

KATALYZÁTORY PRO HYDROGENACI KAPALNÝCH PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ BIOMASY

Petr Vozka, Veronika Váchová, Josef Blažek

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

O katalytické hydrogenační zpracování kapalných produktů zpracování biomasy je v poslední době rostoucí zájem, a to jak v akademickém, tak i v průmyslovém světě. Tento článek shrnuje používané katalyzátory pro hydrogenační zpracování na základě dostupné literatury. V úvodu je stručně představený proces katalytické hydrogenace kapalných produktů zpracování biomasy a surovin pro tento proces, dále je pak diskutováno složení katalyzátorů a katalytické nosiče. V současné době se nejvíce používají katalyzátory na bázi sulfidů kovů, z nich pak Ni-Mo a Co-Mo. Jejich pořizovací a provozní náklady jsou nižší ve srovnání s katalyzátory na bázi vzácných kovů, mají vyšší odolnost vůči nečistotám a umožňují společné zpracování rostlinných olejů a ropných látek ve stávajících rafinérských zařízeních. Z nosičů je dnes stále nejpoužívanější alumina.

Klíčová slova: hydroprocessing, hydrogenace, katalyzátor, rostlinný olej, nosič, biopaliva, biomasa

Došlo 30. 6. 2015, přijato 27. 8. 2015

1. Úvod

Obava o vyčerpání světových zásob ropy, snaha o snížení emisí skleníkových plynů a zvýšení zaměstnanosti v zemědělství a v navazujícím zpracovatelském průmyslu podnítily nedávný zájem o biopaliva. Nejběžnější biopaliva jsou energetické plodiny a z nich vyráběné produkty. Bionafta se nejčastěji vyrábí z rostlinných olejů a bioethanol z cukrů a škrobu. Tato biopaliva první generace čelí řadě ekonomicko-sociálních otázek, problémům s využitím vedlejších produktů, nezbytností velkých počátečních investic atd. Proto roste snaha o výrobu biopaliv druhé generace, které se vyrábějí z nepotravinářských plodin nebo jejich částí, komunálního odpadu, odpadních olejů a tuků [1].

Jednou z možných technologií výroby biopaliv první i druhé generace je katalytické hydrogenační zpracování (hydroprocessing) kapalných produktů zpracování biomasy. Hydroprocessing lze podle použitých reakčních podmínek rozdělit na hydrogenaci (hydrotreating) a hydrokrakování. Při hydrogenaci dochází k minimálnímu krakování a minimální konverzi suroviny (10 - 20 %) na lehčí produkty. Naopak při hydrokrakování dochází k velké konverzi (50 a více %) na lehčí produkty, ke štěpení uhlíkových vazeb a redukci molekulové hmotnosti [1, 2]. Při hydroprocessingu kapalných produktů zpracování biomasy je tedy zpravidla myšlena mírnější verze - hydrogenace.

2. Charakteristika katalytické hydrogenace kapalných produktů zpracování biomasy

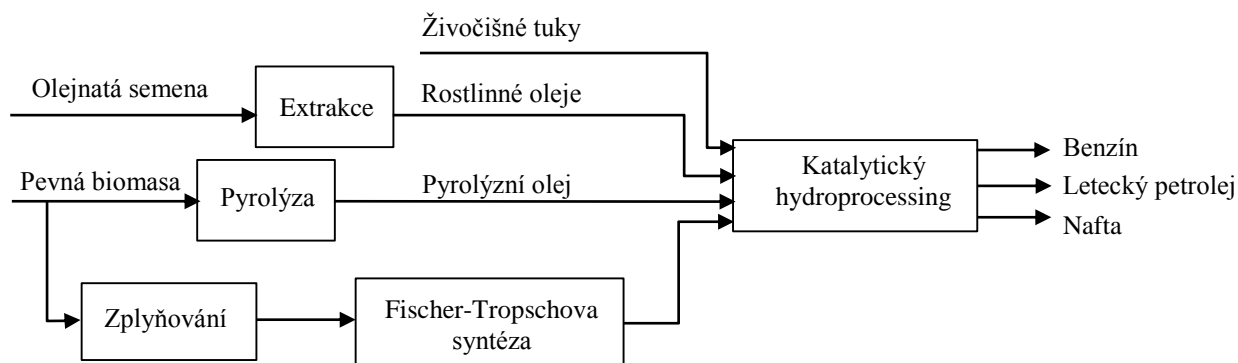
Katalytická hydrogenace je klíčovým procesem pro odstranění heteroatomů (S, N, O a kovů), nasycení alkenů a aromatů. Hydrogenace rostlinných olejů byla navržena před několika lety za použití procesů a katalyzátorů podobným těm, které se používají pro hydrorafinaci ropných frakcí používaných zejména při výrobě pohon-

ných hmot. Vzhledem k vysokému obsahu kyslíku v surovině (rostlinný olej) je proces zaměřen na katalytickou hydrodeoxygenaci – tento termín se pro jeho označení také někdy užívá [1,3,4].

