

## Ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών στηριγμένων στο ορυκτό παλυγορσκήτης για αποτελεσματική μετατροπή τηγανελαίων σε ανανεώσιμο ντίζελ



Φάνη Κωνσταντίνα<sup>1</sup>, Ζαφειρόπουλος Ιωάννης<sup>1</sup>, Κορδούλη Ελεάνα<sup>2</sup>, Λυκουργιώτης  
Σωτήριος<sup>1</sup>, Κορδούλης Χρήστος<sup>2,3</sup>, Μπουρίκας Κυριάκος<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.

<sup>2</sup>Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

<sup>3</sup>Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής - ΙΤΕ, Πάτρα

3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων,  
15 & 16 Μαΐου 2025,  
Λίμνη Πλαστήρα



# Αναβάθμιση Βιομάζας



Πυρόλυση

Μετεστεροποίηση

MeOH/Cat

Εκλεκτική  
Αποξυγόνωση

H<sub>2</sub>/Cat



Υγρό οργανικό προϊόν



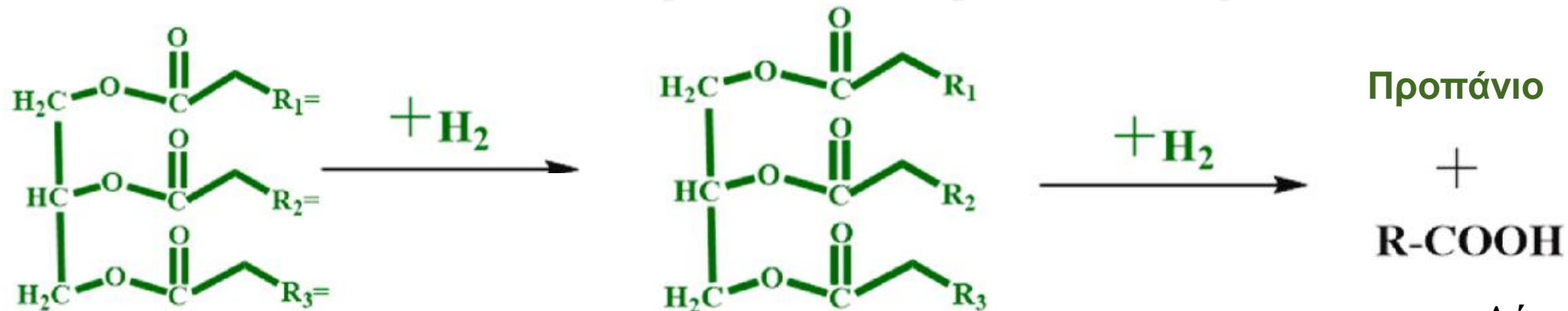
*FAME*



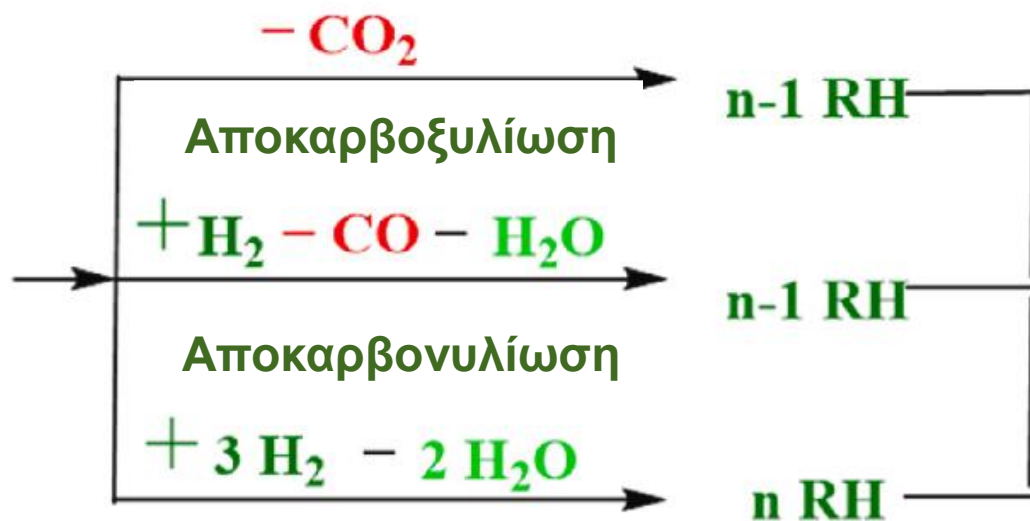
Ανανεώσιμο ντίζελ  
C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>



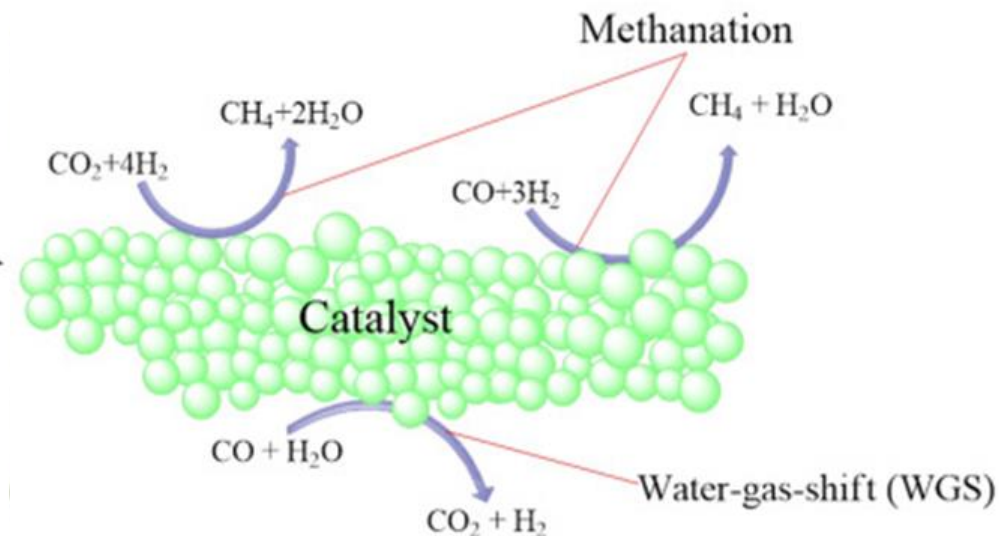
# Εκλεκτική αποξυγόνωση (SDO)



Αέρια φάση



Υδρογονοαποξυγόνωση



# Καταλύτες SDO

Υπάρχοντες καταλύτες  
υδρογονοεπεξεργασίας  
πετρελαϊκών κλασμάτων

$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{NiW}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$



Για να παραμείνουν  
δραστικοί απαιτείται η  
προσθήκη θειούχων  
ενώσεων – Μόλυνση  
τελικού προϊόντος

Καταλύτες ευγενών  
μετάλλων στηριγμένων σε  
φορέα με μεγάλη ειδική  
επιφάνεια



Υψηλό κόστος

Μεταλλικοί μη θειωμένοι  
καταλύτες μετάλλων  
μετάπτωσης



# Νικελικοί καταλύτες

## Μονομεταλλικοί:

π. χ.  $\text{Ni-SiO}_2$ ,  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni-ZrO}_2$

Υψηλή  
δραστικότητα

Υψηλή  
ειδική  
επιφάνεια

## Διμεταλλικοί:

π. χ.  $\text{MoNi-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WNi-Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{ZnNi-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuNi-Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{MoNi-ZrO}_2$

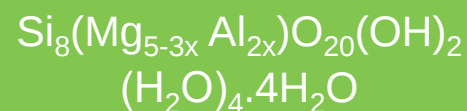
Φορείς: οξείδια,  
ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι,  
ορυκτά

Μέση  
οξύτητα

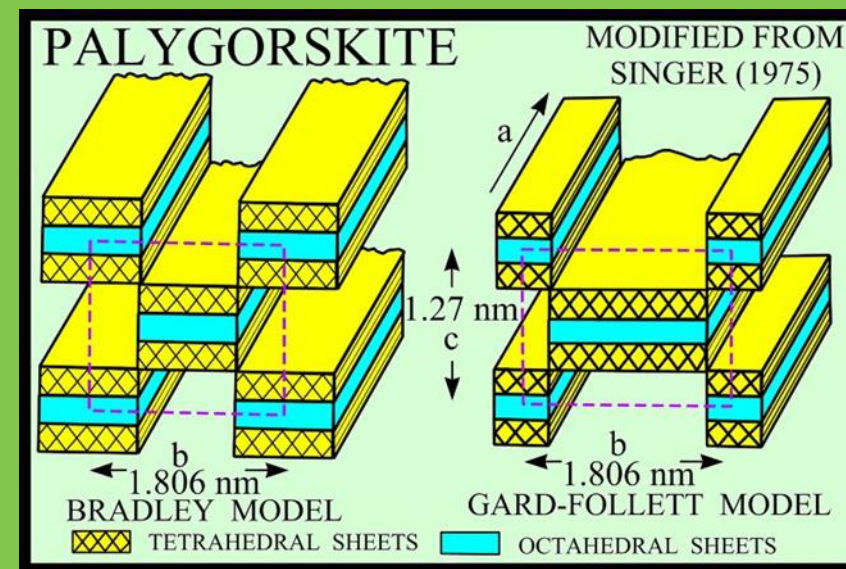
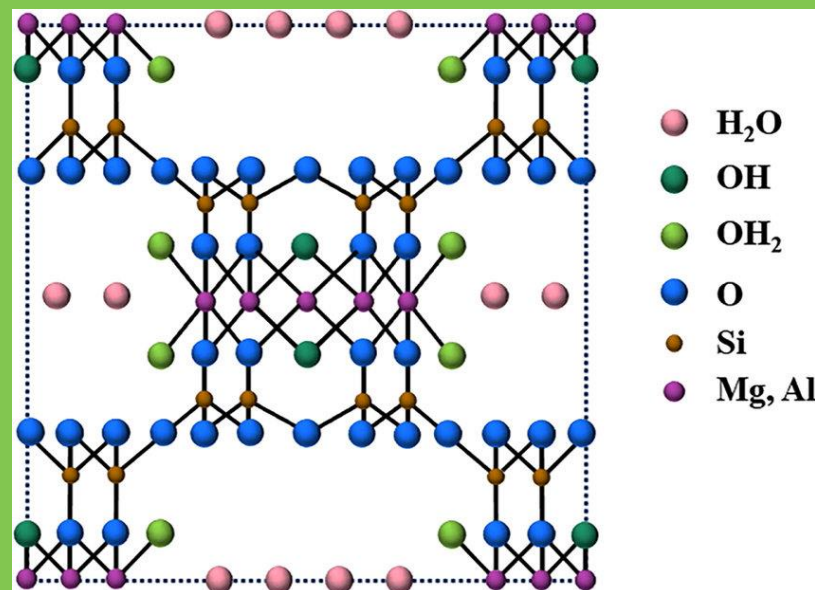
Χαμηλό  
κόστος  
παραγωγής



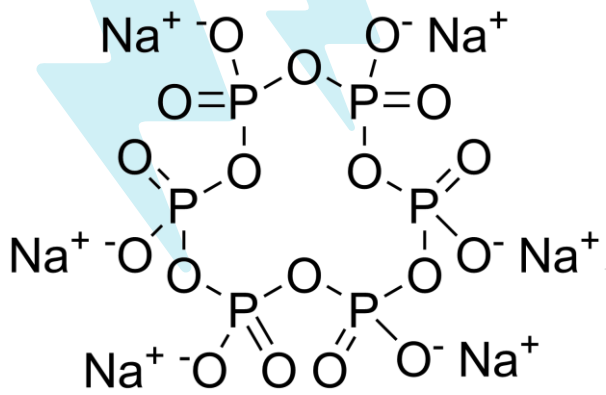
# Παλυγορσκίτης



- Φυλλοπυριτικό ορυκτό 2:1.
- **Ινώδης Μορφολογία**
- Δύο τετραεδρικά στρώματα πυριτικών μονάδων που εμπεριέχουν ένα στρώμα οκταεδρικών μονάδων Al και Mg.
- Κενά: 1 έως 2 nm
- Ανάμεσα στα κενά εισέρχονται μόρια ύδατος (προσροφημένα)



# Κατεργασία Παλυγορσκίτη



Calgon

Αραίωση Δείγματος με  
χρήση διαμεριστικού  
παράγοντα.

