

Sposób otrzymywania węglowodorów parafinowych z tłuszczów pochodzenia naturalnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania węglowodorów parafinowych z tłuszczów pochodzenia naturalnego, zwłaszcza odpadowych olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych lub olejów z alg.

Wysokie koszty wydobycia i przerobu paliw kopalnych oraz zmniejszające się ich zasoby, a także ograniczone rezerwy ropy na świecie zwiększyły zainteresowanie źródłami odnawialnymi. Paliwami otrzymywanymi ze źródeł odnawialnych są najczęściej etanol z kukurydzy i cukru oraz oleje roślinne stosowane jako oleje napędowe. W obszarze paliw dieslowskich, pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, można wyszczególnić dwa obszary: *bio-diesel* (estry metylowe kwasów tłuszczowych), opisane przykładowo w: D. Srivivas, J.K. Satyarthi, Catal. Surv. Asia, 2011, 15,145, E.F. Romalho i in., J. Therm. Anal. Calorim., 2011, 106, 825, C.L. Bianchi i in., Catal. Lett., 2010, 134, 179 oraz *green diesel* tj. zielony olej napędowy (parafiny otrzymane z kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych i tłuszczach zwierzęcych), znany przykładowo z amerykańskiego opisu patentowego US 8,119,847. Estry metylowe, głównie liniowych C₁₄ do C₂₂ kwasów karboksylowych, mogą być bezpośrednio stosowane jako paliwo lub mogą być mieszane z olejem napędowym z rafinacji ropy naftowej. Do wykorzystywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako paliwo Diesla, konieczne są kosztowne modyfikacje silnika wysokoprężnego oraz wtryskiwaczy. Stosowanie biodiesla zwiększa koszty eksploatacji ze względu na małą smarowność, a zimowe warunki pogodowe powodują znaczne ograniczenia ich stosowania.

Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki w ograniczeniach stosowania biodiesla poszukuje się alternatywnych paliw. Perspektywiczne jest pozyskiwanie z surowców odnawialnych zielonego oleju napędowego (biopaliwa II i III generacji) w wyniku konwersji kwasów tłuszczowych z triglicerydów i/lub wolnych kwasów tłuszczowych pochodzących z tłuszczów pochodzenia naturalnego, zwłaszcza odpadowych olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych czy olejów z alg do liniowych alifatycznych węglowodorów nasyconych (parafin). Zielony olej napędowy posiada wysoką liczbę cetanową, która jest niezbędna do

utrzymania wysokiej sprawności silników Diesla (opis patentowy US 8,119,847) i może być stosowany jako samoistne paliwo lub w mieszaninie z olejem z surowców naftowych, przy czym do jego zastosowania właściwie nie konieczne są modyfikacje silnika i może być przetwarzany w rafineriach obecnie przystosowanych do rafinacji ropy naftowej.

Obecnie wszelkie odpady rozpatruje się jako źródło surowców do produkcji innych, pełnowartościowych produktów. Oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce oraz różnego rodzaju spożywcze odpady tłuszczowe stanowią część odpadów sklasyfikowanych w Katalogu Odpadów (Dz.U nr 112 z 2001, poz. 1206), głównie w grupie 2. Odpady te muszą być odpowiednio zagospodarowane, by nie stwarzały zagrożenia dla środowiska naturalnego. W przypadku alg, z których będą produkowane biopaliwa III generacji, szczególnie cenne będą glony o wysokiej zawartości lipidów (w niektórych gatunkach zawartość oleju przekracza 80% suchej biomasy alg). Wykorzystanie glonów jako roślin energetycznych ma ogromny potencjał ze względu na ich szybką adaptację do warunków wzrostu, możliwość uprawy zarówno w wodach słodkich lub morskich i uniknięcie konieczności wykorzystywania gruntów pod uprawy. Ponadto, dwie trzecie powierzchni Ziemi pokryte jest wodą wobec czego glony będą stanowiły źródło odnawialne o ogromnym potencjale dla światowych potrzeb energetycznych.

Wzrost udziału biokomponentów w rynku paliw ciekłych i biopaliw ciekłych zużywanych w transporcie jest istotnym elementem zrównoważonego rozwoju, prowadzącym do poprawy bezpieczeństwa energetycznego poprzez dywersyfikację źródeł zaopatrzenia w paliwa i zmniejszenie zależności od importu ropy naftowej, przy jednoczesnym pozytywnym wpływie na środowisko poprzez właściwą gospodarkę odpadami. Przewiduje się, że rynek węglowodorów syntetycznych otrzymywanych z biomasy będzie rozwijał się dynamicznie, stanowiąc w przyszłości substytut ropy naftowej.

