 | 783,9 | 18 | 105 |
| 360/4 | 3,50 | 783,0 | 17 | 104 |
| 320/8 | 3,59 | 784,3 | 20 | 105 |
| 340/8 | 3,54 | 783,6 | 20 | 105 |
| 360/8 | 3,49 | 783,2 | 19 | 105 |

Z tabulky 6 je dále patrné, že cetanový index (CI) byl pro všechny získané produkty HZRO víceméně stejný a velmi vysoký, a použité reakční teploty ani tlaky tudíž neměly na jeho hodnotu vliv. Minimální hodnota cetanového indexu dle ČSN EN 590 je 51. Vysoké a nevyhovující hodnoty filtrovatelnosti jsou způsobeny vysokým obsahem n-alkanů. Nevyhovující filtrovatelnost kapalných produktů HZRO lze zlepšit buď jejich hydroizomerací, nebo ji lze zmírnit jejich přimícháním do fosilní motorové nafty.

3.4. Vlastnosti směsí kapalných produktů hydrogenačního zpracování řepkového oleje a hydrorafinovaných ropných destilátů

Pro posouzení, zda by bylo možné vybrané kapalné stabilizované produkty HZRO (320/4, 360/4, 360/8) přimíchávat do motorové nafty, byly připraveny jejich směsi s fosilní neaditivovanou motorovou naftou. Ta byla připravena smícháním 20 hm. % hydrogenovaného petroleje (HPET) a 80 hm. % hydrogenovaného plynového oleje (HPO) a je dále nazývána SHRD (směs hydrorafinovaných ropných destilátů). Připraveny byly směsi s obsahem 10; 20 a 30 hm. % produktů HZRO, které byly nazvány kombinací označení použitého produktu HZRO a jeho obsahu ve směsi, např. 10-320/4 (tzn. 10 hm. % produktu HZRO 320/4 ve směsi).

Připravené směsi byly charakterizovány na základě vybraných fyzikálně-chemických parametrů (viz tabulka 7) a ty byly následně porovnávány s normovanými požadavky pro motorovou naftu dle ČSN EN 590.

S rostoucím obsahem produktů HZRO ve směsích (20 a 30 hm. %) se zvyšovaly hodnoty kinematické viskozity, což bylo důsledkem vyšší viskozity produktů HZRO (cca $3,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ve srovnání se SHRD ($2,83 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Směsi s přídavkem 10 hm. % produktů HZRO naproti tomu vykazovaly stejnou kinematickou viskozitu jako SHRD. Všechny hodnoty viskozit však byly v souladu s požadovaným rozmezím $2,0 - 4,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ stanoveného normou ČSN EN 590.

Hustota směsí se snižovala s rostoucím obsahem produktů HZRO, které měly výrazně nižší hustotu (cca $784 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ve srovnání se SHRD ($838,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Se zvyšujícím se obsahem produktů HZRO tak klesala hustota lineárně o cca $6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ se zvýšením obsahu produktů HZRO o 10 hm. % pro všechny připravené směsi. Hodnoty hustoty všech připravených směsí splňovaly požadavky normy ČSN EN 590 pro motorovou naftu ($820 - 845 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). S dalším navýšením obsahu produktů HZRO by však hustota výsledné směsi již nedosáhla stanovené minimální hodnoty $820 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, pro přípravu směsí s vyšším obsahem HZRO by musela být použita nafta ropného původu s vyšší hustotou.