Έναρξη Καθίζησης

Φυγοκέντρωση  
Ξήρανση

01

03

05

02

04

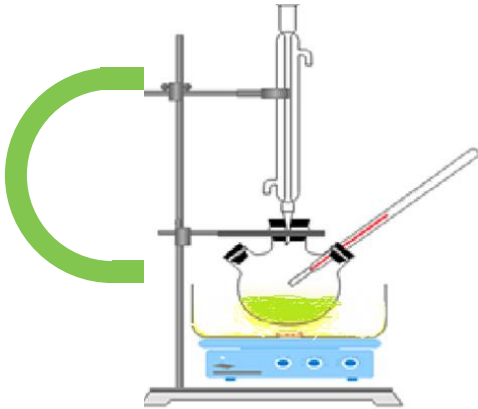
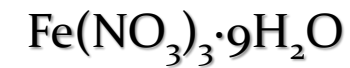
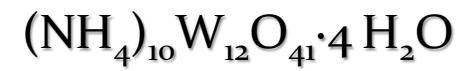
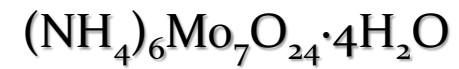
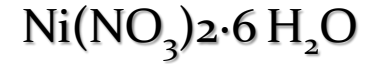


Ανάδευση για να  
διασκορπιστούν τα  
σωματίδια

Διαχωρισμός  
αργιλικού κλάσματος  
με γυάλινη πιπέτα

# Σύνθεση καταλυτών

30% κ.β. δραστική φάση  
 $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Me})=0.95$   
Me: Mo, W, Fe



Εναπόθεση-Καθίζηση  
με ουρία σε  $\uparrow T$

Ξήρανση στους 110°C

Ενεργοποίηση με  $\text{H}_2$   
στους 500°C 2.5 ώρες

- Ni/Pal
- MoNi/Pal
- WNi/Pal
- FeNi/Pal



# Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

## Ρόφηση / εκρόφηση $N_2$

Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας και της κατανομής του μεγέθους των πόρων



## TEM

ηλεκτρονική μικροσκοπία: μορφολογικά χαρακτηριστικά

## Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση αμμωνίας ( $NH_3$ -TPD)

Προσδιορίζουμε την επιφανειακή οξύτητα / βασικότητα

## TOC-SSM

Προσδιορισμός άνθρακα χρησιμοποιημένων καταλυτών.

## XRD

Προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων και μεγέθους των νανοκρυστάλλων



## Θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή με υδρογόνο $H_2$ -TPR

Προσδιορίζουμε την / τις θερμοκρασίες αναγωγής.

## Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X (XPS)

Επιφανειακή ανάλυση καταλυτών



# Αξιολόγηση Καταλυτών



## Συνθήκες Αντίδρασης

Μάζα καταλύτη: 0.5 - 2 g

Όγκος ελαίου: 50-100 ml

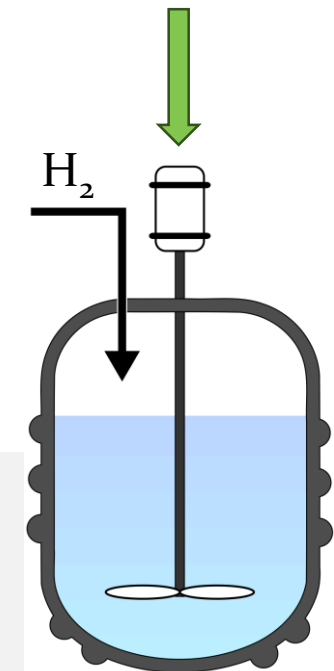
Θερμοκρασία: 310-390 °C

Πίεση  $H_2$ : 40 bar      Παροχή  $H_2$ : 100 ml/min

Χρόνος αντίδρασης: 9 h

## Ανάλυση υγρού προϊόντος

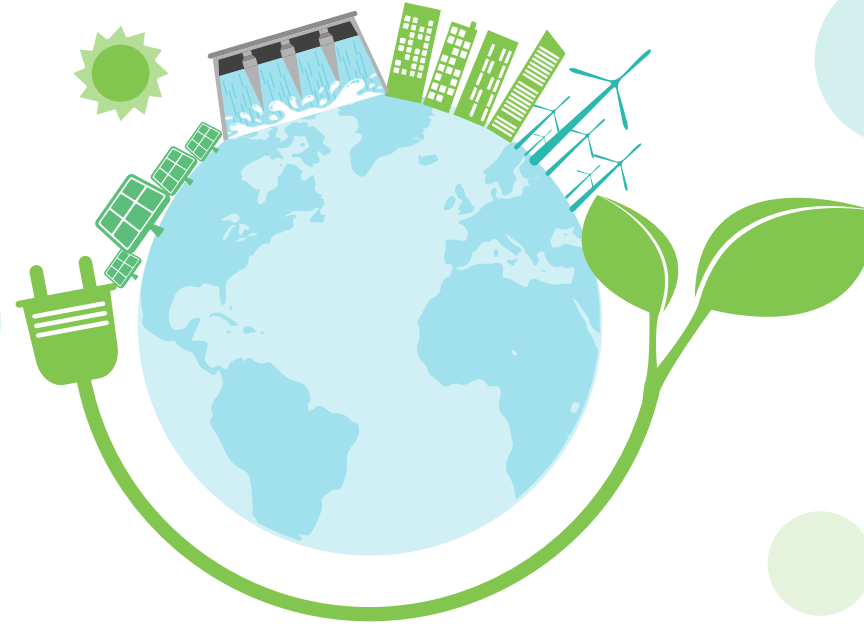
GC-FID/MS



Αντιδραστήρας  
ημι-διαλείποντος  
έργου

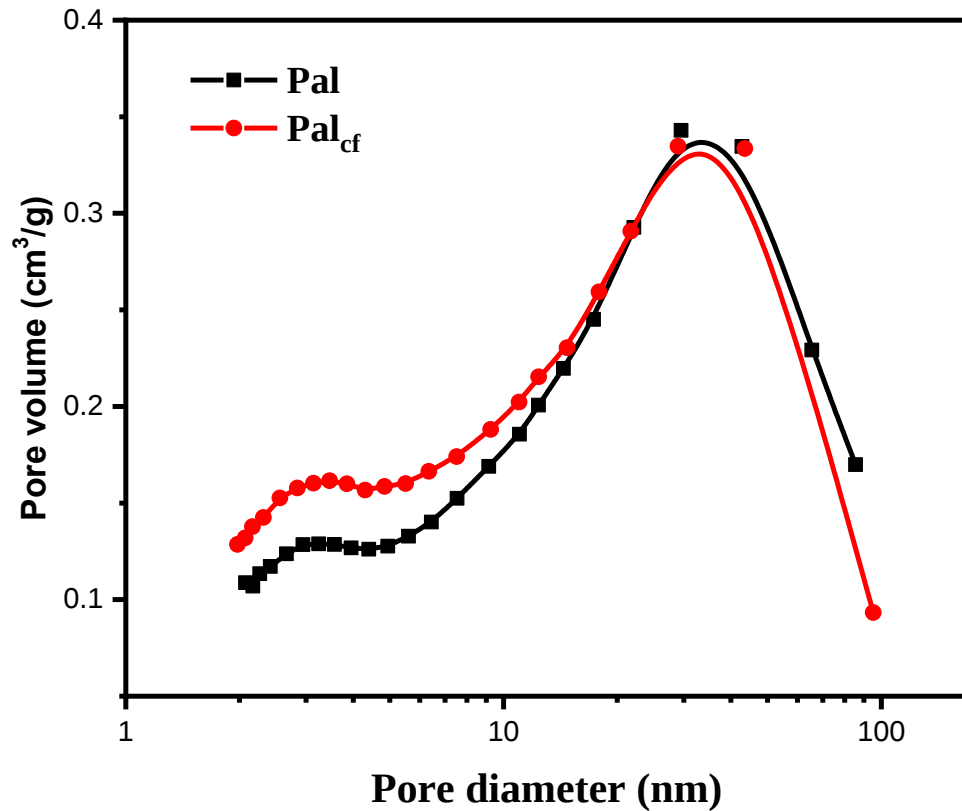


Ανανεώσιμο ντίζελ  
C15-C18

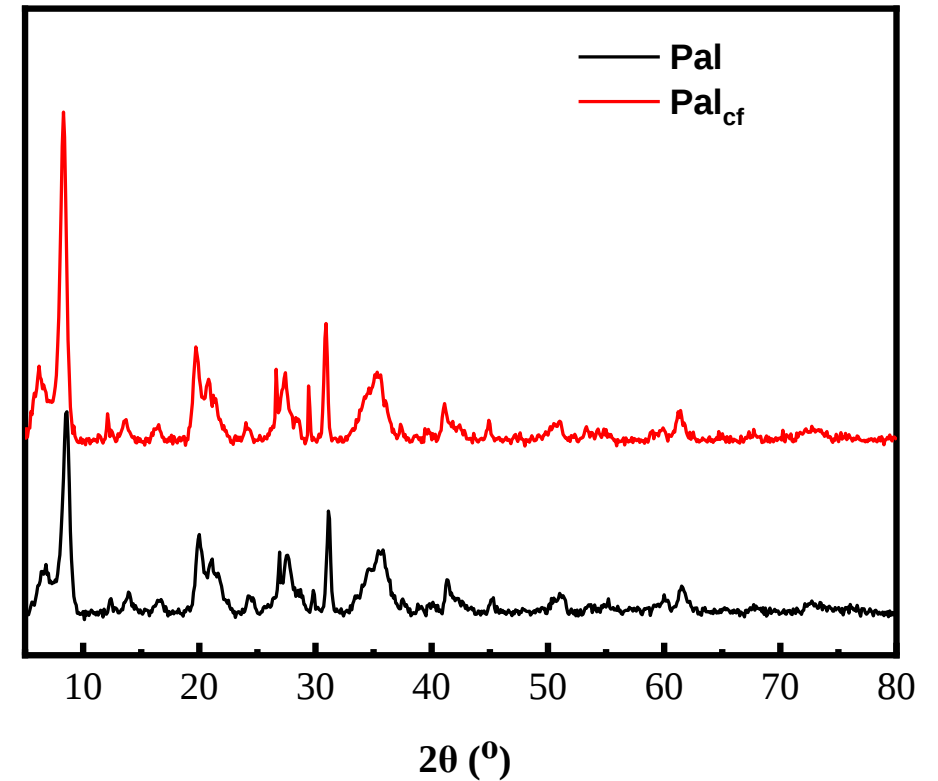


Κατεργασία παλυγορσκήτη

# Αποτελέσματα κατεργασίας παλυγορσκήτη



- Αύξηση της ειδικής επιφάνειας από τα 134 σε 176 m<sup>2</sup>/g
- Αύξηση μικροπόρων και μικρών-μεσαίων μεσοπόρων



- Η κατεργασία δεν διαταράσσει το δομικό πλαίσιο του υλικού
- Ταυτοποίηση παλυγορσκήτη