Hydrogenační zpracování je technologie, která poskytuje velkou flexibilitu na neustále se zvyšující požadavky trhu biopaliv, jelikož lze takto přeměnit celou škálu surovin (surové rostlinné oleje, odpadní oleje ze smažení potravin, živočišné tuky, oleje z mikrofas) na kvalitní biopaliva s vysokou konverzí. Obecně tento proces umožňuje konverzi triglyceridů a jiných lipidů na n-alkany a isoalkany s body varu v rozsahu varu středních destilátů. Tyto produkty pak mají vylepšené vlastnosti ve srovnání s motorovou naftou a konvenční bionaftou. Mají vysokou výhřevnost, cetanové číslo větší než 70, zvýšenou oxidační stabilitu, zanedbatelnou kyselost a zvýšený stupeň nasycení [1, 5].

Kromě aplikace této technologie na produkci vysoce kvalitních alkanických paliv, lze katalytickou hydrogenaci také využít pro vylepšení vlastností meziproduktů získaných při zpracování biomasy, jako je pyrolýzní olej z konverze pevné biomasy, nebo produkty z Fischer-Tropschovy syntézy plynů získaných zplyňováním různé biomasy (obr. 1). Rostoucí zájem a investice petrochemického, automobilového a leteckého průmyslu dokazují, že technologie výroby biopaliv pomocí hydrogenace bude hrát důležitou roli v oblasti biopaliv v blízké budoucnosti [1].

Vzhledem k potřebným podmínkám může být hydrogenace nákladný proces (teplota 300 - 370 °C; tlak 2 - 20 MPa). Technologie hydrogenace je rozvíjena také prostřednictvím nových katalytických materiálů. Přestože je vývoj těchto katalyzátorů dobře znám [3], tak rostoucí poptávka po ropných produktech a jejich specifikace, které se neustále zpřísňují, vytvořily nové obzory ve vývoji katalyzátorů s cílem přeměnit méně kvalitní suroviny na kvalitní pohonné hmoty [1].



Obr. 1 Orientační schéma zpracování různých druhů biomasy na uhlovodíkové pohonné hmoty [1]

Fig. 1 Indicative scheme of different biomass processing technologies to hydrocarbon fuels [1]

2.1. Suroviny pro katalyckou hydrogenaci

Rostlinné oleje a živočišné tuky (jedlé i nejedlé) se skládají převážně z triglyceridů (estery glycerolu a C_{12} - C_{22} nasycených a nenasycených mastných (karboxylových) kyselin). Dále jsou přítomny různé koncentrace monoglyceridů, diglyceridů a volných mastných kyselin. Jako jedlé oleje se používají sójový, řepkový, slunečnicový, arašídový, bavlníkový a kanolový olej, zatímco jako nejedlé se používají ricinový, lněný, tungový a jatrofový olej [6].

Oleje z mikrořas mají velice podobné složení jako rostlinné oleje. Například olej z mikrořas *Chlorella protothecoides* a *Cladophora fracta* obsahuje triglyceridy nasycených (10 - 12 % hm.), mononenasycených (24 - 34 % hm.) a polynenasycených (50 - 60 % hm.) mastných kyselin [7].

Chemizmus přeměny triglyceridů na uhlovodíky hydrodeoxygenací, hydrodekarboxylací a hydrodekarboxylací je podrobně uveden v předchozí práci [8]. Dostupné termochemické metody pro konverzi biomasy lze rozdělit na zplyňování, pyrolýzu a přímé zkapalňování [9].

Složení pyrolýzního oleje získaného pyrolýzou tuhé biomasy je velmi proměnlivé, závisí na použité surovině, reakčních podmínkách a uspořádání pyrolýzy. Produkty z pyrolýzy dřeva obsahují celou škálu organických sloučenin. Jako hlavní složky byly identifikovány karboxylové sloučeniny (levoglukosan, acetylacetaldehyd), karboxylové kyseliny (octová, mravenčí), deriváty furanu,

fenoly, guajakoly a pyrolytický lignin [10, 11]. Porovnání elementárního složení některých produktů získaných zpracováním biomasy je uvedeno v tabulce 1. Kyslík je v rostlinných olejích obsažen hlavně v triglyceridech, v mikrořasách hlavně v triglyceridech a sacharidech, v dřevě pak především v ligninu a celulóze. Podstatně vyšší množství dusíku u oleje z mikrořas pochází z bílkovin, které mikrořasy také obsahují.