W literaturze opisywane są najczęściej dwa sposoby otrzymywania parafin z kwasów tłuszczowych, tj. poprzez reakcję hydroodtlenienia (ang. *hydrodeoxygenation*, HDO) ($R-COOH + 3H_2 \rightarrow R-CH_3 + 2H_2O$) oraz dekarboksylacji (ang. *decarboxylation*) ($R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$), opisane przykładowo w J-G. Na i in., Catal. Today, 2012, 185, 313. W reakcji HDO usuwany jest z kwasów tłuszczowych tlen w postaci wody (hydrogenoliza). W procesie HDO wykorzystywane są typowe katalizatory hydrrafinacji, np. Ni/Mo lub Co/Mo. Metoda HDO zapewnia produkcję czystych węglowodorów, które są w pełni kompatybilne z konwencjonalnymi paliwami, jednak jest energochłonna, ponieważ wymaga użycia wysokociśnieniowego strumienia wodoru, a w sytuacji komercjalizacji procesu niezbędne byłoby minimalizowanie zużycia gazowego wodoru. Z tych względów proces dekarboksylacji

kwasów tłuszczowych, z usunięciem CO₂ z cząsteczki, stanowi doskonałą alternatywę dla HDO, pomimo, że otrzymywane węglowodory mają o jeden atom węgla mniej w cząsteczce. W odróżnieniu od HDO w procesie dekarboksylacji nie jest produkowana woda, co korzystnie wpływa m.in. na aktywność katalizatora. Obie metody prowadzone są jednak pod zwiększonym ciśnieniem w układach periodycznych.

Znane jest z opisu patentowego US 8,119,847 rozwiązanie dotyczące jednostopniowego sposobu przerobu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych do parafin metodą HDO wobec aktywnych metali i ich mieszanin (Ni, Co, Mo, W, Ni/Mo, Co/Mo), naniesionych na grafit lub tlenki glinu, krzemu oraz zeolitów (ZSM-5, ZSM-11, zeolit Y, mordenit, bata). Proces prowadzono w autoklawie w temp. 250—450°C, pod ciśnieniem wodoru 3,4—17,2 MPa. Otrzymano z wysoką selektywnością parafiny w których stosunek węglowodorów nieparzystych do parzystych wynosi 2:1.

W publikacji M. Snare i in., Fuel, 2008, 87, 933 opisano sposób otrzymywania węglowodorów z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych wobec Pd/C w temp. 300—360°C pod ciśnieniem wodoru 1,5—2,7 MPa. W produktach oprócz węglowodorów stwierdzono obecność znacznych ilości nieprzereagowanych kwasów karboksylowych.

Znany jest z publikacji J-G. Na i in., Catal. Today, 2012, 185, 313 nowatorski sposób otrzymywania parafin w reakcji dekarboksylacji, któremu poddawano olej z mikroalg słodkowodnych, przy czym olej z alg zawierający 36% triglicerydów poddawano uprzednio wstępnej pirolizie (600°C, 1 h) celem otrzymania surowca do dekarboksylacji zawierającego wolne kwasy tłuszczowe C₁₆ i C₁₈, węglowodory oraz związki zawierające czyste heteroatomy azotu lub siarki. Lotne kwasy, aldehydy, ketony i związki furanowe powstające w procesie pirolizy wydzielano ze strumienia kierowanego do procesu dekarboksylacji. Proces dekarboksylacji prowadzono w autoklawie w temp. 350—400°C wobec hydrotalkitów. Otrzymano głównie alkany C₁₅ i C₁₇ oraz częściowo nieprzereagowane kwasy karboksylowe. Po pierwszym etapie (piroliza) zawartość frakcji dieslowskiej wynosiła 35%, natomiast po dekarboksylacji 83,8%.

Stwierdzono, że nasycone alifatyczne węglowodory syntetyczne (parafiny) można otrzymać z wysoką wydajnością z tłuszczów pochodzenia naturalnego i/lub odpadów tłuszczowych prowadząc proces według wynalazku w warunkach ciśnienia atmosferycznego w sposób ciągły w obecności katalizatorów heterofazowych.

