

## PŘEMĚNA BIO-OLEJE NA BIOPALIVA 2. GENERACE

Tomáš Macek, Miloš Auersvald, Petr Straka

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

email: Milos.Auersvald@vscht.cz

*Bio-olej vzniklý pyrolýzou lignocelulózové biomasy by v budoucnu mohl být využíván jako surovina pro výrobu motorových biopaliv 2. generace. Vzhledem k vysokému obsahu kyslíku je však nutno bio-olej před jeho zapojením do rafinérského procesu deoxygenovat pomocí hydrogenačního zpracování. Přímé hydrogenační zpracování bio-oleje za ostrých reakčních podmínek na téměř bezkyslíkatou směs uhlovodíků je sice teoreticky možné, nicméně nízká životnost katalyzátoru a vysoká spotřeba vodíku při tomto procesu vylučuje jeho komerční aplikaci. Mnohem slibnější se zdá být postup zahrnující stabilizaci bio-oleje pomocí mírné hydrogenace s následným společným zpracováním stabilizovaného bio-oleje s vhodnou ropnou frakcí v procesech katalytického krakování či hydrorafinace.*

**Klíčová slova:** pyrolýza, bio-olej, katalytické krakování, hydrogenace, biopaliva 2. generace

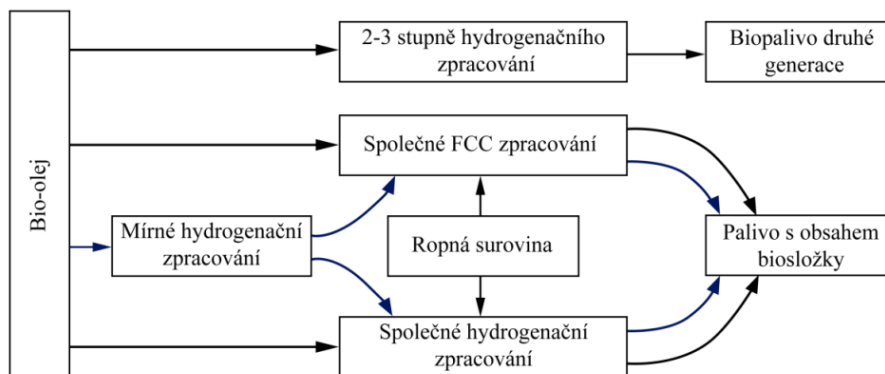
Došlo 04. 05. 2020, přijato 24. 08. 2020

### 1. Úvod

Pyrolýza je jedním z možných procesů pro transformaci lignocelulózové biomasy na kapalný produkt. Ten se souhrnně označuje jako pyrolýzní bio-olej (dále jen bio-olej) a v případě rychlé pyrolýzy je hlavním produktem, kdy jeho výtěžky mohou dosahovat až 75 % hm. [1]. Oproti vstupující biomase je energetická hustota bio-oleje až desetkrát vyšší [2], což umožňuje jeho snazší transport na místo dalšího zpracování. V některých zemích (např. Nizozemsko a Finsko) se bio-olej vyrábí již v komerčním měřítku [3].

Bio-olej je biopalivem 2. generace, nicméně dosud je komerčně využíván především pro lokální produkci tepla a elektrické energie [4]. Pokročilejšímu využití bio-oleje v podobě motorových biopaliv 2. generace brání především jeho vysoká kyselost, nízká termo-oxidační stabilita a vysoká polarita způsobující jeho nemísitelnost s ropnými frakcemi [1]. Nepříznivé vlastnosti bio-oleje jsou připisovány kyslíkatým funkčním skupinám (především C=O a COOH), které

vznikají pyrolytickým rozkladem biomasy. Při porovnání běžných fosilních paliv s bio-olejem je patrný výrazný rozdíl v obsahu kyslíku (až 40 % hm.) [1], který je tedy nutné před dalším použitím z bio-oleje odstranit tzv. deoxygenací. Vylepšenou variantou procesu pyrolýzy je zařazení katalytického lože na výstupu pyrolýzních par z reaktoru. Tento proces nazývaný katalytická pyrolýza tak produkuje částečně deoxygenovaný bio-olej, nicméně jeho vlastnosti jsou pro přímé použití v motorech stále nevyhovující a proto musí být taktéž před dalším použitím upraveny. Velkým problémem je navíc rychlá deaktivace katalyzátoru [5]. Následující kapitoly shrnují možné způsoby deoxygenace různých pyrolýzních bio-olejů (surový bio-olej (SBO), bio-olej z katalytické pyrolýzy (KBO), a hydrogenovaný neboli stabilizovaný bio-olej (HBO)) za účelem výroby pokročilých motorových biopaliv 2. generace. Přehledně jsou možné cesty shrnuty na obr. 1; vlastnosti jednotlivých forem bio-olejů jsou shrnuty v tab. 1.



**Obr. 1** Možné způsoby přeměny bio-oleje na biopaliva, či paliva s obsahem biosložky 2. generace

**Fig. 1** Possible ways of bio-oil conversion into biofuels or fuels with added content of second generation biocomponent

**Tab. 1:** Typické vlastnosti jednotlivých typů bio-oleje ve srovnání s motorovou naftou dle ČSN EN 590. Data pro bio-oleje převzata z referencí [6-8]

**Tab. 1:** Typical properties of different bio-oil types in comparison to diesel fuel (specified in ČSN EN 590). Data for bio-oils were taken from references [6-8]

Parametr	SBO	HBO	KBO	Motorová nafta
Obsah vody [% hm.]	15–62	2–16	7–31	<0,02
pH	2,5–3,8	.*	≈3,7	.*
Hustota při 15 °C [kg·m <sup>-3</sup> ]	1050–1300	930–1000	1000	820–845
Spalné teplo [MJ·kg <sup>-1</sup> ]**	13–28	25–46	22–30	≈45
Viskozita při 40 °C [mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	10–100	.*	1–4	2–4
Conradsonův karbonizační zbytek [% hm.]	>15	2–8	.*	<0,03
Elementární složení [% hm.]				
Uhlík	29–65	63–84	66–73	87
Vodík	5–8,5	8–11	7–8	12,6
Kyslík	25–62	5–28	19–27	0,4
Dusík	0,2–4,3	<4,9	<0,1	0,02
Síra	<0,4	<0,1	<0,2	<0,001