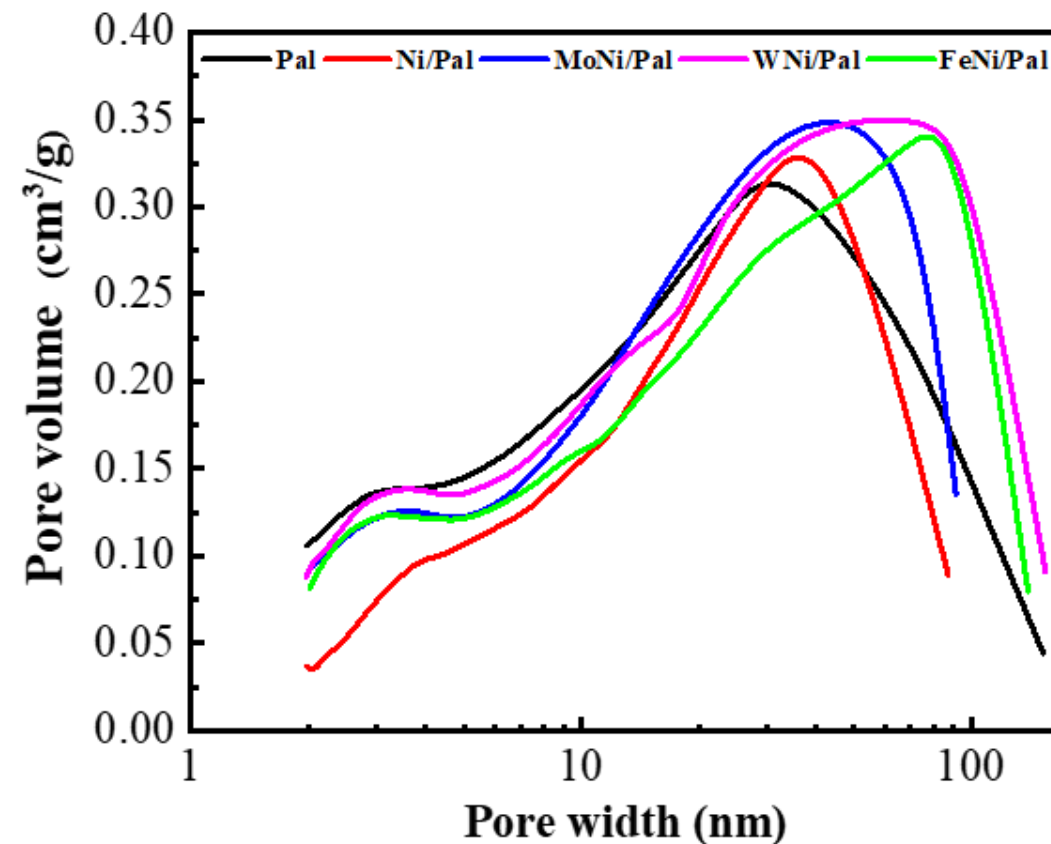




Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών

# Υφή καταλυτών

| Δείγμα   | Ειδική<br>Επιφάνεια<br>(m <sup>2</sup> /g) | Ειδική<br>Επιφάνεια<br>(m <sup>2</sup> /g <sub>φορέα</sub> ) | Εξωτερική<br>Επιφάνεια<br>(m <sup>2</sup> /g) | Ειδικός Όγκος<br>πόρων (cm <sup>3</sup> /g) | Μέση<br>διάμετρος<br>πόρων<br>(nm) |
|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|
| Pal      | 176                                        | 176                                                          | 135                                           | 0.34                                        | 10                                 |
| Ni/Pal   | 112                                        | 160                                                          | 90                                            | 0.29                                        | 15.9                               |
| MoNi/Pal | 133                                        | 190                                                          | 121                                           | 0.34                                        | 13.8                               |
| WNi/Pal  | 137                                        | 195                                                          | 127                                           | 0.34                                        | 12.5                               |
| FeNi/Pal | 123                                        | 176                                                          | 110                                           | 0.39                                        | 12.4                               |

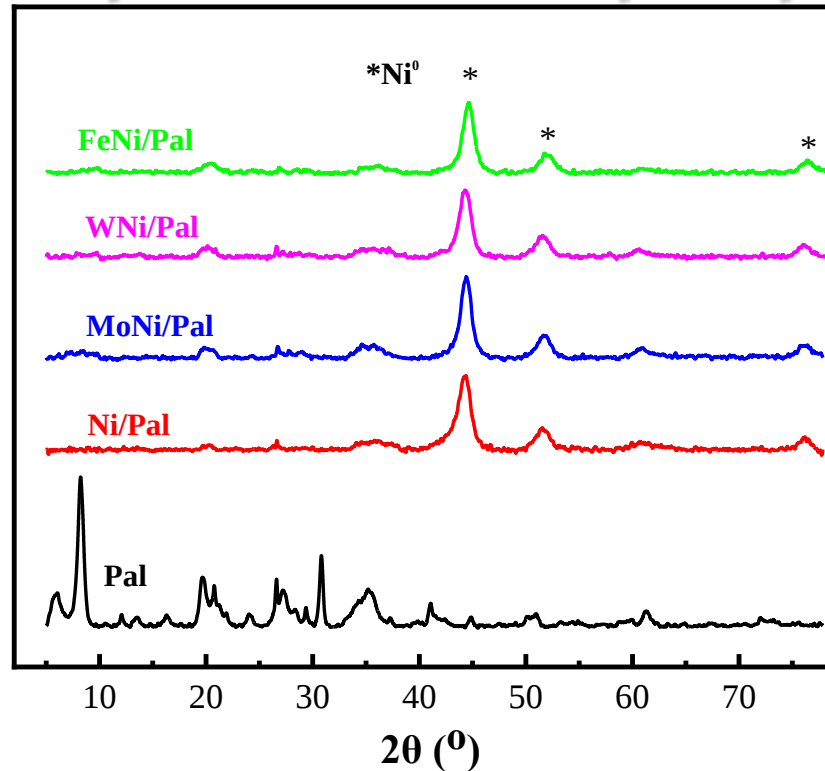


## Αποτελέσματα

- Διμεταλλικοί καταλύτες μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μικρότερη διάμετρο πόρων από μονομεταλλικό.
- 2 περιοχές μεσοπόρων με κέντρο τα 3 nm και 50 nm.



# Κρυσταλλική δομή-Μέγεθος κρυσταλλίτη Ni



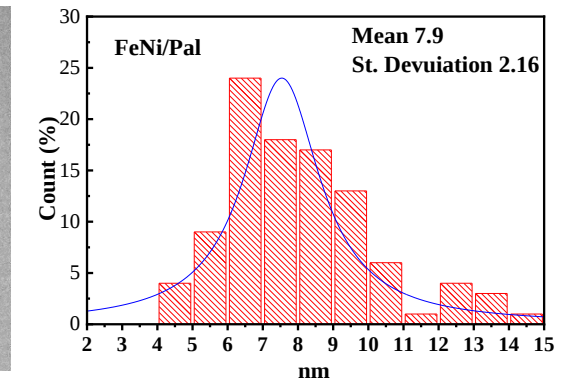
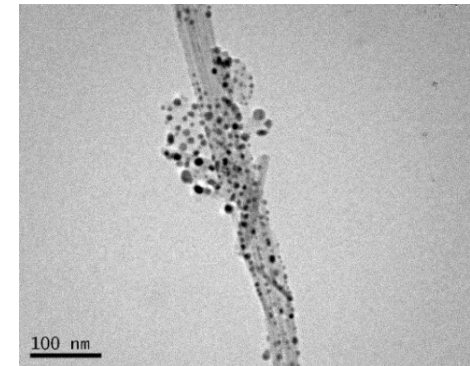
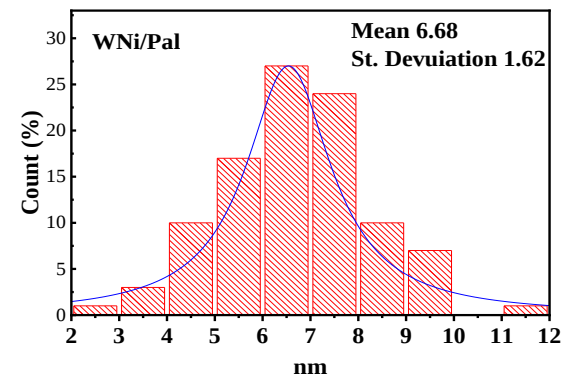
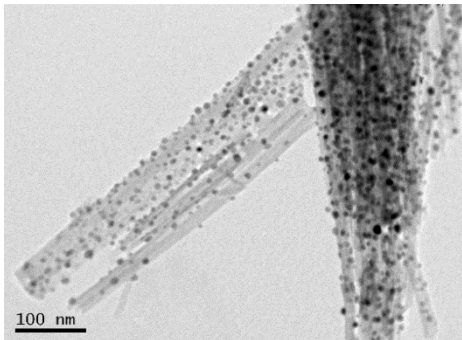
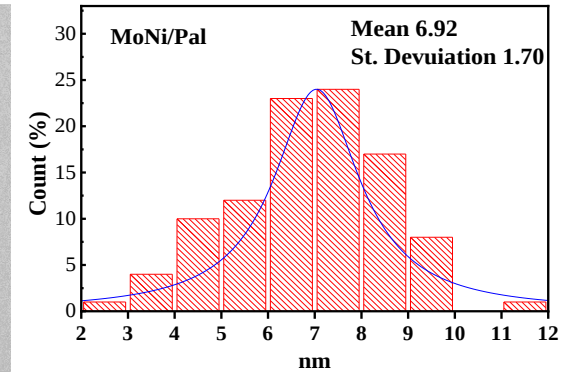
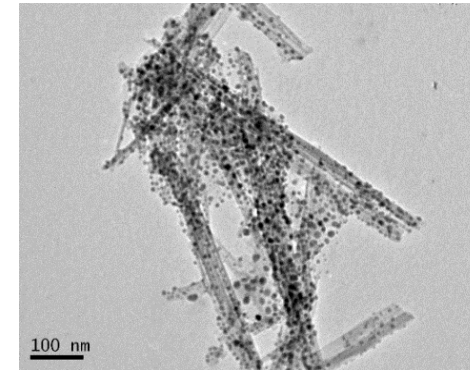
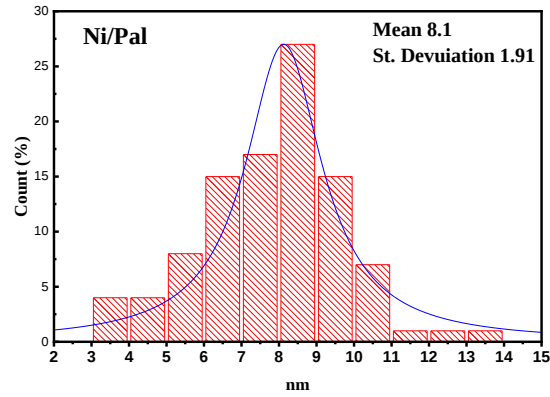
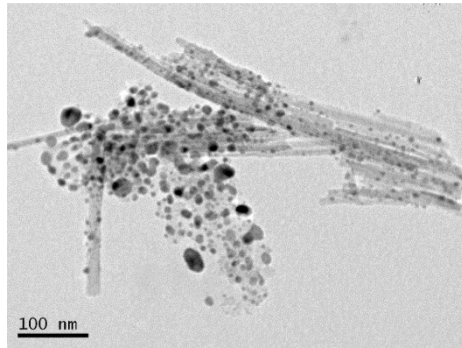
| Δείγμα   | $MCS_{Ni^0}$<br>(nm) |
|----------|----------------------|
| Pal      | -                    |
| Ni/Pal   | 8                    |
| MoNi/Pal | 7.5                  |
| WNi/Pal  | 6.9                  |
| FeNi/Pal | 7.3                  |

## Αποτελέσματα

- Νικέλιο κυρίως στη μεταλλική του μορφή.
- Οξείδιο του νικελίου εντοπίζεται μόνο στον Ni/Pal και WNi/Pal.
- Απουσία κορυφών που οφείλονται στο Mo, W και Fe.
- Η χρήση ενισχυτή μειώνει το μέγεθος του νικελίου.