Sposób otrzymywania węglowodorów parafinowych z tłuszczów pochodzenia naturalnego i/lub odpadów tłuszczowych, według wynalazku polega na tym, że w sprzężonym układzie przepływowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, w podwyższonej temperaturze, w

obecności gazu obojętnego, wobec katalizatorów heterofazowych prowadzi się dwuetapowy proces, w którym w pierwszym etapie surowy odpad tłuszczowy roślinny lub zwierzęcy, bądź nieodpadowy tłuszcz naturalny, poddaje się termicznej przemianie w ściśle określonych warunkach (powstaje frakcja 1), a następnie otrzymany produkt z pierwszego etapu kontaktuje się w celu uwodornienia obecnych w nim olefin ze sprężonym czystym wodorem lub mieszaniną wodoru i tlenku węgla, otrzymaną w wyniku selektywnego rozkładu metanolu (powstaje frakcja 2).

Otrzymanej w pierwszym etapie sposobu według wynalazku frakcji (frakcja 1) ze względu na duży stopień nienasycenia węglowodorów nie można bezpośrednio zastosować jako biokomponent do paliw lub biopaliwo, dlatego konieczny jest dalszy jej przerób polegający na uwodornieniu występujących w niej olefin (frakcja 2).

Warunki termodynamiczne procesu uwodornienia frakcji 1, prowadzonego przy użyciu metanolu jako donora wodoru, są łagodniejsze niż w przypadku bezpośredniej redukcji wodorem. Stwierdzono, że obecność tlenku węgla wpływa korzystnie na przebieg reakcji uwodornienia związków nienasyconych pod ciśnieniem atmosferycznym, zwłaszcza dla związków powyżej C_{20} , w przypadku których reakcja uwodornienia przy użyciu czystego wodoru nie zachodzi.

Sposób otrzymywania węglowodorów parafinowych z tłuszczów pochodzenia naturalnego, zwłaszcza z odpadowych olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych lub olejów z alg, według wynalazku, polega na tym, że proces prowadzi się dwuetapowo, w sprężonym układzie przepływowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, wobec katalizatorów heterofazowych, poddanych uprzednio termicznej aktywacji, korzystnie w temperaturze 450°C w strumieniu powietrza przez 1 godzinę, przy czym w pierwszym etapie tłuszcz i/lub odpad tłuszczowy ogrzewa się w temperaturze $100\text{-}500^{\circ}\text{C}$, w obecności gazu obojętnego, wobec katalizatora, którym jest tlenek metalu naniesiony na nośnik tlenkowy lub mieszanina co najmniej dwóch tlenków metali naniesiona na nośnik tlenkowy, a następnie otrzymany produkt pierwszego etapu kontaktuje się, w obecności gazu obojętnego, w temperaturze $100\text{-}500^{\circ}\text{C}$, wobec katalizatora metalicznego naniesionego na nośnik tlenkowy, z gazowym wodorem lub mieszaniną wodoru i tlenku węgla, otrzymaną w wyniku selektywnego rozkładu metanolu.

Korzystnie jest w pierwszym etapie procesu jako katalizator stosować CoO , NiO , FeO , MoO , zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , glinokrzemian haloizyt.

Korzystnie jest w pierwszym etapie procesu jako katalizator stosować mieszaninę tlenków metali, najkorzystniej dwóch lub trzech tlenków metali, z grupy obejmującej CoO ,

NiO, FeO, MoO, zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, glinokrzemian haloizyt.

Pierwszy etap procesu korzystnie prowadzi się przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h⁻¹.

Korzystnie jest w pierwszym etapie procesu jako gaz obojętny stosować argon lub azot.

Korzystnie jest w drugim etapie procesu prowadzonym przy użyciu gazowego wodoru jako katalizator stosować Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZrO₂.

Korzystnie jest w drugim etapie procesu prowadzonym przy użyciu mieszaniny wodoru i tlenku węgla jako katalizator stosować Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, najkorzystniej Zr, zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZrO₂.

Drugi etap procesu korzystnie prowadzi się przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h⁻¹.

Korzystnie jest w drugim etapie procesu jako gaz obojętny stosować argon lub azot.

Selektywny rozkład metanolu korzystnie jest prowadzić poddając bezwodny metanol reakcji redukcji w sprzężonym układzie przepływowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 80-350°C, w obecności gazu obojętnego, wobec katalizatora heterofazowego, którym jest tlenek metalu naniesiony na nośnik tlenkowy.

Korzystnie jako katalizator selektywnego rozkładu metanolu jest stosować CoO, NiO, CuO, ZnO, FeO, MoO zaś jako tlenkowy nośnik stosować SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, glinokrzemian haloizyt.

Korzystnie jest do rozkładu metanolu jako gaz obojętny stosować argon.

Korzystnie jest prowadzić rozkład metanolu przy obciążeniu katalizatora 0,5-20 h⁻¹.