Pyrolýza dřeva je proces dnes sloužící k převedení biomasy na kapalně produkty pomocí tepelného rozkladu (425 - 500 °C) bez přístupu nebo jen za velmi omezeného přístupu kyslíku. Při pyrolýze dřeva probíhá celá řada paralelních a následných reakcí. Primární reakce zahrnují pyrolýzní štěpení složek dřeva, sekundární reakce jsou pak následné reakce vzniklých štěpných produktů [10].

Nejpreferovanější technologií pro výrobu kapalných biopaliv ze dřeva je rychlá pyrolýza (ohřev suroviny 500 - 1000 °C min^{-1}), při které dochází k největšímu potlačení nežádoucích sekundárních reakcí. Výtěžek kapalného biooleje je po zkapalňování par a aerosolů v rozmezí 60 - 75 hm. % [10].

Zkapalňování biomasy probíhá při teplotách kolem 400 °C a tlacích do 20 MPa, a to jak v přítomnosti vodíku, tak i bez vodíku [12]. Při zkapalňování se biomasa ve vodě rozkládá na malé molekuly (rozpuštědla nebo katalyzátor mohou být přítomny). Tyto malé molekuly jsou nestabilní a reaktivní, mohou zpětně polymerizovat za vzniku olejovitých látek s velkou distribucí molekulové hmotnosti [9].

Tabulka 1 Porovnání elementárního složení některých kapalných produktů získaných zpracováním biomasy [1, 6]

Table 1 Comparison of the elemental composition of some liquid products obtained by processing biomass [1, 6]

| | Rostlinný olej | Odpadní fritovací olej | Olej ze dřeva | | Olej z mikrořas | |
|---|----------------|------------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|
| | | | z pyrolýzy | ze zkapalnění | z pyrolýzy | ze zkapalnění |
| C (hm. %) | 77,9 | 76,7 | 56,4 | 64,5 | 61,5 | 74,0 |
| H (hm. %) | 11,7 | 11,6 | 6,2 | 7,7 | 8,5 | 8,7 |
| O (hm. %) | 10,4 | 14,6 | 37,3 | 22,5 | 20,2 | 10,4 |
| N (hm. %) | 0,04 | <0,01 | <0,10 | <0,10 | 9,8 | 6,9 |
| Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 0,89 | 0,90 | 1,21 | 1,12 | 1,20 | 1,10 |

3. Katalyzátory pro hydrogenaci kapalných produktů zpracování biomasy

Zatím není mnoho komerčních katalyzátorů speciálně navržených pro hydrogenaci kapalných produktů zpracování biomasy, namísto toho se používají komerční katalyzátory využívané pro hydrorafinaci (hydrotreating) středních ropných destilátů [1], jako například katalyzátory na bázi vzácných kovů nanášené na aktivním uhlí nebo alumině, sulfidy kovů na alumině a další katalyzátory. Přehled některých studií je uveden v tabulce 2.

Jelikož každý druh ropy a stejně tak kapalným produktem získaným zpracováním biomasy má jiné vlastnosti (obsah heteroatomů, obsah kovů atd.), které ovlivňují způsoby zpracování, neexistuje univerzální katalyzátor pro hydrogenaci ropných frakcí a biosurovin [13].

Katalyzátory pro hydrogenační zpracování jsou bifunkční katalyzátory, které katalyzují jednak hydrogenační a jednak krakovací/izomerizační reakce. Aktivní kovy (Mo, Pd, Pt) mají hydrogenační funkci. Krakovací a izomerační reakce probíhají na kyselých centrech, které obsahuje nosič, např. alumina (Al_2O_3), amorfni aluminosilikáty ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$), krystalické zeolity nebo jejich kombinace. V průběhu nepřetržitého využití katalyzátoru se kvůli tvorbě koksových úsad jeho aktivita postupně snižuje. Rychlost deaktivace katalyzátoru závisí především na reakční teplotě a parciálním tlaku vodíku. Zvýšená teplota deaktivaci urychluje, zatímco vysoký parciální tlak vodíku má tendenci snižovat rychlost deaktivace. Většina katalytické aktivity může být obnovena regenerací [1].