# Μορφολογία νικελικών καταλυτών



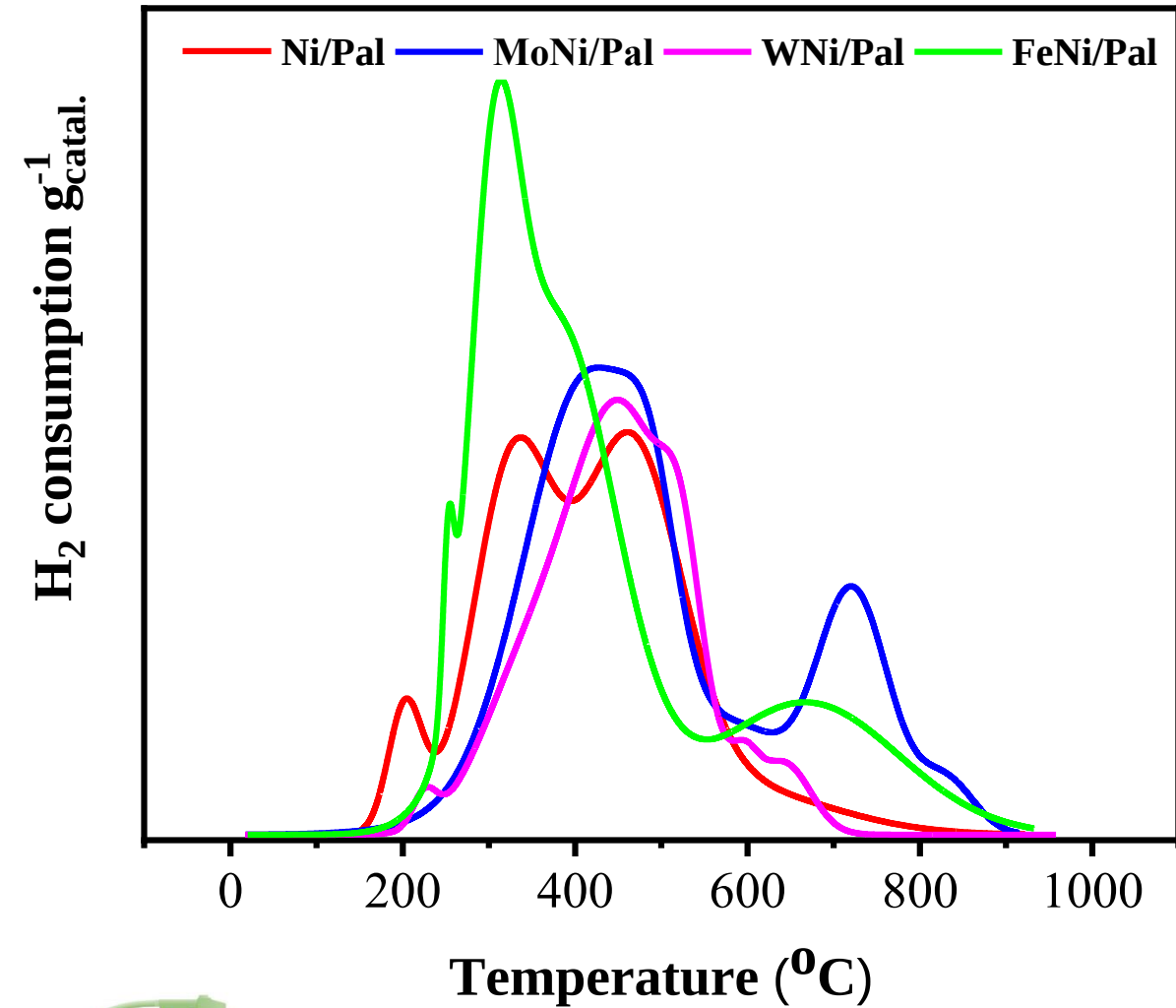
## Αποτελέσματα

➤ Παλυγορσκίτης παρουσιάζει ινώδη μορφολογία.

➤ Σωματίδια νικελίου σφαιρικό σχήμα.



# Αναγωγισιμότητα καταλυτών

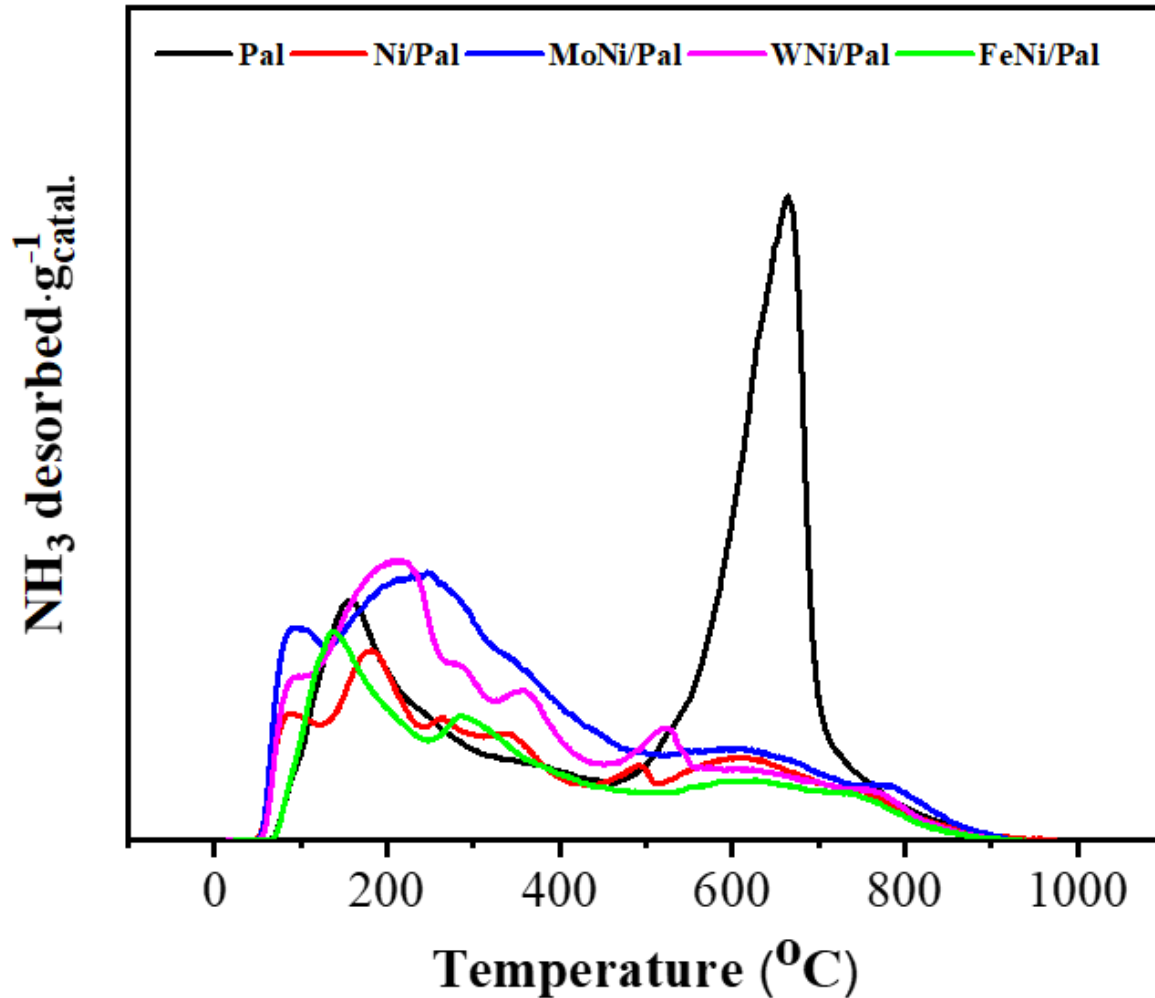


## Αποτελέσματα

- Ni/Pal: 3 κορυφές αναγωγής  $\sim 200, 330, 460^{\circ}\text{C}$ .
- Απουσία πρώτης κορυφής στους διμεταλλικούς καταλύτες.
- Ισχυρή αλληλεπίδραση Mo και W με νικελική φάση- Mo αλληλεπιδρά ασθενέστερα σε σχέση με το W (πιο αναγωγίσιμο).
- Η κορυφή στους  $720^{\circ}\text{C}$  στον MoNi/Pal  $\rightarrow$  Δεύτερο στάδιο αναγωγής  $\text{MoO}_x$ .
- Πάνω από τους  $600^{\circ}\text{C}$  στον WNi/Pal  $\rightarrow$  αναγωγή των σωματιδίων NiO που αλληλεπιδρούν ισχυρά με το βολφράμιο και αναγωγή των  $\text{WO}_x$ .
- $300\text{-}550^{\circ}\text{C}$  αναγωγή  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$  αναγωγή  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  σε Fe.
- Fe ευνοεί αναγωγισιμότητα Ni.



# Οξύτητα καταλυτών

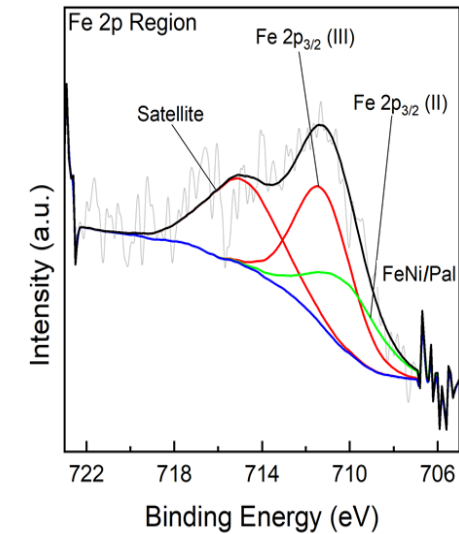
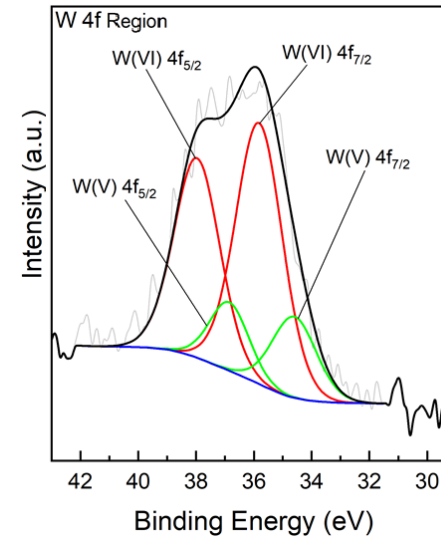
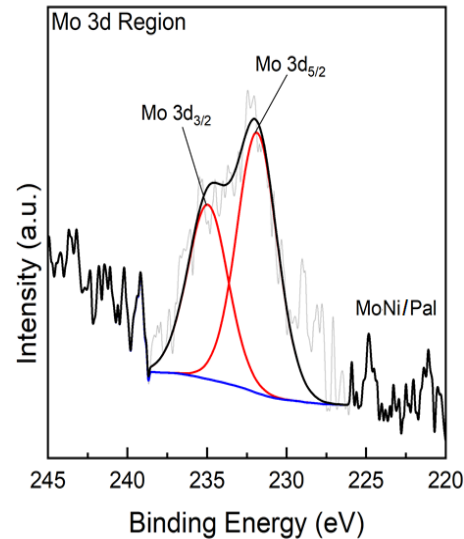
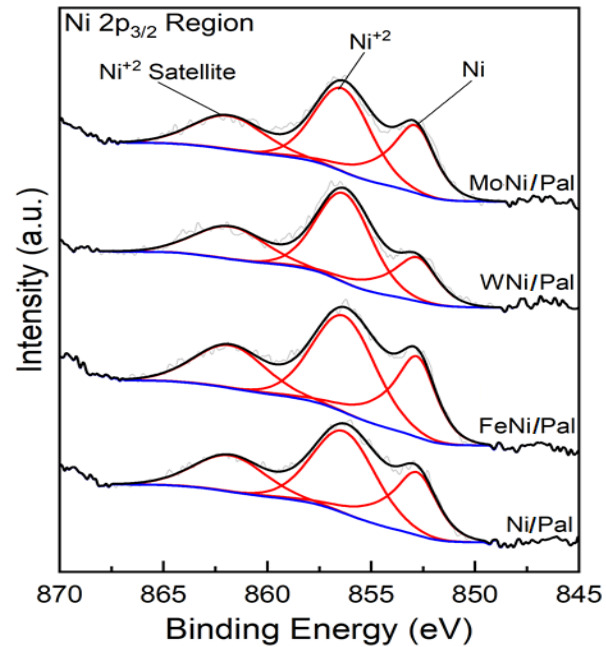