Korzystnie jest katalizator rozkładu metanolu aktywować w temperaturze 450°C w strumieniu powietrza przez 1 godzinę.

Korzystnie jest mieszaninę wodoru i tlenku węgla z rozkładu metanolu stosować do redukcji katalizatora reakcji w drugim etapie procesu z formy wyjściowej do formy metalicznej. Stwierdzono, że obecność tlenku węgla zapobiega aglomeracji fazy aktywnej katalizatora podczas jego redukcji.

Surowcem wyjściowym w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku mogą być dowolne tłuszcze naturalne, w tym również odpadowe oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce z przetwórstwa żywności oraz oleje z alg zawierające triglicerydy i/lub wolne kwasy tłuszczowe C₆-C₂₂, których źródłem mogą być m.in.: olej rzepakowy, palmowy, kokosowy, słonecznikowy, sojowy, lniany, kukurydziany, z orzeszków ziemnych, tłuszcz zwierzęcy, drobiowy, morski, wstępnie zhydrolizowane tłuszcze tj. tłuszcz utylizacyjny, oleje z różnych gatunków alg lub kombinacje dwóch lub większej liczby tłuszczów.

Prowadząc proces według wynalazku w pierwszym etapie procesu otrzymuje się mieszaninę węglowodorów alifatycznych nasyconych i nienasyconych, głównie C₆—C₁₈ (frakcja 1), zaś w drugim etapie (etap uwodornienia) następuje uwodornienie olefin zawartych we frakcji 1, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę węglowodorów syntetycznych wzbogaconą w węglowodory nasycone (frakcja 2), głównie C₆—C₁₈ zawierającą szczególnie pożądaną frakcję C₁₂—C₁₇. Otrzymana mieszanina węglowodorów parafinowych (frakcja 2 pozbawiona olefin) może być stosowana jako samoistne paliwo lub komponent paliw płynnych, głównie biooleju napędowego stanowiąc źródło paliwa alternatywnego. W pierwszym etapie procesu według wynalazku powstawanie produktów zachodzi głównie w wyniku reakcji dekarboksylacji zawartych w surowcu wyjściowym kwasów tłuszczowych i/lub triglicerydów. Pozostałe prawdopodobne mechanizmy powstawania frakcji 1 obejmują hydroodtlenianie przy użyciu powstającego *in situ* wodoru oraz kraking katalityczny.

W przypadku uzyskania niezadawalającej ilości parafin we frakcji 2 etap drugi można powtórzyć zawracając frakcję 2 do reaktora drugiego etapu procesu uzyskując dalsze wzbogacenie frakcji węglowodorowej w węglowodory nasycone.

Wytworzony w procesie według niniejszego wynalazku zielony olej napędowy (frakcja 2 pozbawiona olefin) ma pożądane właściwości predysponujące go do stosowania jako olej napędowy lub do mieszania z produktami petrochemicznymi np. o niższych liczbach cetanowych. Liczba cetanowa może być kontrolowana przez dobór odpowiedniego katalizatora heterofazowego i warunków procesu. Zielony olej napędowy wykazuje pożądaną smarowność, lepkość, gęstość i nadaje się do dzisiejszych silników diesla.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach. Przykłady I-VII ilustrują możliwy sposób prowadzenia pierwszego etapu w procesie według wynalazku, przykłady VIII-X - prowadzenia drugiego etapu, natomiast w przykładach XI-XV zilustrowano możliwy sposób prowadzenia procesu według wynalazku obejmujący łącznie oba etapy.

Etap 1

Przykład I.

Proces prowadzono w przepływowym układzie katalitycznym, który stanowi układ przedstawiony na rysunku, fig. 1 (Etap I). Początkowo aktywowano termicznie katalizator w strumieniu azotu w temperaturze 450°C przez 1 godzinę, następnie obniżano temperaturę do 100°C i rozpoczynano podawanie surowca (3 ml/h) podgrzanego do temp. 60°C.

Sukcesywnie podnoszono temperaturę procesu do 500°C a produkty analizowano chromatograficznie.

Jako katalizator zastosowano 5%NiO+10%MoO/SiO₂ w ilości 1 g otrzymany z jednego roztworu prekursorów. Jako surowiec zastosowano tłuszcz utylizacyjny kat. III (zhydrolizowany odpadowy tłuszcz zwierzęcy o składzie podanym w % wag. w tabeli 1- próbka I). Skład tłuszczu utylizacyjnego wynika z pory roku.