3.1. Katalyzátory na bázi vzácných kovů

Katalyzátory na bázi vzácných kovů se skládají ze vzácného kovu (nejčastěji Pt, Pd) a nosiče (obvykle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Tyto katalyzátory jsou vhodné pro zpracování biosurovin obsahujících malé množství síry a dusíku, a jejich velkou výhodou je, že nevyžadují síření [6].

Aktivita kovů klesá v řadě $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Os}$. Pt a Pd při hydrogenaci triacylglyceridů favorizují produkci $(n - 1)$ alkanů pomocí hydrodekarboxylace/hydrodekarboxylace (HDC) před produkcí alkanů hydrodeoxygenací (HDO), kdy vznikají alkaný se stejným počtem atomů uhlíku (n), jako měl acyl v surovině. Toto zjištění má významné důsledky pro určení spotřeby vodíku při hydrogenaci. Tato spotřeba se vypočítá dle poměru HDC/HDO reakcí [15].

Katalyzátory na bázi vzácných kovů jsou ve srovnání se sulfidickými katalyzátory obvykle účinnější za nižších teplot, a z toho důvodu nedochází k tak velkému zakoksování katalyzátoru. Navíc pokud bude použit i jiný nosič než alumina, je možné se vyhnout i problémům s nestabilitou způsobenou vodou. Nicméně bylo prokázáno, že i pouze velmi malé množství nečistot, jako je železo a síra, způsobuje výrazný pokles aktivity katalyzátoru na bázi vzácného kovu [14]. Další nevýhodou může být jejich vysoká cena oproti konvenčním sulfidickým katalyzátorům [16, 17].

3.2. Katalyzátory na bázi sulfidů kovů

Nejpoužívanějšími katalyzátory pro hydrogenaci jsou sulfidy přechodových kovů. Tyto katalyzátory se ve velkém měřítku používají při hydrogenaci (hydrorafinaci) ropných frakcí. Náklady na jejich pořizování a provoz jsou nižší ve srovnání s katalyzátory na bázi vzácných kovů, mají vyšší odolnost vůči nečistotám a umožňují společné zpracování rostlinných olejů a středních ropných destilátů ve stávajících rafinérských zařízeních [15]. Při hydrodeoxygenaci palmového oleje klesá aktivita katalyzátorů v řadě $\text{Co} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$. Katalyzátory na bázi Ni, Pd a Pt podporují více hydrodekarboxylaci než hydrodeoxygenaci, zatímco u Co katalyzátoru jsou obě reakce téměř vyrovnané [18].

Katalyzátory pro hydrogenaci obsahují obvykle sulfidy dvou kovů (Co-Mo, Ni-Mo) na nosiči, kterým je nejčastěji alumina s větším povrchem [1]. Aktivnější složkou je obvykle druhý z uvedených kovů, první kov se pak nazývá promotor (Ni, Co). Přídavek promotorů je velice efektivní a vede ke zvýšení aktivity katalyzátoru [1]. Bylo zjištěno, že na aktivitu katalyzátoru má vliv i pořadí, ve kterém jsou kovy nanášeny, například u Co-Mo katalyzátoru je lepší, pokud je jako první nanášen molybden [14].

Kromě reakčních podmínek, při kterých docházelo k úplné konverzi bioolejů na žádané produkty, byly zkoumány také reakční meziprodukty a aktivita katalyzátorů při podmínkách, při kterých nedocházelo k úplné konverzi. V tomto případě byly bimetalické sulfidické katalyzátory při hydrogenaci rostlinných olejů aktivnější než monometalické. Monometalické katalyzátory poskytovaly nižší výnosy uhlovodíků při dané konverzi. Mimo to katalyzátor Ni/ Al_2O_3 produkoval uhlovodíky výhradně hydrodekarboxylací/hydrodekarboxylací (HDC), katalyzátor Mo/ Al_2O_3 výhradně hydrodeoxygenací (HDO) a konečně bimetalický katalyzátor Ni-Mo/ Al_2O_3 jak hydrodekarboxylací/hydrodekarboxylací, tak i hydrodeoxygenací [19].

Při hydrogenaci palmového oleje na katalyzátoru Pd/C a sulfidovaném Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalyzátoru [20] byly nejvyšší výtěžky uhlovodíků dosaženy při použití katalyzátoru Pd/C při reakční teplotě 400 °C a tlaku 4 MPa. Výsledky naznačují, že hydrogenace volných mastných kyselin (za vzniku uhlovodíků) probíhá rychleji než u triglyceridů. Katalyzátor Pd/C byl označen jako vhodný pro surovinu obsahující především volné mastné kyseliny a naopak katalyzátor Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pro surovinu obsahující především triglyceridy [20].