\* neuvedeno; \*\* závisí na obsahu vody

## 2. Úprava vlastností bio-oleje

Mezi dva nejperspektivnější způsoby přímého rafinérského zpracování bio-oleje patří fluidní katalytické krakování (FCC) a hydrogenační zpracování. FCC probíhá typicky za vysoké teploty v rozmezí 500–550 °C při použití kyselých katalyzátorů na bázi zeolitů. Nevýhodou tohoto procesu je obvykle vysoká míra tvorby koksu (i více jak 20 % hm.) a nízký výtěžek biopaliva [9]. Surovina pro katalytické krakování je limitována hodnotou Conradsonův karbonizační zbytek, který by neměl přesáhnout 5 % hm. [10, 11]. U bio-oleje je ale tato hodnota mnohem vyšší, i více než 15 % hm. [12], z čehož plyne vyšší než přijatelná míra koksování během katalytického krakování. I tak lze však v literatuře nalézt nespočet prací zabývajících se úpravou bio-oleje právě pomocí FCC [9, 10, 13, 14].

Z tohoto důvodu se většina prací, zabývajících se problematikou úpravy bio-oleje, věnuje jeho hydrogenačnímu zpracování, neboť oproti katalytickému krakování vykazuje vyšší výtěžky a lepší kvalitu kapalného produktu [10, 15, 16]. To je dáno hlubší mírou deoxygenace a potlačením vzniku plynných a pevných vedlejších produktů. Díky tomu jsou produkty hydrogenačního zpracování také kompatibilnější s procesy ropných rafinérií, protože dochází k výraznějšímu vylepšení nežádoucích vlastností, jako jsou korozivita a nízká termo-oxidační stabilita [13, 17].

### 2.1. Hydrogenační zpracování bio-oleje

Cílem přímého hydrogenačního zpracování bio-oleje je eliminace heteroatomů (v případě bio-oleje zejména kyslíku), dále nasycení a/nebo štěpení molekul za přítomnosti vodíku. Zmíněný proces se proto obvykle nazývá hydrorafinace, hydrodeoxygenace, hydrogenace nebo hydrokrakování.

Hydrogenačnímu zpracování lignocelulóзовého bio-oleje na pokročilá paliva se věnuje celá řada publikací. Kvalita produktů a jejich výtěžek významně závisí na reakčních podmínkách procesu a použitých katalyzátorech. Řada studovaných katalyzátorů je běžně používána v ropných rafinériích a lze je rozdělit do tří skupin: (i) vzácné kovy (Pd, Pt, Ru), (ii) přechodné kovy v redukované formě (Ni, Fe, Cu, Co, Mo) a (iii) sulfidy přechodných kovů (Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W). Nezanedbatelnou roli v aktivitě katalyzátoru hraje pevný nosič, přičemž mezi nejčastěji používanými patří Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> a uhlík [10, 18-21].

Katalyzátory založené na vzácných kovech vykazují nejvyšší hydrogenační aktivitu, což má však za následek vysokou spotřebu vodíku. Mezi jejich další nevýhody patří vysoké pořizovací náklady a náchylnost k otravě i jen malým množstvím katalytického jedu (sírné či dusíkaté sloučeniny). Tyto skutečnosti je činí méně atraktivní volbou pro úpravu bio-oleje s nezanedbatelným množstvím heteroatomů [21]. I přesto jsou katalyzátory na bázi vzácných kovů častou volbou pro experimentální hydrogenační zpracování bio-oleje [15, 22]. Přechodné kovy v redukovaném stavu jsou oproti vzácným kovům levnější a odolnější vůči otravě [23].

Katalyzátory na bázi sulfidů přechodných kovů se zdají být nevhodnější variantou pro hydrogenační zpracování bio-oleje díky jejich robustnosti a vysoké odolnosti vůči katalytickým jedům. Vzhledem k těmto přednostem byly často zvoleny katalyzátorem v řadě studií zabývajících se optimalizací provozních podmínek hydrogenačního zpracování bio-oleje [24-28].

### 2.2. Způsoby provedení hydrogenačního zpracování

Experimenty hydrogenačního zpracování bio-oleje lze rozdělit podle typu použitého reaktoru na vsádkové a průtočné. V případě vsádkových reaktorů se hydrogenační zpracování obvykle provádí při teplotách

150–350 °C, tlacích 3–29 MPa [29] a reakčních časech 0,5 až 4 hod. Výtěžek hydrogenačně upraveného bio-oleje se obvykle pohybuje v rozmezí 17–92 % hm. a obsah kyslíku bývá 1–16 % hm.. Spotřeba vodíku je 0,9–2,7 % hm. vzhledem k surovině a výtěžek koksu se pohybuje v rozmezí 4–30 % hm. [10, 13, 15].

V případě hydrogenačního zpracování v průtočných reaktorech se používá obdobných reakčních podmínek jako v případě vsádkových. Tyto reaktory jsou obvykle provozovány při teplotách 200–400 °C, tlacích v rozmezí 5–20 MPa a LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 0,05–2 hod<sup>-1</sup>. Výtěžek kapalného produktu se pohybuje v rozmezí 30–70 % hm. s obsahem kyslíku 0,3–0,6 % hm.. Výtěžek vznikajícího koksu je obvykle nižší než 13 % hm., nicméně zanesení reaktorového lože může nastat již při 1–3 % hm. koksu. Spotřeba vodíku se pohybuje kolem 8,1 % hm. vzhledem k surovině [10, 15, 30]. Byl pozorován významný vliv LHSV na obsah kyslíku v kapalném produktu, přičemž nízké LHSV vede k nízkému obsahu kyslíku a naopak [31, 32]. Elliot a kol. [31] testovali vliv LHSV od 0,1 po 0,5 hod<sup>-1</sup> a pozorovali navýšení obsahu kyslíku v kapalném produktu z téměř nuly na 30 % hm.