## Αποτελέσματα

- Παρουσία ασθενών [ $T_{des} < 300^{\circ}\text{C}$ ], μέτριων [ $300^{\circ}\text{C} < T_{des} < 450^{\circ}\text{C}$ ] και ισχυρά όξινων θέσεων [ $T_{des} > 450^{\circ}\text{C}$ ].
- Pal: 2 κορυφές ~ 150 and 660 °C.
- Παρουσία νικελίου η ισχυρή οξύτητα μειώνεται.
- Ni/Pal: μικρή αύξηση της ενδιάμεσης οξύτητας.
- MoNi/Pal και WNi/Pal: σημαντική αύξηση των μέτριας ισχύος όξινων θέσεων.
- FeNi/Pal: δεν διαφέρει σε σχέση με τον μονομεταλλικό.



# Επιφανειακή ανάλυση καταλυτών



## Αποτελέσματα

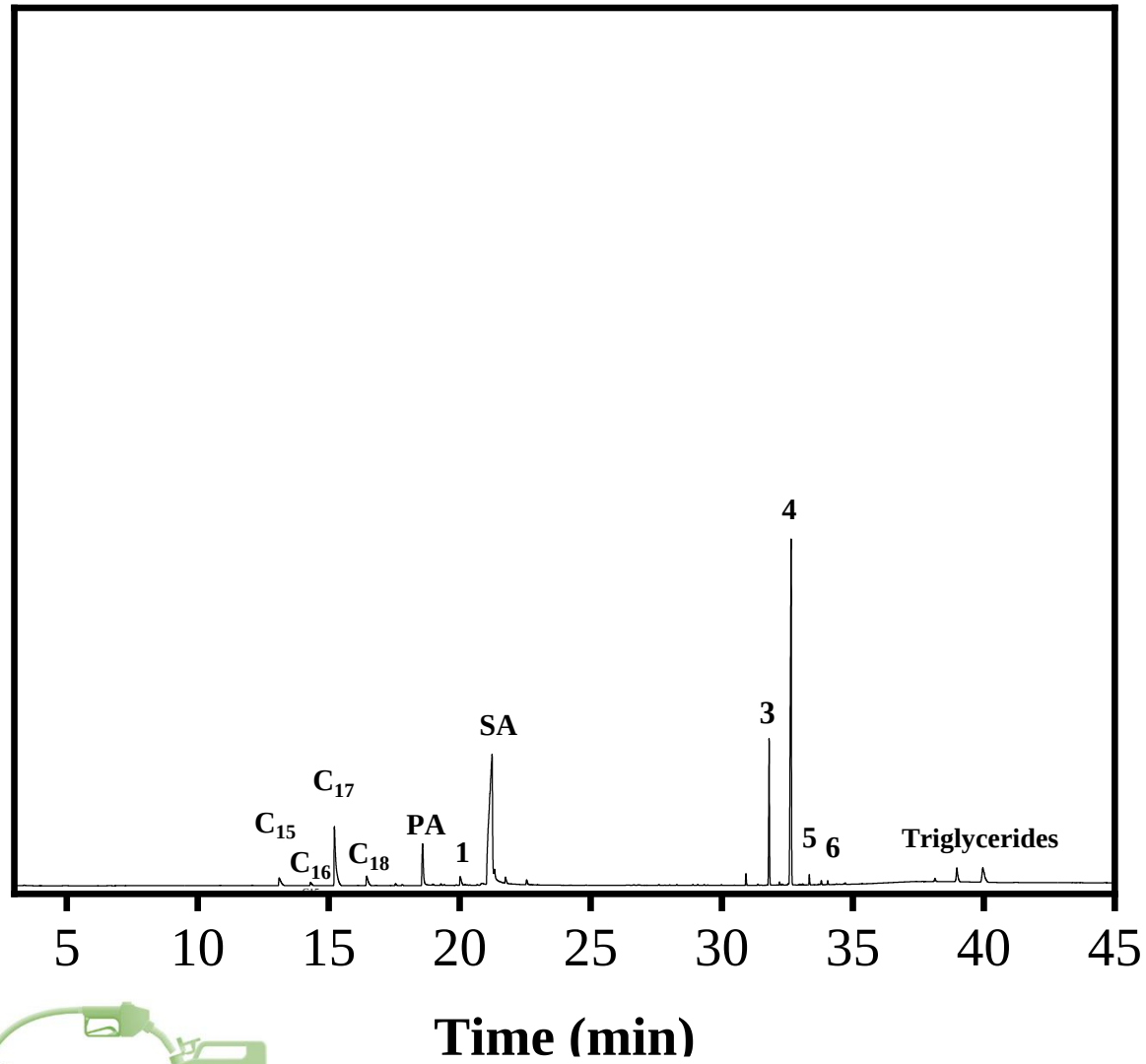
- Το Ni εμφανίζεται ως Ni<sup>0</sup> και Ni<sup>2+</sup> (πολύ καλά διεσπαρμένο, μη ανιχνεύσιμο από XRD και πιθανώς αναγώγιμο στις ισχυρά αναγωγικές συνθήκες της αντίδρασης).
- Ο μικρότερος λόγος Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>2+</sup> εμφανίζεται στον καταλύτη WNi/Pal.
- Το Mo εμφανίζεται στις οξειδωτικές βαθμίδες Mo<sup>5+</sup> και Mo<sup>4+</sup>.
- Το W εμφανίζεται στις οξειδωτικές βαθμίδες W<sup>6+</sup> (κυρίως) και W<sup>5+</sup>.
- Ο Fe εμφανίζεται στις οξειδωτικές βαθμίδες Fe<sup>3+</sup> (κυρίως) και Fe<sup>2+</sup>.





Βελτιστοποίηση καταλύτη και συνθηκών αντίδρασης εκλεκτικής αποξυγόνωσης τηγανελαίων προς παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ.

# Προϊόντα υγρής φάσης



## Σύσταση υγρού προϊόντος



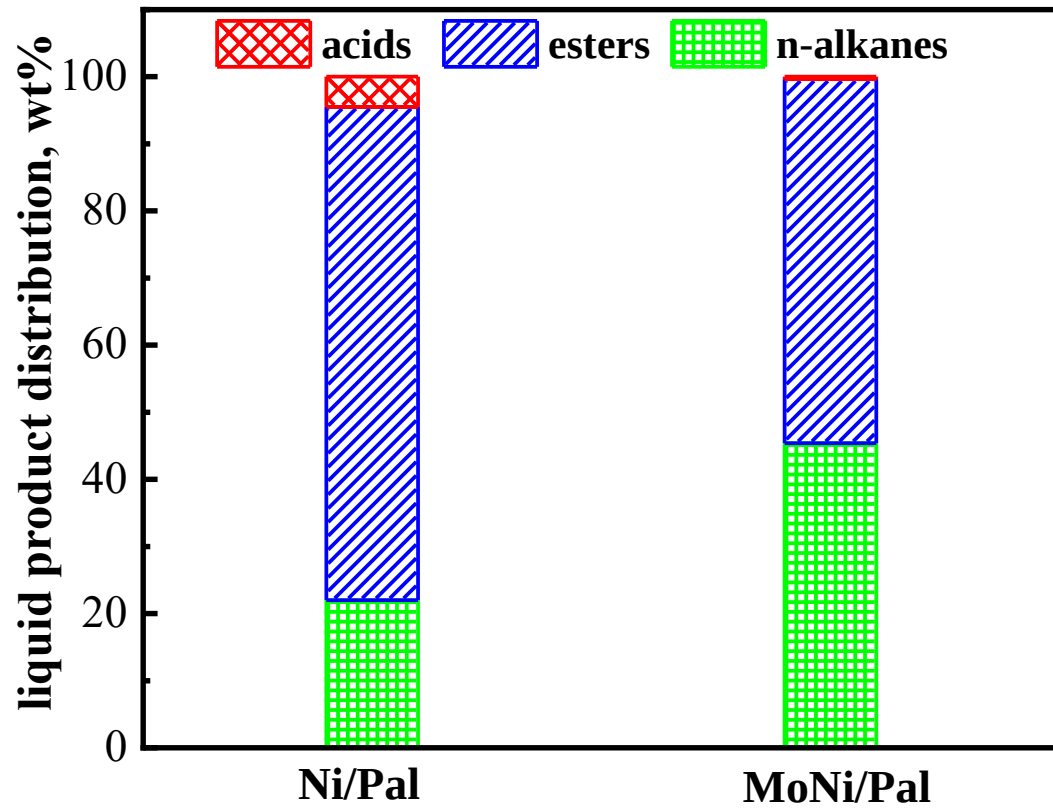
C<sub>15</sub> δεκαπεντάνιο  
C<sub>16</sub> δεκαεξάνιο  
C<sub>17</sub> δεκαεπτάνο  
C<sub>18</sub> δεκαοκτάνιο



PA παλμιτικό οξύ  
SA στεατικό οξύ  
1 δεκαοκτανόλη  
3,4,5,6 Εστέρες  
Τριγλυκερίδια



# Επίδραση προσθήκης ενισχυτή



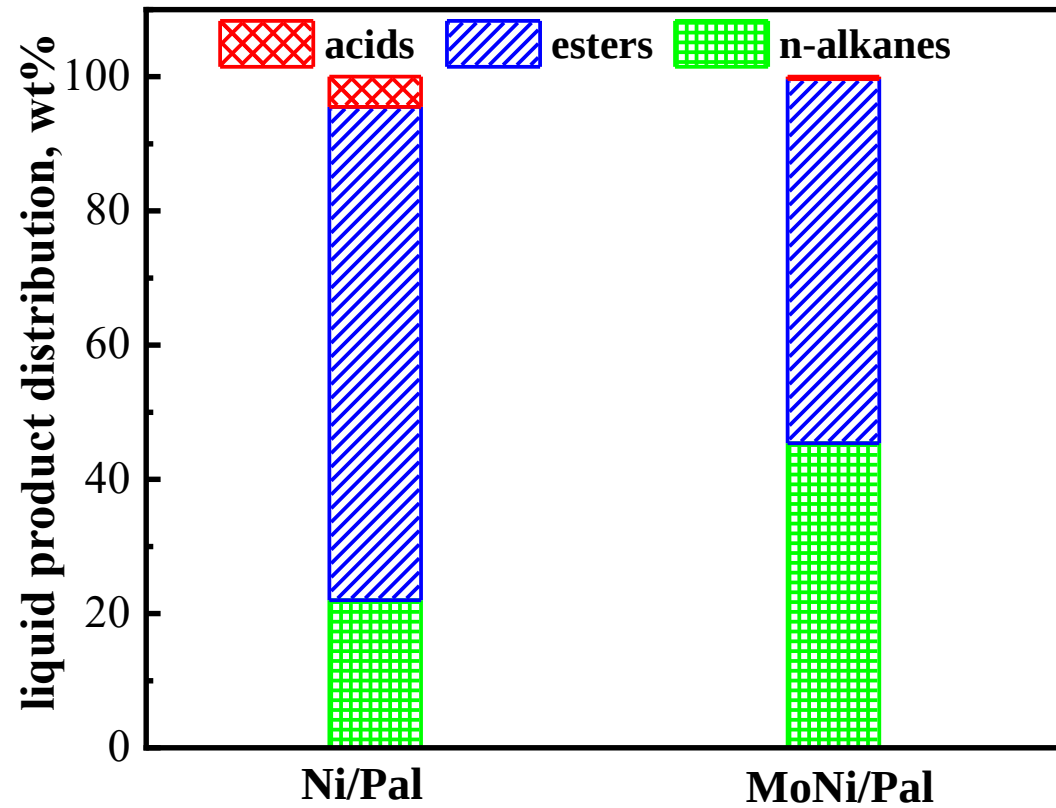
Διάγραμμα απόδοσης κύριων προϊόντων στο υγρό προϊόν μετά από 9h αντίδρασης παρουσία του Ni/Pal και MoNi/Pal (310 °C , 1 g καταλύτη ανά 100 mL WCO και 40 bar H<sub>2</sub>).