Próbkę II stosowano w kolejnych przykładach.

Tabela 1. Skład surowca

Tłuszcz utylizacyjny kategorii III			
Skład*	Nazwa systematyczna (nazwa zwyczajowa)	Zawartość [% wag.]	
		I próbka	II próbka
C14 : 0	Kwas tetradekanowy (mirystynowy)	2,4	1,7
C16 : 0	Kwas heksadekanowy (palmitynowy)	15,8	21,8
C16 : 1	Kwas 9-heksadekaenowy (palmitoleinowy)	5,4	5,5
C17 : 0	Kwas heptadekanowy (margarynowy)	0,8	1,1
C18 : 0	Kwas oktadekanowy (stearynowy)	13,4	13,9
C18 : 1	Kwas 9-octadecenowy (oleinowy)	34,5	40,6
C18 : 2	kwasy (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy (linolowy)	9	10,3
C18 : 3	kwasy (Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienowy (linolenowy)	0,7	0
alkohole	metanol	5,4	0
	gliceryna	2,5	0
pozostałe	estry, amidy, inne	10,1	5,1

*Podana pierwsza wartość liczbową oznacza liczbę atomów węgla w cząsteczce, zaś druga liczbę wiązań podwójnych

Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 5%NiO+10%MoO/SiO ₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [500°C] Frakcja 1	Udział w produkcie
C14 : 0	2,4	82	-	2,7
C16 : 0	15,8		1,3	
C16 : 1	5,4		-	
C17 : 0	0,8		-	
C18 : 0	13,4		-	
C18 : 1	34,5		1,4	
C18 : 2	9		-	

C18 : 3	0,7		-	
metanol	5,4	5,4	-	0
gliceryna	2,5	2,5	-	0
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₈ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	38,3 (26,6)	93,5 (60,8)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₈ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	55,2 (34,2)	
pozostałe	10,1	10,1	3,8 (w tym inne alkohole 2,4)	3,8

Przykład II.

Proces prowadzono jak w przykładzie I. Jako katalizator stosowano 10%NiO+10%MoO/SiO₂ w ilości 1 g otrzymany z jednego roztworu prekursorów, zaś jako surowiec - tłuszcz utylizacyjny kat. III o składzie w % wag. podanym w tabeli 1 – próbka II).

Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 10%NiO+10%MoO/SiO ₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [500°C] Frakcja 1	Udział w produkcie
C14 : 0	1,7	94,9	-	2,2
C16 : 0	21,8		0,3	
C16 : 1	5,5		-	
C17 : 0	1,1		-	
C18 : 0	13,9		0,8	
C18 : 1	40,6		1,1	
C18 : 2	10,3		-	
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	29,4 (26,5)	72,8 (55,4)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	43,4 (28,9)	
pozostałe	5,1	5,1	25 (głównie pochodne benzenu)	25

Przykład III.

Proces prowadzono jak w przykładzie I. Jako katalizator stosowano 10%NiO/SiO₂ w ilości 1 g a jako surowiec tłuszcz utylizacyjny kat. III o składzie w % wag. podanym w tabeli 1 - próbka I).

Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 10% NiO/SiO ₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [500°C] Frakcja 1	Udział w produkcji
C14 : 0	2,4	82	1,6	14,1
C16 : 0	15,8		5,3	
C16 : 1	5,4		0,7	
C17 : 0	0,8		-	
C18 : 0	13,4		1,8	
C18 : 1	34,5		4,7	
C18 : 2	9		-	
C18 : 3	0,7		-	
metanol	5,4	5,4	-	0
gliceryna	2,5	2,5	-	0
<i>Węglowodory nasycone C₆-C₁₈ (w tym C₁₂-C₁₇)</i>	-	-	33,8 (23,6)	77,2 (45,4)
<i>Węglowodory nienasycone C₆-C₁₈ (w tym C₁₂-C₁₇)</i>	-	-	43,4 (21,8)	
pozostałe	10,1	10,1	8,7 (w tym 1,4 ketony C ₁₇ , 2,9 kwasy C ₇ -C ₁₀)	8,7

Przykład IV.

Proces prowadzono tak jak w przykładzie I, przy czym temperatura procesu wynosiła 400°C. Jako katalizator zastosowano 5%MoO/5%CoO/SiO₂ w ilości 1 g otrzymany metodą impregnacji, zaś jako surowiec tłuszcz utylizacyjny kat. III o składzie w % wag. podanym w tabeli 1 - próbka II).

Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 5%MoO/5%CoO/SiO ₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [400°C] Frakcja 1	Udział w produkcji
C14 : 0	1,7	94,9	-	3,2
C16 : 0	21,8		1,5	
C16 : 1	5,5		-	
C17 : 0	1,1		-	
C18 : 0	13,9		1,7	

C18 : 1	40,6		-	
C18 : 2	18,3		-	
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	49,3 (43,1)	87,3 (74,4)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	38 (31,3)	
pozostałe	5,1	5,1	9,5 (w tym 3 ketony, 1,6 estry)	9,5

Przykład V.

Proces prowadzono tak jak w przykładzie I, przy czym temperatura procesu wynosiła 400°C. Jako katalizator zastosowano 5%MoO/10%CoO/SiO₂ w ilości 1 g otrzymany metodą impregnacji, zaś jako surowiec tłuszcz utylizacyjny kat. III o składzie w % wag. podanym w tabeli 1 - próbka II.

Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 5%MoO/10%CoO/SiO ₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [400°C] Frakcja 1	Udział w produkcie
C14 : 0	1,7	94,9	-	0
C16 : 0	21,8		-	
C16 : 1	5,5		-	
C17 : 0	1,1		-	
C18 : 0	13,9		-	
C18 : 1	40,6		-	
C18 : 2	18,3		-	
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	53,1 (41,1)	93,5 (68,6)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	-	-	40,4 (27,5)	
pozostałe	5,1	5,1	6,5 (w tym 5,2 ketony)	6,5

Przykład VI.

Proces prowadzono tak jak w przykładzie I przy czym temperatura procesu wynosiła 440°C. Jako katalizator zastosowano 5%MoO/10%CoO/SiO₂ otrzymany metoda impregnacji w ilości 6 g, zaś jako tłuszcz utylizacyjny kat. III o składzie w % wag. podanym w tabeli 1 - próbka II). Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 5%MoO/10%CoO/SiO₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [440°C] Fracja 1	Udział w produkcji
C14 : 0	1,7	94,9	-	3,3
C16 : 0	21,8		2,4	
C16 : 1	5,5		-	
C17 : 0	1,1		-	
C18 : 0	13,9		0,9	
C18 : 1	40,6		-	
C18 : 2	18,3		-	
<i>Węglowodory nasycone C₆-C₁₇ (w tym C₁₂-C₁₇)</i>	-	-	43,1 (34,8)	86,8 (65)
<i>Węglowodory nienasycone C₆-C₁₇ (w tym C₁₂-C₁₇)</i>	-	-	43,7 (30,2)	
pozostałe	5,1	5,1	9,9 (w tym 6,1 ketony, 1,5 aldehydy)	9,9

Przykład VII.

Proces prowadzono tak jak w przykładzie I, przy czym temperatura procesu wynosiła 400°C. Jako katalizator zastosowano 5%CoO/5%MoO/SiO₂ w ilości 1 g otrzymany metodą suchej impregnacji, zaś jako surowiec tłuszcz utylizacyjny kat. III o składzie w % wag. podanym w tabeli 1 - próbka II).

Skład surowca [% wag.] i frakcji 1 [% wag.] zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8.

Zawartość [% wag.] ; katalizator 5%CoO/5%MoO/SiO₂				
Skład	Przed reakcją	Udział w surowcu	Po reakcji [400°C] Fracja 1	Udział w produkcji
C14 : 0	1,7	94,9	-	3
C16 : 0	21,8		1,1	
C16 : 1	5,5		-	
C17 : 0	1,1		-	
C18 : 0	13,9		-	
C18 : 1	40,6		1,9	
C18 : 2	18,3		-	
<i>Węglowodory nasycone C₆-C₁₇ (w tym C₁₂-C₁₇)</i>	-	-	49,2 (42,0)	87,4 (73,1)
<i>Węglowodory nienasycone C₆-C₁₇ (w tym C₁₂-C₁₇)</i>	-	-	38,2 (31,1)	

pozostałe	5,1	5,1	9,6 (w tym 3,5 ketony, 0,7 estry)	9,6
-----------	-----	-----	---	-----

Etap 2 (uwodornienie olefin zawartych we Frakcji 1 z Etapu 1 do Frakcji 2)

Proces redukcji olefin zawartych we Frakcji 1 z Etapu 1 zilustrowano w przykładach.

Przykład VIII.