Obvyklým cílem hydrogenačního zpracování bio-oleje je dosažení téměř úplné deoxygenace a výroba bezkyslíkatých biopaliv. Za tímto účelem a kvůli tepelné nestabilitě bio-oleje se doporučuje provádět hydrogenační zpracování ve dvou stupních [21, 22, 33]. V prvním stupni, zvaném stabilizace, by měla převládat zejména transformace reaktivních aldehydů a sacharidů na stabilní alkoholy za teplot 100–300 °C. V druhém stupni probíhá při vyšších teplotách 350–400 °C a vysokém tlaku vodíku (i více než 20 MPa) štěpení makromolekul a hluboká hydrodeoxygenace bio-oleje [21, 22, 34, 35].

Dvoustupňový proces hydrogenačního zpracování bio-oleje byl navržen pro řešení potíží s koksováním, které nastávaly při jednostupňovém uspořádání. Baker a Elliot [36] uvedli, že teplota na vstupu do reaktoru by neměla překročit 280 °C, aby se zamezilo vzniku koksu. Za tímto účelem bylo navrženo rozdělení procesu na dva nebo více stupňů. Autoři provedli experiment, kdy v prvním stupni byla teplota 250–280 °C a katalyzátor Pd/C. Druhý stupeň probíhal za teplot 370–400 °C v přítomnosti konvenčního sulfidického katalyzátoru. Ačkoliv bylo odstraněno téměř 99 % hm. kyslíku, obtíže s koksováním nadále přetrvávaly [37].

Ve studii Pacifické severozápadní národní laboratoře (PNNL) [38] bylo již v roce 2010 dosaženo 140 h provozní doby hydrogenačního zpracování bio-oleje v průtočném dvoustupňovém reaktoru, než došlo k zanesení katalytického lože v důsledku koksování. V prvním stupni byl použit komerční sulfidický katalyzátor Ru/C a teplota 170 °C, ve druhém stupni komerční sulfidický katalyzátor na bázi Mo na oxidickém nosiči a teplota 400 °C. Zavedením další mírné hydrogenační předúpravy bio-oleje při nízké teplotě (140 °C) na Ru/C katalyzátoru před dvoustupňovou hydrogenací popsanou výše bylo dosaženo prodloužení provozní doby hlavního sulfidického katalyzátoru na bázi Mo až na celkových

1440 h (60 dní). Po 750 h provozu došlo k zanesení první reakční zóny, katalyzátor v této zóně byl vyměněn. Experiment následně pokračoval dalších 690 h, než došlo k zanesení druhého lože reaktoru [38].

První krok ke komercializaci hydrogenačního zpracování bio-oleje je plánován v Nizozemsku. Místní společnost BTG ohlásila na podzim roku 2019 své plány na výstavbu pilotní bio-rafinérie, která by vyráběla z bio-oleje jeho dvoustupňovým hydrogenačním zpracováním biopalivo pro námořní dopravu v množství až 1000 t/rok. Pro patentovaný způsob úpravy využívá BTG dvoustupňový proces s katalyzátorem Picula<sup>TM</sup> v prvním stupni a sulfidickým NiMo/CoMo ve stupni druhém [39].

Ačkoliv je trendem dvoustupňové hydrogenační zpracování bio-oleje, řada studií se zabývá i jednostupňovým procesem [18, 21, 25, 29]. Bylo experimentálně prokázáno, že nízká kvalita pyrolýzního bio-oleje může být vylepšena jedním stupněm mírného hydrogenačního zpracování, jehož výsledkem byl stabilizovaný bio-olej s vylepšenými vlastnostmi. Bylo dosaženo výhřevnosti bio-oleje až 38 MJ·kg<sup>-1</sup> a obsah kyslíku byl snížen pod 10 % hm. [11]. Takto stabilizovaný bio-olej je již mísitelný s uhlovodíky a mohl by být následně finálně upraven v rafinérii společně s ropnou surovinou.

### 3. Společné zpracování bio-oleje s ropnými frakcemi

Začlenění kapalných produktů z biomasy do stávající ropné rafinérie získává na významu kvůli nepředvídatelnosti cen ropy, ochraně životního prostředí, legislativě a zvyšující se poptávce po energiích. Důležitou výhodou je existence volných konverzních kapacit ropných rafinérií, které jsou pomocí stávajících technologií schopny zpracovat alternativní suroviny při nízkých investičních nákladech [40]. Společné zpracování bio-oleje s ropnými frakcemi by tak mohlo umožnit snížení nákladů na úpravu bio-oleje. V některých případech může být společné zpracování kapalných biopaliv s ropnými frakcemi vhodnější možností oproti jejich oddělenému zpracování stejně jako v případě zpracování méně kvalitních rafinérských proudů (např. lehký cyklový olej s vysokým obsahem polyaromátů a síry) [6]. Pro společné zpracování kapalných produktů vyrobených z biomasy s ropnými frakcemi lze využít stejně jako pro úpravu samotného bio-oleje proces FCC nebo hydrogenační zpracování. Obě technologie jsou zpravidla v každé typické rafinérii dostupné a je zřejmé, že ve výrobě paliv těmito metodami tkví v blízké budoucnosti velký potenciál. V odborné literatuře lze najít několik studií zabývajících se oběma zmiňovanými metodami společného zpracování, nicméně řada z nich nahrazuje bio-olej modelovými látkami a jejich směsmi [14, 41-45].

#### 3.1. Společné zpracování bio-oleje pomocí FCC

Při společném zpracování různých pyrolýzních bio-olejů (surový bio-olej (SBO), bio-olej z katalytické pyrolýzy (KBO), a hydrogenovaný neboli stabilizovaný bio-olej (HBO)) s ropnými frakcemi pomocí technologie

FCC se zpravidla používá reakčních teplot obvyklých pro tento proces, tedy přibližně 530 °C [46]. I přesto lze v odborné literatuře dohledat studie používající mírně odlišné reakční teploty, a to zejména v rozsahu 500 až 550 °C.