Cetanový index směsí a samotné SHRD byl vypočten podle stejného postupu jako v případě produktů HZRO. Jak se dalo očekávat, s přídavkem produktů HZRO cetanový index směsí narůstal, přičemž jeho hodnota se zvyšovala o cca 5 jednotek se zvýšením obsahu produktů HZRO ve směsi o 10 hm. %

Tab. 7 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti směsí produktů HZRO a SHRD

Tab. 7 The selected physico-chemical properties of mixtures of products obtained by hydrotreating rapeseed oil and mixtures of hydrotreated petroleum distillates

| Vzorek | Kinemat. viskozita při 40 °C ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | Hustota při 15 °C ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) | CFPP (°C) | Cetanový index |
|------------|--|---|-----------|----------------|
| 10-320/4 | 2,82 | 832,5 | -5 | 56 |
| 20-320/4 | 2,89 | 826,8 | -6 | 60 |
| 30-320/4 | 2,98 | 821,2 | -2 | 65 |
| 10-360/4 | 2,83 | 832,4 | -4 | 56 |
| 20-360/4 | 2,91 | 826,7 | -7 | 60 |
| 30-360/4 | 2,95 | 820,9 | -3 | 65 |
| 10-320/8 | 2,83 | 832,5 | -3 | 56 |
| 20-320/8 | 2,91 | 826,6 | -5 | 61 |
| 30-320/8 | 2,94 | 821,0 | -1 | 65 |
| 10-360/8 | 2,83 | 832,4 | -5 | 55 |
| 20-360/8 | 2,89 | 826,6 | -7 | 61 |
| 30-360/8 | 2,95 | 820,9 | -2 | 65 |
| SHRD | 2,83 | 838,3 | -2 | 51 |
| ČSN EN 590 | 2,00 - 4,50 | 820,0 - 845,0 | -20 až 0* | Min. 51 |

* maximální hodnoty filtrovatelnosti pro třídy B (0 °C), D (-10 °C), F (-20 °C) motorové nafty vhodné k použití v mírných klimatických podmínkách

Mnohem zajímavější byly naměřené hodnoty filtrovatelnosti směsí. Vzhledem k chybě stanovení zkušební metody 1 °C lze říci, že mezi jednotlivými směsmi se stejným obsahem produktů HZRO nebyly pozorovány výrazné rozdíly. Jediný větší rozdíl byl zaznamenán u směsí připravených z produktů HZRO získaného při teplotě 320 °C a tlaku 8 MPa, které vykazovaly lehce horší chování. Bylo to pravděpodobně způsobeno nejvyšším obsahem C_{18} n-alkanu a naopak nejnižším obsahem izoalkanů (viz tabulka 5). Z výsledků filtrovatelnosti směsí je patrné, že přídavkem 20 hm. % produktů HZRO do motorové nafty lze překvapivě dosáhnout mírného zlepšení filtrovatelnosti. Všechny změřené směsi by svými hodnotami filtrovatelnosti spadaly do třídy B (letní typ motorové nafty). Tak velkého zlepšení filtrovatelnosti, aby bylo možné směsi zařadit do třídy D (přechodový typ) nebo třídy F (arktický typ), nebylo dosaženo.

4. Závěr

V rámci této práce byl studován vliv reakčních podmínek hydrogenačního zpracování řepkového oleje (HZRO) na složení kapalných a plyných produktů a fyzikálně-chemické vlastnosti stabilizovaných kapalných produktů. Pro experimenty byl zvolen sulfidický katalyzátor na bázi $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, reakční teploty 320 – 360 °C, tlaky 4 a 8 MPa a WHSV 2,0 h⁻¹. U všech

získaných produktů při použití zmíněných podmínek bylo dosaženo plné deoxygenace.

Kromě vodíku, který byl při HZRO použit ve velkém přebytku, byly plynné produkty složeny převážně z CO, CO₂ a propanu. Výtěžek CO byl nižší u produktů získaných při vyšším tlaku a vyšších reakčních teplotách a zcela opačné chování bylo zaznamenáno pro CO₂. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že vyšší teplota i tlak HZRO podporovaly průběh hydrodekarboxylačních reakcí na úkor hydrodekarboxylačních. Se zvyšující se reakční teplotou se výtěžek propanu lehce snižoval.

Nižší tlak a vyšší reakční teplota podporovaly štěpné a izomerační reakce, což se projevilo v nárůstu výtěžků kratších kapalných n-alkanů C₁₀ až C₁₆ a izoalkanů. Naopak vyšší tlak a nižší reakční teplota podporovaly hydrodeoxygenační reakce, což dokazoval zvyšující se výtěžek C₁₈ n-alkanu.