## Αποτελέσματα

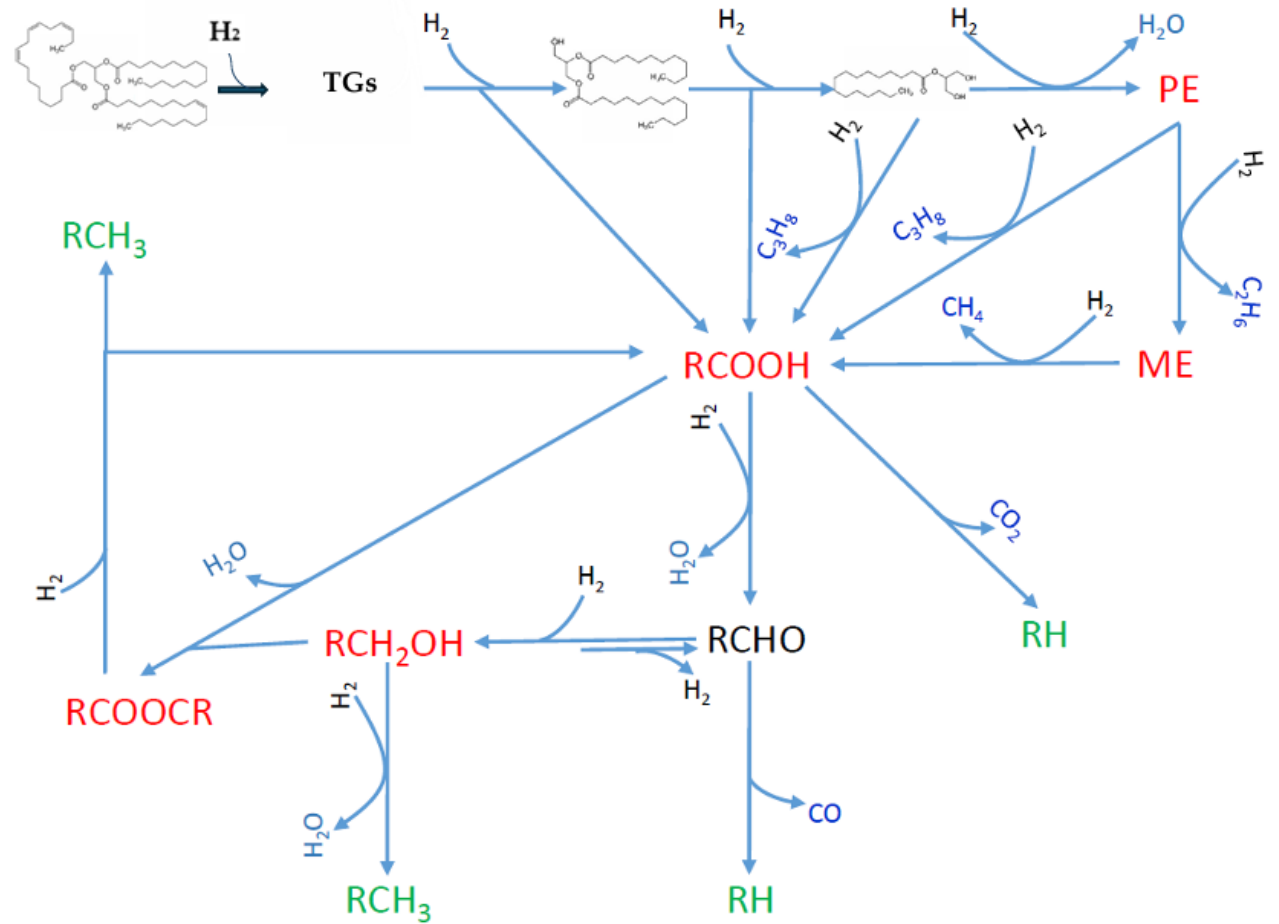
- Πλήρης μετατροπή τηγανελαίων μετά από εννέα ώρες αντίδρασης.
- Η προσθήκη του ενισχυτή διπλασίασε την απόδοση σε υδρογονάνθρακες στο υγρό προϊόν από 22 σε 45% κ .β. αποδεικνύοντας τη συνεργιστική δράση του.
- Τα είδη Mo προκαλούν μείωση της αναλογίας  $(C_{15}+C_{17})/(C_{16}+C_{18})$  από 4.1 σε 3.9 → η αντίδραση SDO στην περίπτωση αυτή ενισχύει την HDO.



# Επίδραση προσθήκης ενισχυτή



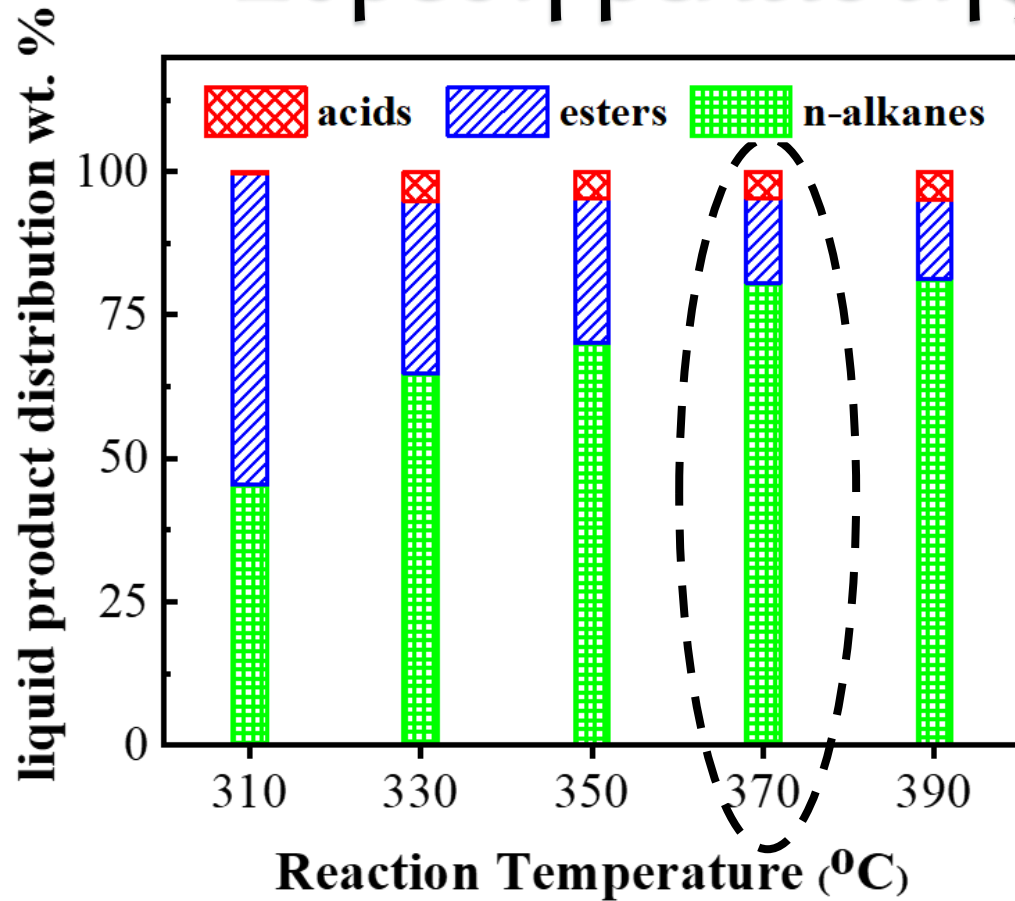
Διάγραμμα απόδοσης κύριων προϊόντων στο υγρό προϊόν μετά από 9h αντίδρασης παρουσία του Ni/Pal και MoNi/Pal (310 °C , 1 g καταλύτη ανά 100 mL WCO και 40 bar H<sub>2</sub>).



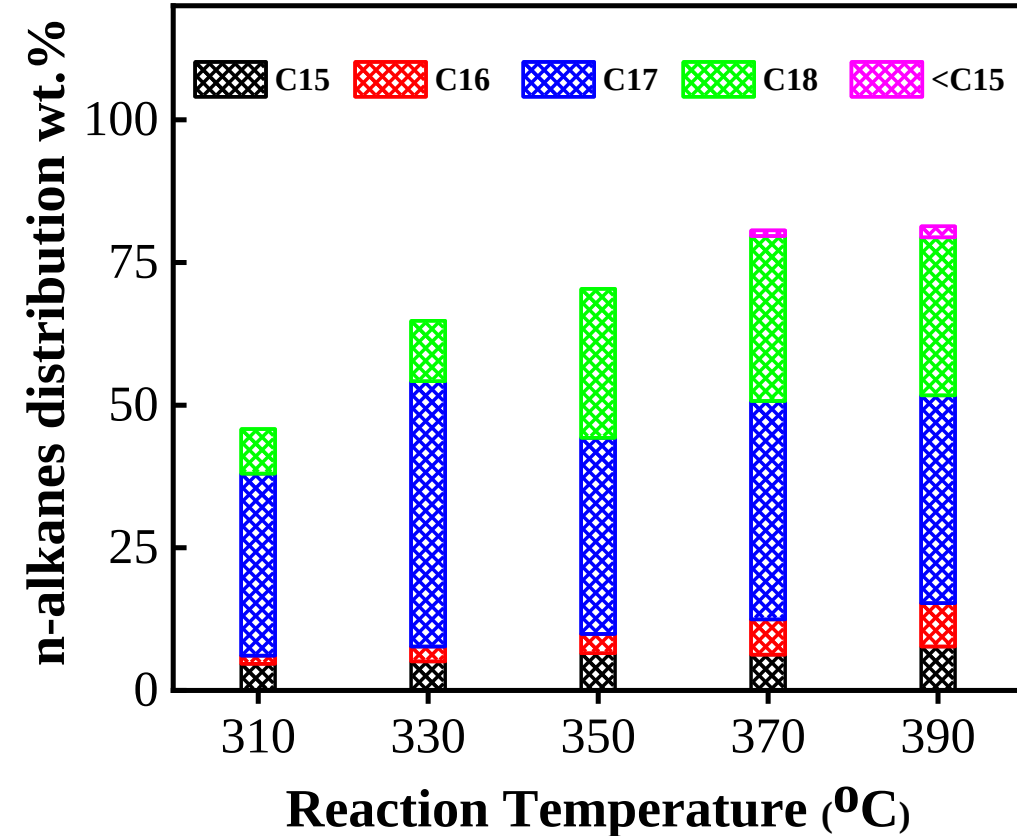
Δίκτυο αντιδράσεων SDO: τελικά προϊόντα  
ενδιάμεσα προϊόντα  
αέρια προϊόντα