Obecně vede nárůst reakční teploty ve zmíněném rozsahu ke zvýšení konverze na benzín, což lze ilustrovat příklady společného zpracování HBO s LCO [47] a SBO s vakuovým plynovým olejem (VPO) [48]. Ibarra a kol. zde studovali vliv reakční teploty a reakční doby na konverzi čistého VPO a jeho směsi s SBO (80 % hm. VPO a 20 % hm. SBO) za použití reaktoru umožňujícího provoz v laboratorních podmínkách za podobných podmínek jako v průmyslových FCC jednotkách (tzv. „riser simulator reactor“). Zajímavé bylo zjištění, že konverze směsi na benzín byla při všech reakčních podmínkách vyšší než konverze čistého VPO. Tuto skutečnost autoři vysvětlují synergickým efektem společného štěpení, společný výtěžek suchého plynu (C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>), LPG (C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>) a benzínu (C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>) byl pro jednotlivé suroviny následující: SBO 55–65 % hm., VPO 49–68 % hm. a směs (VPO a SBO) 56–74 % hm.. S rostoucí teplotou v rozmezí 500 až 560 °C a delší reakční dobou byl pozorován nárůst konverze, přičemž tento efekt byl výraznější u změny teploty. Z porovnání výtěžků produktů jednotlivých surovin (bio-olej, VPO, směs) s rostoucí konverzí vyplývají následující závěry. (i) Došlo k nárůstu výtěžku suchého plynu vlivem vzniku metanu a etanu termickým štěpením kyslíkatých látek z bio-oleje. (ii) Zvýšil se také výtěžek LPG frakce štěpením vysokomolekulárních látek a nárůst byl pozorován i u výtěžku koksu. (iii) Výtěžek kyslíkatých sloučenin se však dle očekávání snížil, a to přibližně ze 47 % hm. na 2 % hm. při konverzi 70 % hm., což ukazuje na významnou míru deoxygenace [48]. Co se distribuce kyslíku v produktech týká, v benzínové frakci ze zpracování směsi VPO a SBO byly nalezeny karboxylové kyseliny (0,40 % hm.), aldehydy (0,58 % hm.), ketony (0,33 % hm.) a fenoly (0,54 % hm.).

Při společném zpracování HBO s LCO v MAT (Microactivity test) reaktoru zaznamenali Samolada a kol. [47] při zvýšení teploty z 500 °C na 550 °C nárůst konverze na benzín z 18 % hm. na 32 % hm.. Oproti tomu došlo ke snížení obsahu koksu, což autoři vysvětlují tím, že nárůst konverze podpořil zejména vznik benzínu a lehkých plynů. Nicméně další zvyšování teploty nebylo doporučeno, protože by ve větší míře vedlo ke vzniku nežádoucího koksu a lehkých plynů. Bohužel studie neuvádí informace o zpracování čistého LCO za stejných reakčních podmínek, což by bylo vhodné kvůli porovnání výsledků.

Významným parametrem při společném zpracování bio-oleje pomocí FCC je také volba katalyzátoru a jeho hmotnostní poměr ke zpracovávanému nástříku (katalyzátor/olej). Tento parametr diskutuje řada studií [49–52], zkoumaných katalyzátorů a poměrů katalyzátor/olej je velké množství, což poskytuje prostor k rozsáhlé variaci procesu. Agblevor a kol. ve své studii [49] došli k závěru, že KBO může být podroben společnému zpracování se standardním FCC nástříkem za účelem výroby různých frakcí uhlovodíkových paliv.

Experiment a vyhodnocení byly provedeny s čistým atmosférickým plynovým olejem (APO) a se směsí 85 % hm. APO a 15 % hm. KBO za stejných reakčních podmínek. Bylo zjištěno, že přídavek 15 % hm. KBO neměl žádný zřejmý nežádoucí efekt na výtěžek uhlovodíkových frakcí, zejména benzínové frakce coby stěžejního produktu (čistý APO 44 % hm. a směs 44,4 % hm. benzínu). Autoři navrhli, že při poměru katalyzátor/olej 6:1 mohou být směsi KBO s APO zpracovány společně za zisku podobných výtěžků uhlovodíkových frakcí jako z čistého APO [49].

Agblevor a kol. [49] s využitím ACE (Advanced Catalyst Evaluation) reaktoru dále zjistili, že poměr katalyzátor/olej hraje při společném zpracování KBO a APO významnou roli, protože tento poměr ovlivňuje konverzi, a tím i výtěžky jednotlivých produktů. Se snižujícím se poměrem katalyzátor/olej klesala i celková konverze. Byl zaznamenán pokles výtěžku suchého plynu, LPG a koksu, opačný trend byl pozorován pro výtěžek těžkého cyklového oleje (HCO) a lehkého cyklového oleje (LCO), jejichž množství se snižujícím se poměrem katalyzátor/olej rostlo. Tyto výsledky korespondují s obvyklými zkušenostmi s konvenčními surovinami pro FCC. Výtěžek benzínu při různých poměrech katalyzátor/olej byl stále téměř konstantní. To autoři připisují jevu, kdy změnou poměru katalyzátor/olej sice dojde ke vzniku většího množství benzínu z HCO a LCO, ale ten je následně přeměněn na LPG. Kapalné produkty společného zpracování KBO a APO byly bohaté na aromatické uhlovodíky a obsahovaly méně než 1 % hm. kyslíku. Podobné výsledky, tzn. nárůst celkové konverze, výtěžku plynu a koksu a pokles výtěžku LCO a zbytku s růstem poměru katalyzátor/olej, byly pozorovány i v ostatních studiích [47, 50–52]. V těchto studiích byl proces FCC simulován pomocí MAT reaktoru.

Pokud by byl pyrolýzní bio-olej zpracováván samostatně v FCC jednotkách, představovalo by zanášení reaktoru závažný problém vzhledem k vysoké míře tvorby koksu, která nastává i za relativně nízkých teplot [47, 53–55]. Štěpení bio-oleje by mělo za následek nevratnou deaktivaci katalyzátoru dealuminizací zeolitické složky především kvůli vysokému obsahu kyslíku v nástříku a kvůli přítomnosti vodní páry v reakční směsi. Na základě těchto zkušeností je považována kvalita surového bio-oleje s vysokým obsahem kyslíku za nedostatečnou pro společné zpracování s ropnými frakcemi ve standardní FCC jednotce [29, 34]. Proto se obvykle přistupuje k jeho předúpravě, nejčastěji pomocí hydrogenačního zpracování, před jeho společným zpracování s ropnými frakcemi v FCC jednotce, čemuž odpovídá i množství studií publikovaných na toto téma [29, 34, 51, 56].