V práci [5] byl studován efekt různých katalyzátorů nanášených na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ při hydrogenaci sójového oleje. Při hmotnostním poměru katalyzátor/olej 0,044 klesala konverze oleje následovně: sulfidovaný Ni-Mo > Pd > sulfidovaný Co-Mo > Ni > Pt > Ru. Pro hmotnostní poměr katalyzátor/olej 0,088 klesala konverze v pořadí Ni > Ni-Mo > Pd > Co-Mo. Složení kapalného produktu velice ovlivňoval použitý typ katalyzátoru. Když byl použit Pd nebo Ni katalyzátor, byl obsah n-alkanů více než 80 hm. %, oproti tomu při použití Co-Mo katalyzátoru byl obsah n-alkanů pod 55 hm. %.

Tabulka 2 Katalyzátory a reakční podmínky hydrogenace biosurovin a jejich směsí se středními destiláty
Table 2 Catalysts and reaction conditions for hydrotreating of biofeeds and their mixtures with middle distillates

| Katalyzátor | Surovina | Podmínky | Ref. |
|--|---|---|------|
| Ni2P/silica a Ni2P/HY | sójový olej | t = 370 °C; p = 3 MPa | [21] |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | n-C ₁₆ , jatrofový olej, 4,6-DMDBT | t = 340 – 360 °C; p = 8 MPa; LHSV = 0,7 – 2,5 h ⁻¹ | [22] |
| Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃ | plynový olej a rafinovaný palmový olej | t = 310 – 350 °C; p = 3,3 MPa | [23] |
| Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃ Pd/C | palmový olej (tři typy) | t = 400 °C; p = 4 MPa; RT = 3 h | [20] |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | odpadní oleje a tuky | t = 300 – 400 °C; p = 3,5 MPa; WHSV = 0,7 h ⁻¹ | [24] |
| Ni-Mo, Pd, Co-Mo, Ni, Pt a Ru na γ-Al ₂ O ₃ | sójový olej | t = 400 °C; p = 9,2 MPa | [5] |
| Pt/zeolit (HY & H-ZSM-5) Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | řepkový olej | t = 300 – 400 °C; p = 5 - 11 MPa; RT = 3 h | [25] |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | odpadní oleje a tuky | t = 180 – 360 °C; p = 8,27 - 9,65 MPa; LHSV = 1 h ⁻¹ | [26] |
| Co-Mo/Al ₂ O ₃ | řepkový olej | t = 310 °C; p = 3,5 MPa; WHSV = 2 h ⁻¹ | [27] |
| Ni-Mo, Ni-W a Co-Mo na Al ₂ O ₃ | odpadní oleje a tuky | t = 300 – 350 °C; p = 7 MPa; RT = 3 h | [28] |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | palmový olej | t = 260 – 340 °C; p = 4 – 9 MPa; LHSV = 2 h ⁻¹ | [29] |
| Co-Mo/MCM-41 | řepkový olej | t = 300, 320 °C; p = 2 – 11 MPa; WHSV = 1 – 4 h ⁻¹ | [30] |
| Co-Mo/Al ₂ O ₃ | bavlníkový olej s plynovým olejem | t = 305 – 345 °C; p = 3 MPa; WHSV = 5 – 25 h ⁻¹ | [31] |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | řepkový olej | t = 260 – 340 °C; p = 7 MPa; WHSV = 1 h ⁻¹ | [32] |
| Pd/mesoporézní C | kyselina stearová | t = 360 °C; p = 1 MPa; WHSV = 0,45 h ⁻¹ | [17] |
| Co-Mo/mesoporézní Al ₂ O ₃ | řepkový olej | t = 250 – 350 °C; p = 0,7 - 7 MPa; WHSV = 1,5 h ⁻¹ | [33] |
| Co-Mo/SBA-15 Co-Mo/HMS Co-Mo/SBA-16 Co-Mo/DMS-1 | olivový olej | t = 250 °C; p = 3 MPa | [34] |
| Ni/SiO ₂ Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃ | rostlinné oleje | t = 350 – 400 °C; p = 1 – 20 MPa | [35] |

LHSV (Liquid hourly space velocity) a WHSV (Weight hourly space velocity) je objemová, resp. hmotnostní prostorová rychlost v průtočných reaktorech, RT (Reaction time) je reakční doba při provádění reakcí v autoklávu.

Při použití Co-Mo katalyzátoru ve srovnání s ostatními katalyzátory probíhá více izomeračních a krakovacích reakcí. Závěrem této práce je, že katalyzátory Ni, Ni-Mo a Co-Mo jsou vhodné pro hydrogenaci přírodních triglyceridů díky vyšší konverzi na žádané produkty, lepší schopnosti odstranit kyslík a zároveň nízké ceně.