Získané stabilizované kapalné produkty HZRO měly velmi vysoký cetanový index (104 - 105). Jejich viskozita byla v souladu s normou ČSN EN 590 pro motorové nafty, na rozdíl od hustoty, která byla nízká, a filtrovatelnosti, která byla příliš vysoká (17 - 20 °C).

Po smíchání produktů HZRO se směsí hydrorafinovaných ropných destilátů (SHRD) již byly hodnoty základních fyzikálně-chemických parametrů všech připravených směsí (do 30 hm. % produktů HZRO) v souladu s požadavky normy ČSN EN 590 pro motorovou naftu. S rostoucím obsahem produktů HZRO se snižovala hustota a naopak se zvyšovala hodnota cetanového indexu. Filtrovatelnost směsí vykazovala neočekávaně nejnižší hodnoty při přidavku 20 hm. % produktů HZRO.

Ze získaných výsledků vyplývá, že hydrogenační zpracování řepkového oleje lze se sulfidickým Ni-Mo/γ-Al₂O₃ katalyzátorem provozovat při reakční teplotě 320 °C, tlaku 4 MPa a WHSV 2,0 h⁻¹ pro dosažení plné deoxygenace. Výsledkem je směs uhlovodíků, kterou lze přimíchávat do motorové nafty v množství až 30 hm. %, případně i větším, pokud se použije minerální základ s vyšší hustotou než v této práci.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou operačního programu Praha - Konkurenceschopnost (CZ.2.16/3.1.00/24501) a národního programu udržitelnosti (NPU I LO1613) MSMT-43760/2015) a podporou MŠMT ČR z institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace IČ 60461373.

Literatura

1. Kordulis C., Bourikas K., Gousi M., Kordouli E., Lycourghiotis A.: Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181, 156
2. 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.
3. Šimáček P., Kubička D., Pospíšil M., Šebor G.: Hydrorafinace plynového oleje s přidavkem upotřebeného fritovacího oleje. *Paliva* 2012, 4, 28
4. Tomášek J., Blažek J., Trudu J., Šimáček P.: Vlastnosti motorové nafty připravené hydrorafinací středních destilátů a řepkového oleje. *Paliva*, 2014, 6, 29
5. Kalnes T.N., Koers K.P., Marker T., Shonnard D.R.: A techno-economic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2009, 28, 111
6. Mikkonen S., Hartikka T., Kuronen M., Saikkonen P.: *Hydrotreated Vegetable Oil - A Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines*. Neste Oil Proprietary Publication, 2012
7. 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
8. Crocker M.: *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. Cambridge: RSC Publishing, 2010, 384
9. 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
10. Vozka P., Váchová V., Blažek J.: Katalyzátory pro hydrogenaci kapalných produktů zpracování biomasy. *Paliva*, 2015, 7, 59
11. Veriansyah B., Han J. Y., Kim S. K., Hong S. A., Kim Y. J., Lim J. S., Shu Y.-W., Oh S.-G., Kim J.: Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 2012, 94, 578
12. Papayannakos N., Apostolopoulos V., Matsoukas A., Sebos I.: Catalytic hydroprocessing of cotton seed oil in petroleum diesel mixtures. *Fuel*, 2009, 88, 145
13. Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N.: Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gas oil-palm oil mixtures. *Energy*, 2012, 26, 3856
14. Halford N. G., Karp A.: *Energy crops*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011, 426, 117
15. Mortensen P. M., Gardini D., de Carvalho H. W., Damsgaard C. D., Grunwaldt J.-D., Jensen P. A., Wagner J. B., Jensen A. D.: Stability and resistance of nickel catalysts for hydrodeoxygenation: carbon deposition and effects of sulfur, potassium, and chlorine in the feed. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4, 3672
16. 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*, 2013, 3, 70