### 3.2. Společné hydrogenační zpracování bio-oleje

Doposud není v odborné literatuře k dispozici mnoho informací o společném hydrogenačním zpracování bio-oleje (v jakémkoliv jeho podobě – SBO, KBO, HBO) s vhodnou ropnou frakcí. Ačkoliv je surový bio-olej s ropnými frakcemi z důvodu vysoké polaritě téměř

nemísitelný [1], v literatuře byla nalezena jedna práce zabývající se jeho společným hydrogenačním zpracováním s atmosférickým plynovým olejem (APO). Pinheiro a kol. [57] se zabývali společným hydrogenačním zpracováním bio-oleje získaného rychlou pyrolýzou tvrdého dřeva s APO. Nejprve byl bio-olej separován membránovou frakcionací, jejíž princip je založen na několika krokovém dělení suroviny rozpuštěné v ethanolu podle molekulové hmotnosti pomocí speciálních membrán. Byly získány čtyři frakce: (i) retentát  $>400$  Da, (ii) retentát  $>220$ – $400$  Da, (iii) filtrát  $<400$  Da a (iv) filtrát  $<220$  Da. Frakce  $220$ – $400$  Da byla smíchána s APO a získaná směs byla podrobena společnému hydrorafinačnímu zpracování na sulfidickém  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyzátoru při teplotě  $330$  °C, tlaku  $5$  MPa a LHSV  $1$  h<sup>-1</sup>. Bylo zaznamenáno snížení aktivity katalyzátoru pro hydrodesulfurizační, hydrodenitrogenační a hydrodearomatizační reakce v přítomnosti bio-oleje. Autoři tento efekt přisuzují působení CO a CO<sub>2</sub> (vzniklým dekarboxylačními a dekarboxylačními reakcemi), nikoliv samotným kyslíkatým látkám přítomným v bio-oleji [57].

Častějším přístupem k problematice je simulace společného hydrogenačního zpracování bio-oleje pomocí modelových sloučenin (např. guajakolu) ve směsi s vybranou ropnou frakcí (např. APO) [34, 44, 45]. Některé z těchto studií se zabývaly vlivem modelových sloučenin na hydrogenační aktivitu (tzn. na hydrodesulfurizaci, hydrodenitrogenaci a hydrodearomatizaci) za použití různých komerčních hydrorafinačních katalyzátorů [44, 45, 58].

Pinheiro a kol. [45] ukázali, že při typických reakčních podmínkách hydrorafinace, tzn. teplota  $>330$  °C, tlak  $>3$  MPa a LHSV  $\sim 1$  h<sup>-1</sup>, lze při společném hydrogenačním zpracování modelových kyslíkatých sloučenin typických pro bio-oleje (např. anisol, guajakol, 2-propanol, cyklopentanon, kyselina propionová a etyl dekanoát) s APO na komerčním  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyzátoru dosáhnout hluboké deoxygenace. Z výsledků vyplynulo, že sloučeniny poskytující pouze vodu jako vedlejší reakční produkt deoxygenace, nezpůsobovaly inhibiči hydrodesulfurizačních, hydrodenitrogenačních ani hydrodearomatizačních reakcí. Naproti tomu vysoká míra inhibice těchto reakcí byla pozorována v případě kyseliny propionové a etyl-dekanoátu, jejichž reakčními produkty jsou CO a CO<sub>2</sub> [45].

### 3.3. Společné hydrogenační zpracování stabilizovaného bio-oleje s ropnými frakcemi

Poměrně unikátní je v odborné literatuře vize stabilizace bio-oleje pomocí mírné jednostupňové deoxygenace a následně společného hydrogenačního zpracování tohoto stabilizovaného bio-oleje (HBO) s vhodnou ropnou frakcí. Touto problematikou se zabýval projekt BioMates, jehož cílem byl návrh schématu pyrolytického zpracování lignocelulózové biomasy (slámy – zbytku ze zemědělské produkce a rychle rostoucí traviny *Miscanthus*) na bio-olej a jeho mírnou hydrogenační úpravu na kapalné meziproducty s vlastnostmi vhodnými pro společné zpracování v existujících rafinériích s důrazem na

využívání obnovitelných zdrojů energie a snižování uhlíkové stopy navržených procesů [59]. Pro přeměnu biomasy na bio-olej byla v rámci tohoto projektu použita ablativní pyrolýza umožňující snížení výrobní ceny bio-oleje jeho produkcí v místě původu biomasy. Výsledné optimalizované podmínky pyrolýzy byly následující: teplota  $550$  °C, tlak na peletu  $5$  MPa a rychlost otáčení horkého disku pyrolýzní jednotky  $80$  ot·min<sup>-1</sup> [59].

Oproti obvyklým metodám zpracování (FCC, více-stupňové hydrogenační zpracování za ostřejších reakčních podmínek) by implementací procesu navrženého v rámci projektu BioMates mělo být dosaženo nejen snížení spotřeby vodíku nezbytného pro úpravu, ale navíc i využití jeho přebytků v rafinériích současně s využitím volných kapacit provozovaných jednotek [60]. Optimalizace reakčních podmínek mírného hydrogenačního zpracování (stabilizace) bio-oleje získaného pyrolýzou slámy byla detailně popsána v literatuře [11, 61, 62].

V prvním kroku se Auersvald a kol. [11] zaměřili na hydrogenační zpracování bio-oleje ze slámy v průtočném reaktoru s pevným ložem komerčního sulfidického  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyzátoru při teplotě  $240$ – $360$  °C a tlaku  $2$ – $8$  MPa. Nejlepší vlastnosti pochopitelně vykazoval produkt připravený za nejostřejších reakčních podmínek tj.  $360$  °C a  $8$  MPa. Za těchto podmínek bylo u produktu dosaženo obsahu vody pod  $1$  % hm., hustoty pod  $0,9$  kg·dm<sup>-3</sup> a výhřevnosti  $39$  MJ·kg<sup>-1</sup>. Jednalo se o jediný vizuálně plně mísitelný produkt s ropnými frakcemi. V navazující práci [61] detailní analýza produktů z práce [11] prokázala, že optimální bude provozovat hydrorafinaci za nižších tlaků vodíku, neboť při podmínkách  $340$  °C a  $4$  MPa bylo dosaženo maximálního stupně deoxygenace a současně byla minimalizována spotřeba vodíku pro hydrogenaci aromatických kruhů.