Bimetalické katalyzátory (jako Ni-Mo, Co-Mo ad.) byly testovány i ve formě jejich oxidů, nicméně bylo prokázáno, že pro hydrodeoxygenaci má požadovanou aktivitu jen jejich sulfidická forma. Sulfidická struktura katalyzátoru není ovšem stabilní při hydrodeoxygenaci, pokud jsou reakcím podrobeny bezsírné suroviny. Z tohoto důvodu se sirná sloučenina musí přidávat do suroviny k udržení aktivity katalyzátoru [14]. H₂S (nebo H₂S generovaný ze sirné sloučeniny) nezajišťuje pouze aktivitu katalyzátoru, ale také kompenzuje ztrátu aktivity po deaktivaci vznikající vodou [36].

Na nasycení dvojných vazeb v jednom molu triacylglyceridů se v závislosti na surovině spotřebuje 0,3 molu (kokosový olej) až 4,7 molů (sójový olej) vodíku. Z obecného schéma hydrogenace nasycených triacylglyceridů vyplývá, že při hydrodeoxygenační reakční cestě se spotřebuje 12 molů vodíku, kdežto hydrodekarboxylace spotřebovává 6 molů, hydrodekarboxylace potom jen moly 3. Z tohoto vyplývá, že při použití katalyzátorů podporujících hydrodeoxygenaci se spotřebovává více vodíku. Ni-Mo katalyzátor vykazuje vyšší hydrodeoxygenační aktivitu než Co-Mo katalyzátor. Spotřeba vodíku je tedy větší (pro stejný stupeň konverze) pro Ni-Mo katalyzátor než pro Co-Mo katalyzátor [8].

Vývoj hydrodeoxygenačních katalyzátorů na bázi Mo a W na alumině může znamenat také hledání nových promotorů vedle dnes používaných Ni a Co. Jako promotory byly použity různé přechodové kovy (Zn, Mn, Sn, Ti, Ni a Co). Katalyzátory, obsahující jako promotory Ni a Ti, byly nejméně aktivní pro hydrodeoxygenaci suroviny, a to jak pro Mo, tak i pro W jako aktivní kovy [13].

3.3. Nosiče

Nejčastěji používaným nosičem katalyzátorů pro hydrogenaci je alumina. Stále se ale hledají další řešení, která by pomohla katalyzátor vylepšit.

Kyselost a pórovitost nosiče jsou dva důležité parametry, které mají vliv na hydrogenaci. Zpracování objemných molekul triglyceridů (typická velikost 4,4 nm) vyžaduje zastoupení makropórů, které omezují difúzní vlivy. Kyselé nosiče jako B₂O₃ – Al₂O₃, SiO₂, aluminofosfáty a mezoporézní zeolity jsou obecně přednostně používány pro izomerační reakce, jejichž cílem je zlepšení nízkoteplotních vlastností výsledného produktu [11]. Zeolitové nosiče kvůli malému průměru pórů a relativně velké kyselosti podporují krakování více než alumina, což vede ke snížení výtěžku kapalných uhlovodíků [25].

γ-Alumina má kyselé centra, na kterých pozvolna probíhá koksování a kondenzační reakce. Tyto reakce je do jisté míry potřeba potlačit, a proto byly zkoumány neutrální nosiče, například na bázi uhlí a silikátu. Mimo jiné

bylo zjištěno, že snížení kyselosti přidáním draslíku (odstranění slabých a středně kyselých míst) má příznivý vliv na zakoksování katalyzátoru [14, 37].

Mesoporézní materiály vykazují velký potenciál jako katalyzátorové nosiče [17, 30, 33]. Tyto nosiče, například mesoporézní molekulová síta (MCM 41, SBA 15), mají několik výhod oproti klasické alumině. Na rozdíl od aluminy a některých mikroporézních molekulových sít (zeolitů) mají velkou specifickou povrchovou plochu, která může být použita pro dosažení velmi dobré disperze aktivní složky katalyzátoru [30] a aktivní fáze může být značně zatížena. Kromě toho větší velikost pórů oproti zeolitům umožňuje lepší zpracování velkých organických molekul, které mají lepší přístup k aktivním centrům rozptýleným uvnitř katalyzátoru.