# Εύρεση βέλτιστης θερμοκρασίας αντίδρασης



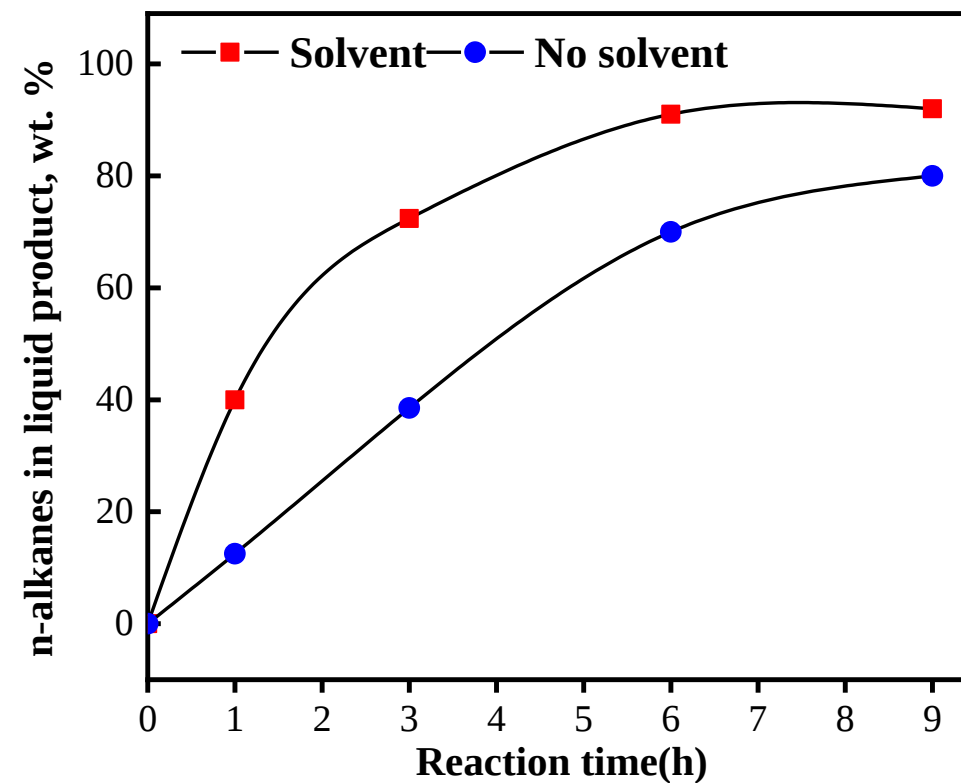
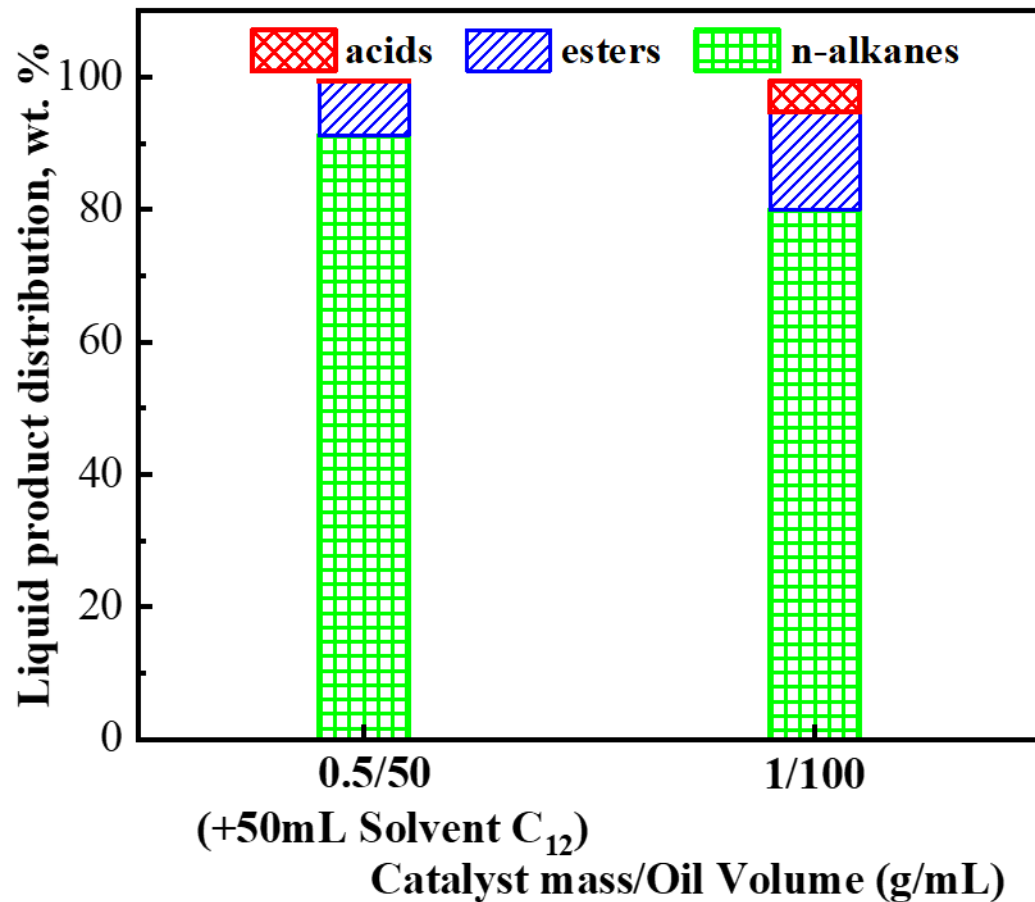
Κατανομή προϊόντων την 9η ώρα αντίδρασης παρουσία του MoNi/Pal σε T 310-390 °C, 1 g καταλύτη ανά 100 mL τηγανελαίων, 40 bar H<sub>2</sub>.



Κατανομή υδρογονανθράκων την 9η ώρα αντίδρασης παρουσία του MoNi/Pal σε T 310-390 °C, 1 g καταλύτη ανά 100 mL τηγανελαίων, 40 bar H<sub>2</sub>.



# Επίδραση διαλύτη



## Αποτελέσματα

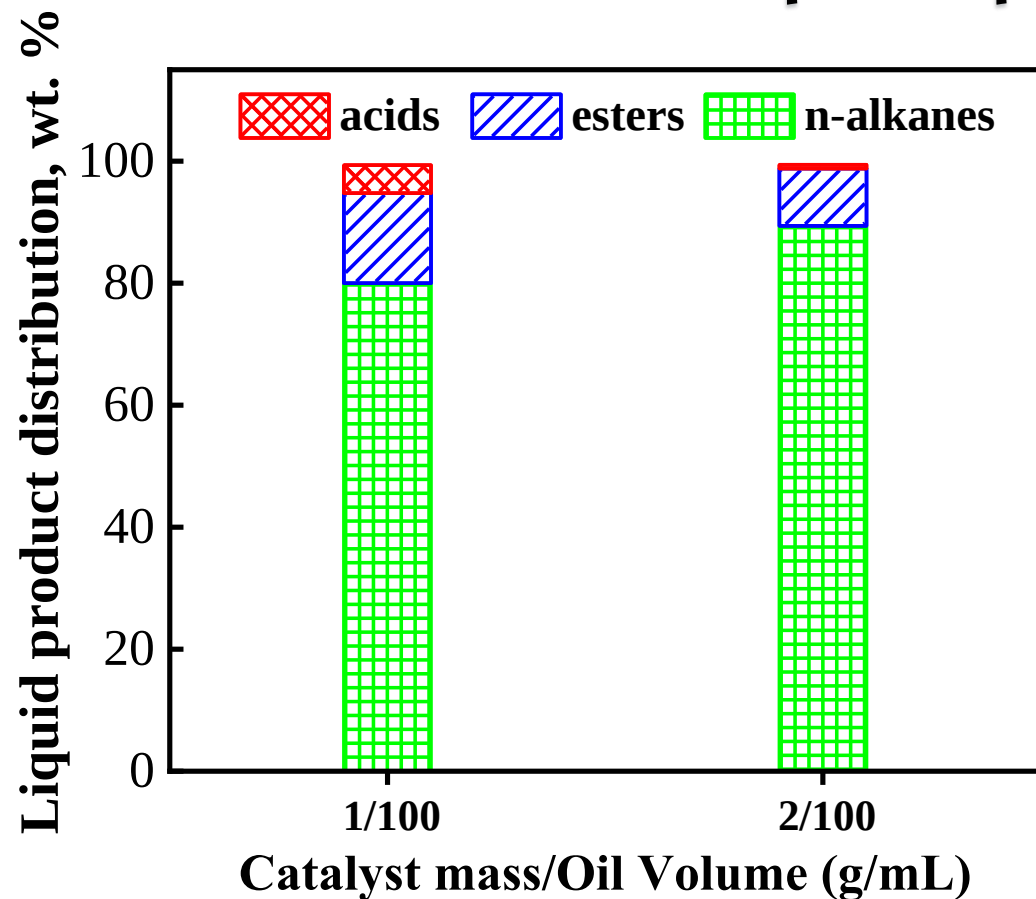
Κατανομή προϊόντων στο υγρό προϊόν την 9η ώρα αντίδρασης με χρήση του MoNi/Pal παρουσία και απουσία διαλύτη (δωδεκανίιο) στους 370 °C.

➤ 81% κ.β. οι υδρογονάνθρακες στο υγρό προϊόν απουσία διαλύτη ενώ 91% παρουσία δωδεκανίου.

➤ Αραίωση αντιδρώντος: ↓ ανεπιθύμητης εστεροποίησης



# Επίδραση ποσότητας καταλύτη



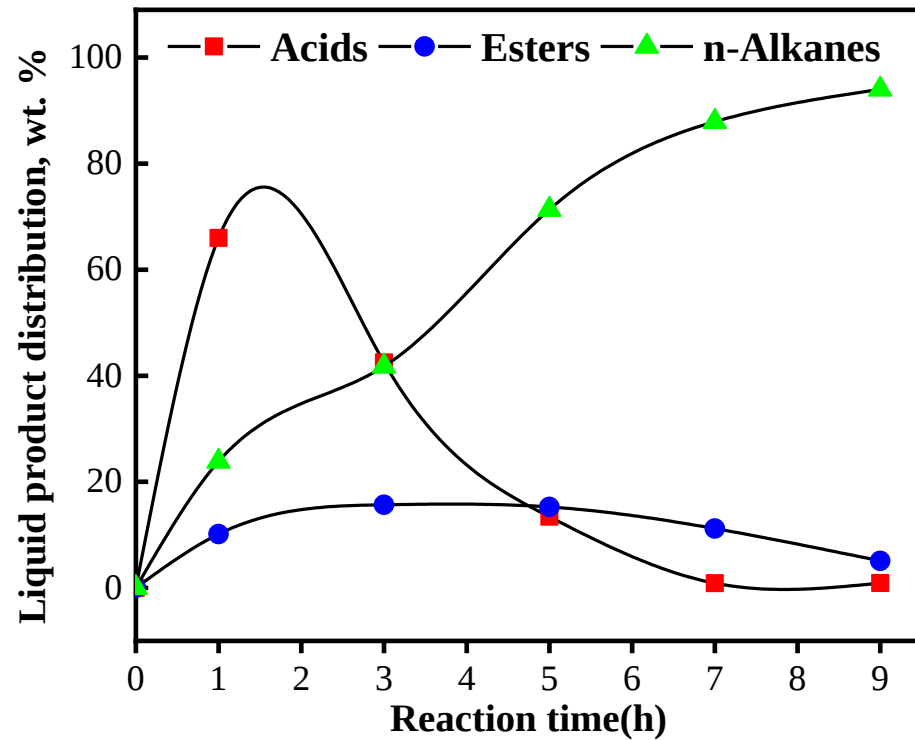
Σύσταση υγρού προϊόντος παρουσία καταλύτη MoNi/Pal την 9η ώρα αντίδρασης (Συνθήκες αντίδρασης: 1-2 g καταλύτη ανά 100 mL τηγανελαιών, 370 °C , 40 bar H<sub>2</sub>).