Shumeiko a kol. [62] se dále ve své studii zaměřili na studium dlouhodobé stability laboratorně připravených a komerčních sulfidických katalyzátorů. Byla provedena  $80$  h trvající jednostupňová hydrorafinace bio-oleje ze slámy při teplotě  $340$  °C a tlaku  $4$  MPa. Bylo zjištěno, že laboratorně připravené sulfidické  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyzátory měly srovnatelnou a někdy i mírně vyšší aktivitu než komerční katalyzátory a disponovaly vysokou hydrodeoxygenační aktivitou pro bio-olej i za tlaku  $4$  MPa.

Za účelem výběru vhodného rafinérského proudu pro společné hydrogenační zpracování stabilizovaného bio-oleje (HBO) byla provedena multiparametrická analýza zahrnující parametry jako fázové chování, hustota, povrchové napětí, destilační křivka a index lomu. Z posuzovaných proudů (atmosferický plynový olej, lehký cyklový olej, těžký cyklový olej, lehký vakuový plynový olej) byla frakce LCO určena jako nejvhodnější rafinérský proud pro společné hydrogenační zpracování s HBO [63].

Destilační rozmezí stabilizovaných bio-olejů připravených v práci [62] bylo široké, od lehkých benzínových frakcí až po těžší vakuové frakce, kdy frakce vroucí v rozmezí  $200$ – $360$  °C a zbytek nad  $360$  °C tvořily  $46$  re spektive  $30$  % hm.. Distribuce kyselin v destilátech byla

posunuta směrem k destilátům s bodem varu 100–360 °C, přičemž nejvyšší obsah kyselin byl pozorován ve frakci s bodem varu 100–200 °C (~54 % celkové kyselosti hydrorafinovaného bio-oleje). Ačkoliv frakce s bodem varu 200–360 °C obsahovala málo karboxylových kyselin, obsah kyslíku tvořený zejména fenoly a ketony byl poměrně vysoký (11,5 % hm.). Předností destilačního zbytku byl nízký obsah kyslíku (5,3 % hm.), vysoký obsah uhlíku (83,5 % hm.) a zanedbatelný obsah kyselých složek a karbonylů, na rozdíl od zbylých frakcí. Vedle společného hydrogenačního zpracování stabilizovaného bio-oleje s LCO se tak jako další varianta nabízí jeho destilační rozdělení a následné hydrokrakování získaného destilačního zbytku vroucího nad 360 °C společně s vhodnou ropnou frakcí, např. vakuovým destilátem, za účelem maximalizace produkce středních destilátů.

Dimitriadis a kol. [64] v navazující práci v rámci projektu BioMates na vybraném laboratorně připraveném katalyzátoru (viz práce [62]) za teploty 360 °C, tlaku vodíku 7 MPa dosáhla ještě lepších vlastností produktu než v případě práce [11], kde byl použit vyšší tlak a komerční katalyzátor. Získaný produkt obsahoval pouze zanedbatelné množství vody, kyselin a pouhé 1 % hm. kyslíku tvořené výhradně fenolickými sloučeninami. Konec destilační křivky byl stále zvýšený (cca 10 % hm. vroucích nad 450 °C), nicméně obsah Conradsonova karbonizačního zbytku klesl na 1,6 % hm..

Navazující společné hydrogenační zpracování produktu připraveného v práci [64] bylo předmětem studie Dimitriadis a kol. [40]. HBO byl smíchán s LCO v poměrech 10, 20 a 30 obj. % HBO a tyto směsi byly podrobeny společnému hydrogenačnímu zpracování v pilotní hydrogenační jednotce laboratorního měřítka.

Bylo zjištěno, že přídavek HBO způsobuje pokles hydrodesulfurizační aktivity katalyzátoru úměrně množství přidaného HBO, nicméně tento vliv byl pouze dočasný. Při následném hydrogenačním zpracování samotného LCO se hydrodesulfurizační aktivita vrátila na původní úroveň, životnost katalyzátoru tudíž nebyla ovlivněna a nedocházelo ani k zanášení katalytického lože.

Tato zjištění odpovídají výsledkům popsaným v pracích Sepúlveda, C., a kol. [58] a Toussaint, G., a kol. [65]. Inhibice hydrodesulfurizačních reakcí pozorovaná v přítomnosti HBO nastává kvůli soupeření štěpných reakcí velkých molekul HBO s hydrodesulfurizačními reakcemi probíhajícími v LCO, protože jsou katalyzovány stejnými aktivními místy katalyzátoru. Mimoto byla při společném zpracování směsi s 30% HBO pozorována redukce spotřeby vodíku až o 9 obj. %. Té bylo dosaženo díky nižšímu obsahu síry v HBO oproti LCO a potlačení hydrodearoma-tizačních reakcí. To sice vedlo ke zvýšení obsahu v motorové naftě limitovaných polyaromátů ale pouze o 4 % hm. oproti hydrogenačnímu zpracování čistého LCO. Nižší spotřeba vodíku by měla vést k nižším ekonomickým nákladům procesu rafinace LCO [66]. Vlastnosti kapalných produktů společného hydrogena-

ního zpracování LCO a HBO byly srovnatelné s produktem hydrogenačního zpracování samotného LCO. Nicméně z průběhu destilačních křivek bylo patrné, že kapalně produkty společného zpracování měly zvýšený konec destilace oproti produktům z LCO.

Až následná ekonomická a LCA studie procesů zpracování biomasy na biopaliva 2. generace navržených v rámci projektu BioMates ukáže jejich průmyslovou využitelnost.