Při výzkumu [34] mesoporézních křemičitých nosičů (SBA-15, HMS, SBA-16, DMS-1) na hydrogenaci olivového oleje bylo zjištěno, že selektivita ke vzniku n-alkanů klesá v následujícím pořadí: Co-Mo/SBA-15 > Co-Mo/HMS > Co-Mo/SBA-16 > Co-Mo/DMS-1. Katalyzátory na bázi SBA-15, SBA-16 a DMS-1 byly více aktivní při hydrodeoxygenačních reakcích než katalyzátory na bázi HMS [34].

Jedním z problémů pro nosič může být voda přítomná v bioolejích a vznikající v rámci hydrodeoxygenace. Voda a kyslíkaté sloučeniny mohou mít vliv na aktivitu sulfidových katalyzátorů díky kompetitivní adsorpci na aktivní centra. Adsorpční schopnost vody na sulfidové složce katalyzátoru je však malá, a tak voda způsobuje pouze slabou inhibici hydrodeoxygenačních reakcí ketonických a karboxylových skupin. Voda se velmi silně váže na nosič (γ-Al₂O₃) a interferuje s reaktanty, které reagují na nosiči.

Také fenolické složky obsažené v pyrolyzních bioolejích se adsorbují na nosiči a brání přístupnosti k sulfidické části katalyzátoru [15]. Voda a kyslíkaté sloučeniny mohou také měnit povrchovou strukturu a chemické složení celého katalyzátoru. Vodní pára způsobuje rekrystalizaci aluminového nosiče na hydratovanou formu – boehmit (AlO(OH)) a stejně tak oxidaci sulfidu niklu na NiO, který má vliv na pokles aktivity katalyzátoru [14].

4. Závěr

Katalytická hydrogenace, jako alternativní technologie pro produkci biopaliv, získala rychle povzbudivé výsledky z pilotních a průmyslových aplikací. Proto je jí ve světě věnována značná pozornost.

Katalyzátory na bázi vzácných kovů se nemusí sířit, což je značná výhoda oproti katalyzátorům na bázi sulfidů přechodových kovů. Nevýhodou je, že i pouze malé množství nečistot způsobuje výrazný pokles aktivity a dále pak jejich vysoká cena. Tyto katalyzátory jsou tedy vhodné pro hydrogenaci kapalných bioolejů s nízkým obsahem síry. Nejvíce používanými jsou stále bifunkční katalyzátory na bázi sulfidů přechodových kovů, a to především Ni-Mo a Co-Mo na alumině. Jejich pořizovací a provozní náklady jsou nižší ve srovnání s katalyzátory na bázi vzácných kovů, mají vyšší odolnost vůči nečistotám

a umožňují společné zpracování rostlinných olejů a ropných látek ve stávajících rafinérských zařízeních. V neposlední řadě pak důležitou roli v hydrogenaci kapalných produktů zpracování biomasy hraje katalyzátorový nosič. Dnes je stále nejpoužívanějším nosičem alumina.

Seznam použitých zkratk a symbolů

MCM (Mobil Composition of Matter) - speciální mesoporézní nosiče

SBA - speciální mesoporézní silikátový nosič

HMS (Hollow Mesoporous Silica) - silikátový mesoporézní nosič

DMS (Distributed Matrix Structure) - speciální mesoporézní zeolitový nosič s optimalizovanou pórozitou a aktivitou

4,6-DMDBT - 4,6-dimethyldibenzothiophen

LHSV (Liquid hourly space velocity) - objemová prostorová rychlost v průtočných reaktorech

WHSV (Weight hourly space velocity) - hmotnostní prostorová rychlost v průtočných reaktorech,