Proces prowadzono w przepływowym, sprzężonym układzie katalitycznym, składającym się z układu do rozkładu metanolu oraz układu do uwodornienia Frakcji 1, jak przedstawiono na rysunku, fig. 1 (Etap II). Jako katalizator rozkładu metanolu zastosowano CoO/SiO_2 w ilości 0,5 g, zaś katalizator Etapu II $\text{PdCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w ilości 0,5 g. Początkowo aktywowano termicznie w strumieniu powietrza katalizatory w obydwu reaktorach (rozkładu metanolu i Etapu II), w temperaturze 450°C przez 1 godzinę, następnie obniżano temperaturę w reaktorze do rozkładu metanolu do 100°C , przełączano strumień gazu nośnego na argon i rozpoczynano podawanie bezwodnego metanolu. Obciążenie katalizatora wynosiło 10 h^{-1} . Produkty rozkładu metanolu przechodziły bezpośrednio do reaktora Etapu II, gdzie kontaktowały się z katalizatorem Etapu II redukując fazę aktywną do metalu (Pd), w ciągu 1 godziny, w temp. 450°C . Następnie obniżano temperaturę złoża katalitycznego Etapu II do 100°C i rozpoczynano podawanie surowca (Frakcja 1) z Przykładu VI. Obciążenie katalizatora wynosiło $1,5 \text{ h}^{-1}$. Sukcesywnie podnoszono temperaturę Etapu II do 300°C a produkty analizowano chromatograficznie.

Skład frakcji 1 [% wag.] oraz frakcji 2 [% wag.] zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9.

Skład	Frakcja 1 z przykładu VI [440°C]	Frakcja 2 [300°C]
C14 : 0	-	-
C16 : 0	2,4	0,9
C16 : 1	-	-
C17 : 0	-	-
C18 : 0	0,9	-
C18 : 1	-	-

C18 : 2	-	-
C18 : 3	-	-
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	43,1 (34,8)	79 (60,5)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	43,7 (30,2)	7,5 (3,6)
pozostałe	9,9	12,6 (w tym estry)

Przykład IX

Proces prowadzono jak w przykładzie VIII, przy czym temperatura procesu wynosiła 400°C. Jako katalizator Etapu II zastosowano H₂PtCl₆/Al₂O₃ w ilości 0,5 g, zaś jako Frakcję 1 zastosowano produkt z Przykładu VI.

Skład frakcji 1 [% wag.] oraz frakcji 2 [% wag.] zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10.

Skład	Frakcja 1 z przykładu VI [440°C]	Frakcja 2 [400°C]
C14 : 0	-	-
C16 : 0	2,4	-
C16 : 1	-	-
C17 : 0	-	-
C18 : 0	0,9	-
C18 : 1	-	-
C18 : 2	-	-
C18 : 3	-	-
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	43,1 (34,8)	76,7 (57)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	43,7 (30,2)	8,6 (5,4)
pozostałe	9,9	14,7 (w tym estry)

Przykład X

Proces prowadzono w jednostopniowym przepływowym układzie katalitycznym, składającym się z reaktora szklanego, jak przedstawiono na rysunku, fig. 2 (Etap II). Jako katalizator PdCl₂/Al₂O₃ w ilości 0,5 g a proces prowadzono przy użyciu sprężonego wodoru. Początkowo aktywowano termicznie w strumieniu powietrza katalizator, w temperaturze 450°C przez 1 godzinę, następnie zredukowano fazę aktywną do metalu (Pd), w ciągu 1

godziny, w temperaturze 450°C, sprężonym wodorem podawanym bezpośrednio do reaktora Etapu II. Następnie obniżano temperaturę złoża katalitycznego do 100°C i rozpoczynano podawanie surowca (Fracja 1) z Przykładu VI. Obciążenie katalizatora wynosiło 1,5 h⁻¹. Sukcesywnie podnoszono temperaturę Etapu II do 300°C a produkty analizowano chromatograficznie.

Skład frakcji 1 [% wag.] oraz frakcji 2 [% wag.] zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11.

Skład	Fracja 1 z przykładu VI [440°C]	Fracja 2 [300°C]
C14 : 0	-	-
C16 : 0	2,4	0,3
C16 : 1	-	-
C17 : 0	-	-
C18 : 0	0,9	-
C18 : 1	-	-
C18 : 2	-	-
C18 : 3	-	-
Węglowodory nasycone C ₆ -C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	43,1 (34,8)	79,5 (59,0)
Węglowodory nienasycone C ₆ - C ₁₇ (w tym C ₁₂ -C ₁₇)	43,7 (30,2)	5,8 (3,4)
pozostałe	9,9	14,4 (w tym estry)