#### 4. Závěr

Tento článek shrnuje možné způsoby přeměny bio-oleje získaného pyrolýzou lignocelulózové biomasy na biopaliva 2. generace pomocí procesů dostupných v ropných rafinériích, především potom pomocí hydrogenačního zpracování a štěpných procesů. Existuje řada prací zabývajících se touto problematikou, avšak žádný z dosud publikovaných katalytických procesů nenašel komerční využití z důvodu rychlé deaktivace katalyzátoru. Většina prací se zabývá vícestupňovým hydrogenačním zpracováním samotného bio-oleje za ostrých reakčních podmínek nebo jeho katalytickým krakováním za účelem přímé přípravy motorových biopaliv 2. generace. Takovýto způsob zpracování bio-oleje však není průmyslově realizovatelný z důvodu vysoké spotřeby vodíku a rychlé deaktivace katalyzátoru. Další možností výroby biopaliv z bio-oleje je jeho společné zpracování s ropnými frakcemi hydrorafinací nebo štěpnými procesy. Tento postup se zdá být vhodnější než přímé hydrogenační zpracování bio-oleje. Poslední velmi perspektivní možnosti zpracování bio-oleje v rafinerii je jeho primární stabilizace pomocí mírné hydrogenační rafinace následovaná společným hlubokým zpracováním s ropnou surovinou v běžně používaných rafinérských procesech, jako je FCC nebo hydrorafinace. Společné zpracování pomocí FCC vede ke zvýšení konverze suroviny na benzín a mohlo by tak nalézt uplatnění především v USA. Naopak hydrorafinace hydrogenačně stabilizovaného bio-oleje společně s LCO by mohla nalézt uplatnění v Evropě, neboť vedle úspory spotřeby vodíku vede převážně ke konverzi na motorovou naftu. Ještě však bude nezbytný dlouhý výzkum v oblasti produkce a následného zpracování bio-oleje z pyrolýzy lignocelulózové biomasy, než bude možné přejít ke komerční produkci biopaliv vhodných pro automobily. Nicméně v Nizozemsku je již plánována výstavba první komerční bio-rafinérie pro přeměnu bio-oleje na biopalivo pro námořní dopravu.

#### 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. Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1\_FT0P\_2020\_005.

## Literatura

- Bridgwater, A.V., *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and bioenergy, 2012. **38**: p. 68-94.
- Venderbosch, R.H., et al., *Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010. **85**(5): p. 674-686.
- Oasmaa, A., et al., *Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass*. Energy & Fuels, 2015. **29**(4): p. 2471-2484.
- Staš, M., et al., *Prehľad aplikácii pyrolyzneho bio-oleja*. Chemické listy, 2015. **109**(7): p. 499-506.
- Aho, A., T. Salmi, and D.Y. Murzin, *Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass*, in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. 2013, Elsevier. p. 137-159.
- Bezergianni, S., et al., *Refinery co-processing of renewable feeds*. Progress in Energy and Combustion Science, 2018. **68**: p. 29-64.
- Lehto, J., A. Oasmaa, and Y. Solantausta, *Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils*. 2013, VTT Technology: Espoo, Finland. p. 32-63.
- Mohan, D., C.U. Pittman, and P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
- Hew, K., et al., *Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP)*. Bioresource technology, 2010. **101**(22): p. 8855-8858.
- Mortensen, P.M., et al., *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A: General, 2011. **407**(1): p. 1-19.
- Auersvald, M., et al., *Hydrotreatment of straw bio-oil from ablative fast pyrolysis to produce suitable refinery intermediates*. Fuel, 2019. **238**: p. 98-110.
- Auersvald, M., M. Staš, and P. Šimáček. *Properties and composition of bio-oil hydrodeoxygenation products*. in *6th International Conference on Chemical Technology (ICCT 2018)*. 2018. Mikulov, Czech Republic.
- Gollakota, A.R., et al., *A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **58**: p. 1543-1568.
- Corma, A., et al., *Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst*. Journal of Catalysis, 2007. **247**(2): p. 307-327.
- Han, Y., et al., *Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review*. Fuel Processing Technology, 2019. **195**: p. 106140.
- Wildschut, J., et al., *Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(23): p. 10324-10334.
- Furimsky, E., *Catalytic hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A: General, 2000. **199**(2): p. 147-190.
- Elkasabi, Y., et al., *Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts*. Fuel Processing Technology, 2014. **123**: p. 11-18.
- Lin, Y.-C. and G.W. Huber, *The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(1): p. 68-80.
- Wildschut, J., *Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment*. 2009.
- Wildschut, J., et al., *Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 10324-10334.
- Zacher, A.H., et al., *A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 491-515.
- Weisser, O. and S. Landa, *Sulphide catalysts, their properties and applications*. 2013: Elsevier.
- Ardiyanti, A.R., et al., *Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni-Cu catalysts on various supports*. Applied Catalysis A: General, 2012. **449**: p. 121-130.
- Gholizadeh, M., et al., *Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor*. Fuel Processing Technology, 2016. **148**: p. 175-183.
- Gholizadeh, M., et al., *Importance of hydrogen and bio-oil inlet temperature during the hydrotreatment of bio-oil*. Fuel processing technology, 2016. **150**: p. 132-140.
- Horáček, J. and D. Kubička, *Bio-oil hydrotreating over conventional CoMo & NiMo catalysts: the role of reaction conditions and additives*. Fuel, 2017. **198**: p. 49-57.
- Zacher, A.H., et al., *Technology advancements in hydroprocessing of bio-oils*. Biomass and Bioenergy, 2019. **125**: p. 151-168.
- de Miguel Mercader, F., et al., *Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(1-2): p. 57-66.
- Elliott, D.C., G.G. Neuenschwander, and T.R. Hart, *Hydroprocessing Bio-Oil and Products Separation for Coke Production*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013. **1**(4): p. 389-392.
- Elliott, D.C. and G.G. Neuenschwander, *Liquid Fuels by Low-Severity Hydrotreating of Biocrude*, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2*, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors. 1997, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 611-621.
- Baldauf, W., U. Balfanz, and M. Rupp, *Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries*. Biomass and Bioenergy, 1994. **7**(1): p. 237-244.
- Elliott, D.C., S.-J. Lee, and T.R. Hart, *Stabilization of Fast Pyrolysis Oil: Post Processing Final Report*. 2012, Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).