RT (Reaction time) - reakční doba při provádění reakcí v autoklávu

HDC - hydrodekarboxylace/hydrodekarboxylace

HDO - hydrodeoxygenace

Poděkování

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

5. Literatura

1. Bezergianni S., Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production. *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*, 2013, p. 299.
2. Jechura J., Hydroprocessing: Hydrotreating & Hydrocracking. 2014, studijní texty Colorado school of mines.
3. Choudhary T.V., Phillips C.B., Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 397(1-2), p. 1.
4. Satyarthi J.K., et al., An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(1), p. 70.
5. Veriansyah B., Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 2012, 94(0), p. 578.
6. Furimsky E., Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today*, 2013, 217(0), p. 13.
7. Demirbas A., Demirbas M.F., Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(1), p. 163.
8. Váchová V., Vozka P., Hydrogenace rostlinných olejů na paliva pro vznětové motory. *Paliva*, 2015, 7(3).
9. Jazrawi C., et al., Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal Research*, 2013, 2(3), p. 268.
10. Zámosný P., Kurc L., Vliv podmínek a složení surovin na pyrolýzu dřevní hmoty. *Chem. Listy*, 2011, 105, p. 458.
11. Staš M., et al., Overview of Analytical Methods Used for Chemical Characterization of Pyrolysis Bio-oil. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1), p. 385.
12. Behrendt F. et al., Direct Liquefaction of Biomass. *Chemical Engineering & Technology*, 2008, 31(5), p. 667.
13. Furimsky E., Chemistry of Catalytic Hydrodeoxygenation. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 1983, 25(3), p. 421.
14. Crocker M., Thermochemical conversion of bio-mass to liquid fuels and chemicals. Cambridge: RSC Publishing, 2010, p. 288.
15. Triantafyllidis K.S., Lappas A., The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and biochemicals. 1st ed. Boston: Elsevier, 2013, p. 566.
16. Kikhtyanin O.V. et al., Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst. *Fuel*, 2010, 89(10), p. 3085.
17. Lestari S., Mäki-Arvela P., Bernas H., Catalytic deoxygenation of stearic acid in a continuous reactor over a mesoporous carbon-supported Pd catalyst. *Energy*, 2009, 23(8), p. 3842.
18. Srifa A. et al., Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 2014.
19. Kubička D., Kaluža L., Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 372(2), p. 199.
20. Kiatkittipong W. et al., Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116(0), p. 16.
21. Zarchin R. et al., Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts. *Fuel*, 2015, 139(0), p. 684.
22. Rizo-Acosta P., Linares-Vallejo M.T., Muñoz-Arroyo J.A., Co-hydroprocessing of a mixture: Vegetable oil/n-hexadecane/4,6-dimethyldibenzothiophene for the production of sustainable hydrocarbons. A kinetic modeling. *Catalysis Today*, 2014, 234(0), p. 192.
23. Vonortas A., Kubička D., Papayannakos N., Catalytic co-hydroprocessing of gasoil-palm oil/AVO mixtures over a NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 2014, 116(0), p. 49.
24. Satyarthi J.K. et al., An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catalysis Science*, 2012, 3(1).
25. Sotelo-Boyás R., Liu Y., Minowa T., Renewable diesel production from the hydrotreating of rape-seed oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts. *Industrial*, 2011, 50(5), p. 2791.
26. Bezergianni S. et al., Toward hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Effect of

- pressure, H₂/oil ratio, and liquid hourly space velocity. *Industrial*, 2011, 50(7), p. 3874.
27. Kubička D., Horáček J., Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 394(1-2), p. 9.
 28. Toba M. et al., Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, 2011, 164(1), p. 533.
 29. Guzman A., Torres J.E. et al., Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 2010, 156(1-2), p. 38.
 30. Kubička D., Bejblová M., Vlk J., Conversion of vegetable oils into hydrocarbons over Co-Mo/MCM-41 catalysts. *Topics in catalysis*, 2010, 53(3-4), p. 168.
 31. Sebos I. et al., Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel. *Fuel*, 2009, 88(1), p. 145.
 32. Šimáček P. et al., Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel*, 2009, 88, p. 456.
 33. Kubička D., Šimáček P., Žilková N., Conversion of vegetable oils into hydrocarbons. *Topics in catalysis*, 2009, 52(1-2), p. 161.
 34. Nava R., Pawelec B. et al., Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92(1-2), p. 154.
 35. Gusmão J., Brodzki D., Frety R. et al., 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(4), p. 533.
 36. Şenol O.I., Ryymin E.M., Viljava T.R. et al., Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 277(1-2), p. 107.
 37. Rombi E. et al., Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 251(2), p. 255.

Summary

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

Catalysts for hydrotreating of liquid products from processing of biomass

Catalytic hydrotreating of liquid products from processing of biomass is lately raising a lot of interest in both the academic and the industrial world. This relatively new process has a lot of things to improve. This article summarizes catalysts which are used for hydrotreating based on the available literature. Catalysts are neatly sorted into chapters according to the composition; there is a discussion about catalyst supports as well.

Catalysts based on noble metals do not need to be sulphurized, which is a significant advantage over catalysts based on transition metal sulfides. The great disadvantage is that even a small amount of impurities causes a significant decrease in their activity, also they are expensive. These catalysts are therefore suitable for treatment of the biomass with low sulfur content. Most of used catalysts are bifunctional catalysts based on transition metal sulfides, e.g. Ni-Mo and Co-Mo on alumina. Their production and operating costs are lower comparing to noble metals catalysts. They have a higher resistance to impurities and are suitable for the co-processing of vegetable oils and oil fractions in already existing refineries. Catalyst support is also important in liquid biomass hydrotreating. Today the most common used support is an alumina.