## Αποτελέσματα

- Ο διπλασιασμός της ποσότητας του καταλύτη οδήγησε σε αύξηση των υδρογονανθράκων στη περιοχή του ντίζελ από 81 σε 94% κ.β.



# Κινητική MoNi/Pal



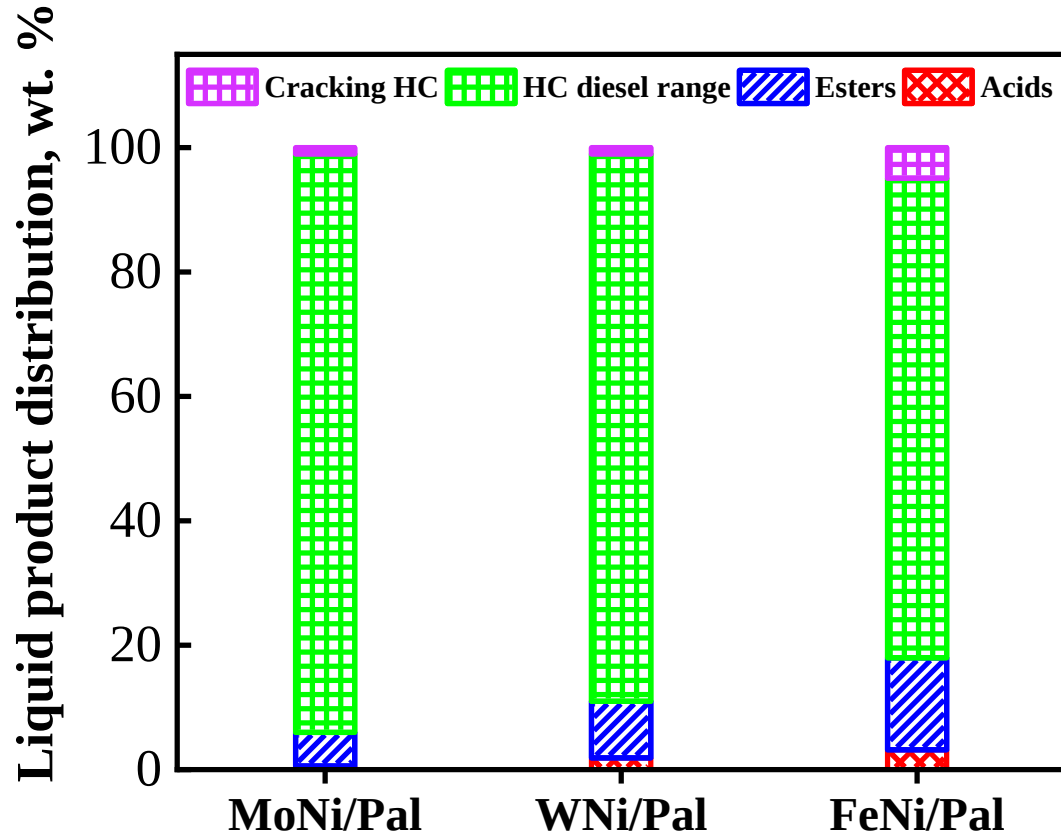
## Αποτελέσματα

- Πλήρης μετατροπή της πρώτης ύλης από την 1<sup>η</sup> ώρα αντίδρασης.
- Οξέα εμφανίζουν μέγιστο τα πρώτες ώρες τις αντίδρασης και έπειτα μειώνονται μέχρι σχεδόν να μηδενιστούν την ένατη ώρα της αντίδρασης.
- Δεν ευνοείται η εστεροποίηση των ενδιάμεσων οξέων με τις αλκοόλες.

Κινητική της SDO τηγανελαιών παρουσία καταλύτη MoNi/Pal. (Συνθήκες αντίδρασης: 2 g καταλύτη ανά 100 mL τηγανελαιών, 370 °C , 40 bar H<sub>2</sub> με ροή 100 mL/min).



# Επίδραση της φύσης του ενισχυτή στην παραγωγή πράσινου ντίζελ



## Αποτελέσματα

- WNi/Pal (~89%) παρόμοια σύσταση υγρού προϊόντος με εκείνη του MoNi/Pal (~94%).
  - Η ενισχυτική δράση του W: υψηλή ειδική επιφάνεια, καλή διασπορά της μεταλλικής φάσης νικελίου, μέτρια οξύτητα του καταλύτη και κενές θέσεις οξυγόνου που βρίσκονται στα  $WO_x$ .
  - FeNi/Pal: ~82% κ.β HC όμως το 5% < C<sub>15</sub>.
- Εμφάνισε ικανοποιητική ειδική επιφάνεια, μικρά σωματίδια νικελίου αλλά μικρή οξύτητα

Κατανομή προϊόντων στο υγρό προϊόν την 9η ώρα αντίδρασης με χρήση των διαφορετικών διμεταλλικών καταλυτών (2 g καταλύτη ανά 100 mL τηγανελαίων, 370 °C, 40 bar H<sub>2</sub> με ροή 100 mL/min και 9 ώρες αντίδρασης).



# Χαρακτηρισμός χρησιμοποιημένων καταλυτών

| Δείγμα     | Ειδική<br>Επιφάνεια<br>(m <sup>2</sup> /g) | Ειδικός<br>Όγκος<br>πόρων<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Μέση<br>διάμετρος<br>πόρων<br>(nm) | Μέγεθος<br>κρυσταλλίτη<br>Ni <sup>o</sup> | C<br>(% κ.β.) |
|------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------|
| SPMoNi/Pal | 107 (133)                                  | 0.37                                              | 14                                 | 9.6 (7.5)                                 | 3.2           |
| SPWNi/Pal  | 91 (137)                                   | 0.33                                              | 15                                 | 10 (6.9)                                  | 4             |
| SPFeNi/Pal | 94 (123)                                   | 0.43                                              | 13                                 | 9 (7.3)                                   | 5             |



Μειώθηκε η SSA των καταλυτών



Αυξήθηκε ελαφρώς η μέση διάμετρος  
πόρων  
(Φρέσκοι 12-13 nm)



Αυξήθηκε το μέγεθος του  
κρυσταλλίτη Ni

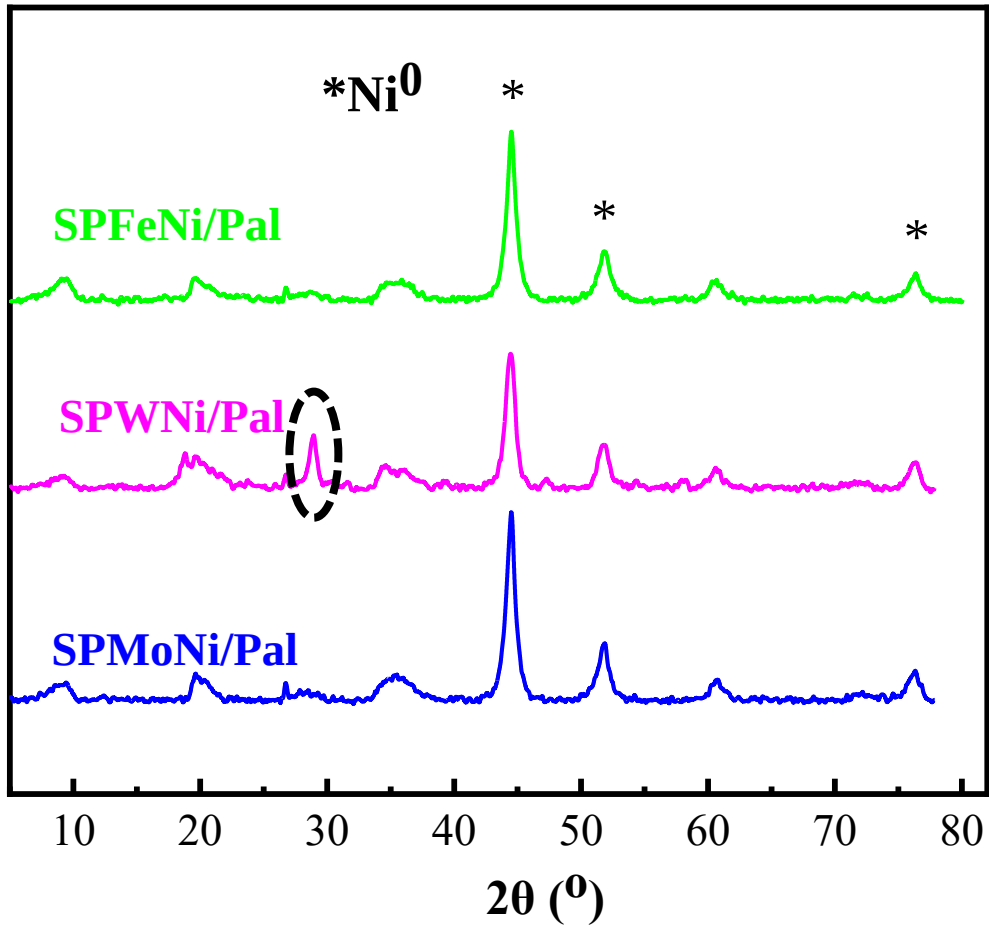


Όχι εκτεταμένη εναπόθεση  
άνθρακα

\*Οι τιμές στις παρενθέσεις αφορούν τους φρέσκους καταλύτες



# Χαρακτηρισμός χρησιμοποιημένων καταλυτών



Το νικέλιο παραμένει σε μεταλλική μορφή μετά την καταλυτική αντίδραση καθώς το περιβάλλον διεξαγωγής της αντίδρασης είναι πολύ αναγωγικό.



Νέα κορυφή στον χρησιμοποιημένο καταλύτη SPWNi/Pal σε  $2\theta = 29^\circ \rightarrow$  σχηματισμό ενός συμπλόκου W-Ca ( $CaWO_4$ ) λόγω της ύπαρξης ασβεστίου στα WCO.



# Συμπεράσματα



Οι ενισχυμένοι καταλύτες νικελίου με φορέα το ορυκτό αποδείχθηκε πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως χαμηλού κόστους καταλύτες για την παραγωγή πράσινου ντίζελ από απόβλητα μαγειρικά έλαια.



Η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης για τη μετατροπή των τηγανελαίων σε υδρογονάνθρακες βρέθηκε να είναι οι 370 °C ενώ η βέλτιστη ποσότητα καταλύτη τα 2 g ανά 100 mL με χρήση του MoNi/Pal. Επιτεύχθηκε παραγωγή HC 94% κ.β. στο υγρό προϊόν



Ο καλύτερος ενισχυτής είναι το Mo έναντι του W και Fe, αλλά ο Fe δείχνει πολύ ελκυστικός λόγω πολύ χαμηλού κόστους.





ΣΑΣ ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