34. de Miguel Mercader, F., et al., *Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(3): p. 985-997.
35. Stankovikj, F., et al., *Evolution of Functional Groups during Pyrolysis Oil Upgrading*. Energy & Fuels, 2017. **31**(8): p. 8300-8316.
36. Baker, E.G. and D.C. Elliott, *Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils*. 1988, ACS Publications.
37. Elliott, D.C., et al., *Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2009. **28**(3): p. 441-449.
38. Olarte, M.V., et al., *Stabilization of softwood-derived pyrolysis oils for continuous bio-oil hydroprocessing*. Topics in Catalysis, 2016. **59**(1): p. 55-64.
39. *BTG preparing for major investment in bio-refinery*. 2019; Available from: <https://www.btgworld.com/en/news/article?id=233>.
40. Dimitriadis, A., et al., *Hybrid transportation fuels production via co-hydroprocessing of upgraded pyrolysis oil and petroleum fractions*. unpublished work.
41. Wang, H., J. Male, and Y. Wang, *Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds*. ACS Catalysis, 2013. **3**(5): p. 1047-1070.
42. Pourzolfaghar, H., et al., *Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. **133**: p. 117-127.
43. Jin, W., et al., *Catalytic Upgrading of Biomass Model Compounds: Novel Approaches and Lessons Learnt from Traditional Hydrodeoxygenation – a Review*. ChemCatChem, 2019. **11**(3): p. 924-960.
44. Bui, V.N., et al., *Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaïacol and SRGO mixed feed*. Catalysis Today, 2009. **143**(1): p. 172-178.
45. Pinheiro, A., et al., *Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment*. Energy & Fuels, 2009. **23**(2): p. 1007-1014.
46. Biswas, J. and I.E. Maxwell, *Recent process- and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking*. Applied Catalysis, 1990. **63**(1): p. 197-258.
47. Samolada, M.C., W. Baldauf, and I.A. Vasalos, *Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking*. Fuel, 1998. **77**(14): p. 1667-1675.
48. Ibarra, Á., et al., *Synergy in the Cracking of a Blend of Bio-oil and Vacuum Gasoil under Fluid Catalytic Cracking Conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(7): p. 1872-1880.
49. Agblevor, F.A., et al., *Co-processing of standard gas oil and biocrude oil to hydrocarbon fuels*. Biomass and Bioenergy, 2012. **45**: p. 130-137.
50. Thegarid, N., et al., *Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **145**: p. 161-166.
51. Fogassy, G., et al., *From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(12): p. 5068-5076.
52. Fogassy, G., et al., *Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(3): p. 476-485.
53. Adjaye, J.D. and N.N. Bakhshi, *Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways*. Biomass and Bioenergy, 1995. **8**(3): p. 131-149.
54. Vitolo, S., et al., *Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles*. Fuel, 2001. **80**(1): p. 17-26.
55. Horne, P.A. and P.T. Williams, *Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM-5 catalyst: effect of catalyst dilution on product yields*. Fuel, 1996. **75**(9): p. 1043-1050.
56. Naik, D.V., et al., *Catalytic cracking of jatropa-derived fast pyrolysis oils with VGO and their NMR characterization*. RSC Advances, 2015. **5**(1): p. 398-409.
57. Pinheiro, A., et al., *Membrane Fractionation of Biomass Fast Pyrolysis Oil and Impact of its Presence on a Petroleum Gas Oil Hydrotreatment*. Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles, 2013. **68**(5): p. 815-828.
58. Sepúlveda, C., et al., *Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS2 supported catalysts*. Catalysis today, 2012. **195**(1): p. 101-105.
59. Schulzke, T., et al., *Fuels from Reliable Bio-based Refinery Intermediates: BioMates*. Waste and Biomass Valorization, 20. **11**(2): p. 579-598.
60. Białek, M., E. Gross-Gołacka, and M. Kaliski, *Rationalization process in the refining sector of the European Union in the context of activities aimed at restoring the competitiveness of refineries*. AGH Drilling, Oil, Gas, 2014. **31**(1).
61. Auersvald, M., et al., *Quantitative Study of Straw Bio-oil Hydrodeoxygenation over a Sulfided NiMo Catalyst*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(7): p. 7080-7093.
62. Shumeiko, B., et al., *Efficient one-stage bio-oil upgrading over sulfided catalysts*. submitted to ACS Sustainable Chemistry & Engineering.
63. Manara, P., S. Bezergianni, and U. Pfisterer, *Study on phase behavior and properties of binary blends of bio-oil/fossil-based refinery intermediates: A step toward bio-oil refinery integration*. Energy Conversion and Management, 2018. **165**: p. 304-315.
64. Dimitriadis, A., et al., *Bio-based refinery intermediate production via hydrodeoxygenation of*



*fast pyrolysis bio-oil*. unpublished work (submitted to Journal of Cleaner Production).

65. Toussaint, G., et al., *Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed*. Catalysis Today, 2009. **143**(1-2): p. 172-178.
66. Dimitriadis, A., et al., *Potential Production of Green Fuels Via Co-hydroprocessing of Bio-Based Pyrolysis Oil and Petroleum Streams* submitted to Fuel.

## Summary

### *Bio-oil transformation into 2<sup>nd</sup> generation biofuels*

*Tomáš Macek, Miloš Auersvald, Petr Straka*

The article summarized the possible transformations of pyrolysis bio-oil from lignocellulose into 2<sup>nd</sup> generation biofuels. Although a lot has been published about this topic, so far, none of the published catalytic processes has found commercial application due to the rapid deactivation of the catalyst. Most researches deal with bio-oil hydrotreatment at severe conditions or its processing by catalytic cracking to prepare 2<sup>nd</sup> generation biofuels directly. However, this approach is not commercially applicable due to high consumptions of hydrogen and fast catalyst deactivation. Another way, crude bio-oil co-processing with petroleum fractions in hydrotreatment or FCC units seems to be more promising. The last approach, bio-oil mild hydrotreatment followed by final co-processing with petroleum feedstock using common refining processes (FCC and hydrotreatment) seems to be the most promising way to produce 2<sup>nd</sup> generation biofuels from pyrolysis bio-oil. Co-processing of bio-oil with petroleum fraction in FCC increases conversion to gasoline and, thus, it could be a preferable process in the USA. Otherwise, co-hydrotreatment of hydrotreated bio-oil with LCO leads not only to the reduction of hydrogen consumption but also to the conversion preferably to diesel. This process seems to be more suitable for Europe. Further research on bio-oils upgrading is still necessary before the commercialization of the bio-oil conversion into biofuels suitable for cars. However, the first commercial bio-refinery that will convert bio-oil into biofuel for marine transport is planned to be built in the Netherlands.