17. Pattanaik B. P., Misra R. D.: Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73, 545
18. Sonthalia A., Kumar N.: Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 92, 1
19. 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 & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50, 3874
20. Yang Y., Wang Q., Zhang X., Wang L., Li G.: Hydrotreating of C₁₈ fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116, 165
21. Srifa A., Faungnawakij K., Itthibenchapong V., Viriya-empikul N., Charinpanitkul T., Assabumrungrat S.: Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*, 2014, 158, 81

Summary

Influence of conditions of rapeseed oil hydrotreating on the products quality

Veronika Váchová, Petr Straka, Anastasia Malysheva, Josef Blažek

Hydrotreating of rapeseed oil was performed using sulphidic Ni-Mo/γ-Al₂O₃ catalyst. Six product sets were prepared at WHSV (Weight Hourly Space Velocity) 2.0 h⁻¹, reaction pressures 4 and 8 MPa and reaction temperatures 320; 340 and 360 °C. The influence of the reaction conditions on products composition and their physico-chemical properties was studied.

Under all tested reaction conditions, full deoxygenation of triglycerides was achieved. The yield of the liquid organic phase (after water separation) was about 82 wt. % and it was almost the same for all reaction conditions. Water yield was about 6 wt. % and the yield of gaseous product was around 14 wt. %.

The gaseous products consisted mainly of CO, CO₂ and propane, in addition to hydrogen, which was used in large excess in the process. The CO yield was lower in case of higher reaction temperatures and higher pressure, and completely opposite behaviour was observed for CO₂. This was probably due to the fact that both higher reaction temperature and pressure supported the course of hydrodecarboxylation reactions at the expense of hydrodecarbonylation reactions. The yields of other gaseous products, consisting mainly of methane, ethane, C₄ and C₅ saturated hydrocarbons, slightly increased, as the reaction temperature and pressure increased.

The higher reaction temperature and lower pressure promoted cracking and isomerization reactions. It resulted in increased yields of shorter C₁₀ - C₁₆ n-alkanes and isoalkanes. On the other hand, higher pressure and lower reaction temperature promoted hydrodeoxygenation reactions, as was evidenced by increasing yields of C₁₈ n-alkane.

All liquid organic products of hydrotreating of rapeseed oil showed very similar kinematic viscosity. The density of these products only slightly decreased with increasing reaction temperature and the reaction pressure did not affect the density significantly. The cetane index of all liquid products was not affected by reaction conditions and exceeded 100 due to the high content of n-alkanes. The values of CFPP (Cold Filter Plugging Point) were always very high (around 20 °C) due to the high content of n-alkanes in liquid products. The viscosity and cetane index met requirements of the standard ČSN EN 590 for diesel fuel in contrast to density and CFPP.

Selected liquid products of hydrotreating of rapeseed oil were mixed with a mixture of hydrotreated petroleum distillates to simulate their addition to diesel fuel. The contents of 10; 20 and 30 wt. % of hydrotreated rapeseed oil in resulting mixtures were tested. The basic physico-chemical properties of the prepared mixtures (including the mixture of hydrotreated petroleum distillates itself) were subsequently compared with the values required by the standard ČSN EN 590 for diesel fuel. With increasing content of hydrotreated rapeseed oil in the final mixture, the density decreased and the cetane index increased. The mixtures with 20 wt. % of hydrotreated rapeseed oil showed unexpectedly the lowest values of CFPP. The values of all selected physico-chemical parameters of all prepared mixtures were in accordance with the requirements of the standard ČSN EN 590 for diesel fuel. However, with a further increase of the content of hydrotreated rapeseed oil, the density of the resulting mixtures would probably no longer reach the minimum value in this standard, only if the used petroleum distillates for mixing will have higher density, than which were used for these experiments.

The obtained results show that the hydrotreating of rapeseed oil can be performed with sulphidic Ni-Mo/γ-Al₂O₃ catalyst at a reaction temperature of 320 °C, the pressure of 4 MPa and WHSV of 2.0 h⁻¹ to achieve fully deoxygenated products. It results in a high-quality renewable hydrocarbon mixture that can be blended into diesel fuel up to 30 wt. %.