Łącznie Etap I i Etap II

Proces dwustopniowy składający się z Etapów I i II zilustrowano w przykładach

Przykład XI

Proces prowadzono w przepływowym układzie katalitycznym przedstawionym na rysunku, fig. 1 (Etap I i II). Początkowo aktywowano termicznie katalizatory obydwu etapów (I – 5%MoO/10%CoO/SiO₂ w ilości 9 g, II – 10%ZrO₂/Al₂O₃ w ilości 4 g otrzymane metodą impregnacji w strumieniu argonu w temp. 450°C przez 1 godzinę, następnie zredukowano katalizator Etapu II z formy wyjściowej do formy metalicznej wodorem pochodzącym z rozkładu bezwodnego metanolu (350°C, katalizator 10%CoO/SiO₂) w temp. 450°C przez 1 godzinę podawanego z szybkością 0,9 ml/h. Następnie obniżano temperaturę w reaktorach I i

II Etapu do 100°C i rozpoczynano podawanie surowca podgrzanego do temp. 60°C z szybkością 10 ml/h. Surowcem był tłuszcz utylizacyjny kat. III, próbka II. W dalszej kolejności podnoszono sukcesywnie temp. obydwu etapów odpowiednio do 440°C (Etap I) i 300°C (Etap II) i po ustabilizowaniu się warunków (ok. 1 h) rozpoczynano zbieranie zasadniczego produktu (Fracja 2).

We frakcji 2 (przy 99% konwersji) uzyskano wyłącznie węglowodory nasycone C₆-C₁₇ (w tym C₁₂-C₁₇) w ilości odpowiednio 85% (80%) oraz estry w ilości 15% .

Przykład XII

Proces prowadzono jak w przykładzie XI, przy czym temperatura Etapu II wynosiła 400°C. Jako surowiec zastosowano odpadowy rafinowany olej rzepakowy o składzie C16:0 (10%), C18:0 (1,1%), C18:1 (46%), C18:2 (13%), C18:3 (4,5%), inne (25,4%). Jako katalizator Etapu II stosowano 10%Pd/Al₂O₃. We frakcji 2 (przy 100% konwersji) uzyskano węglowodory: nasycone C₆-C₁₈ (w tym C₁₂-C₁₇) odpowiednio 85% (66%), nienasycone C₆-C₁₈ (w tym C₁₂-C₁₇) odpowiednio 7,2% (6%) oraz pozostałe produkty – 7,8% (głównie estry i alkohole).

Przykład XIII

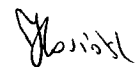
Proces prowadzono jak w przykładzie XI, przy czym temperatura Etapu II wynosiła 500°C. Jako surowiec zastosowano odpadowy tłuszcz zwierzęcy (smalec wieprzowy) o składzie C14:0 (3%), C16:0 (30%), C18:0 (15%), C18:1 (45%), C18:2 (5%), inne (2%). Jako katalizator Etapu II stosowano 10%Pd/Al₂O₃. We frakcji 2 (przy 100% konwersji) uzyskano węglowodory: nasycone C₆-C₁₈ (w tym C₁₂-C₁₇) odpowiednio 80% (63%), nienasycone C₆-C₁₈ (w tym C₁₂-C₁₇) odpowiednio 8% (3%) oraz pozostałe produkty –12% (głównie estry i alkohole).

Przykład XIV

Proces prowadzono jak w przykładzie XI. Jako surowiec zastosowano mieszaninę kwasów palmitynowego C16:0 i stearynowego C18:0 jako modelowy skład popirolitycznego oleju z alg (Chlorella sp.) w stosunku molowym C16:0 do C18:0 odpowiednio 1:0,7. Jako katalizator Etapu II stosowano 10%Pd/Al₂O₃. We frakcji 2 uzyskano węglowodory nasycone C₁₅ oraz C₁₇ z wydajnością 75%.

Przykład XV

Proces prowadzono jak w przykładzie XI. Jako katalizator Etapu II zastosowano 10%Pd/Al₂O₃. Jako surowiec zastosowano odpadowy zhydrolizowany tłuszcz drobiowy o składzie C14:0 (1%), C16:0 (24%), C16:1 (6%), C18:0 (8%), C18:1 (29%), C18:2 (22%), inne (10%). Jako katalizator II etapu stosowano 10%Pd/Al₂O₃. We frakcji 2 (przy 100% konwersji) uzyskano węglowodory: nasycone C₆–C₁₇ (w tym C₁₂–C₁₇) odpowiednio 85% (65%), nienasycone C₆–C₁₇ (w tym C₁₂–C₁₇) odpowiednio 5% (2%) oraz pozostałe produkty – 10% (głównie estry).



Jolanta Rosińska

rzecznik patentowy