



3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

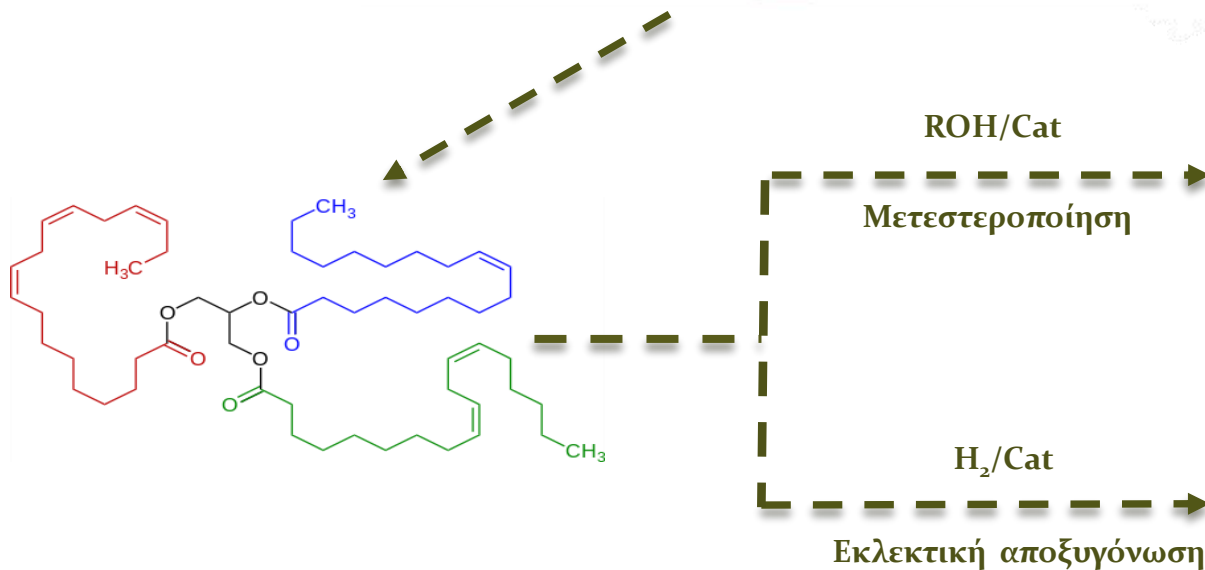
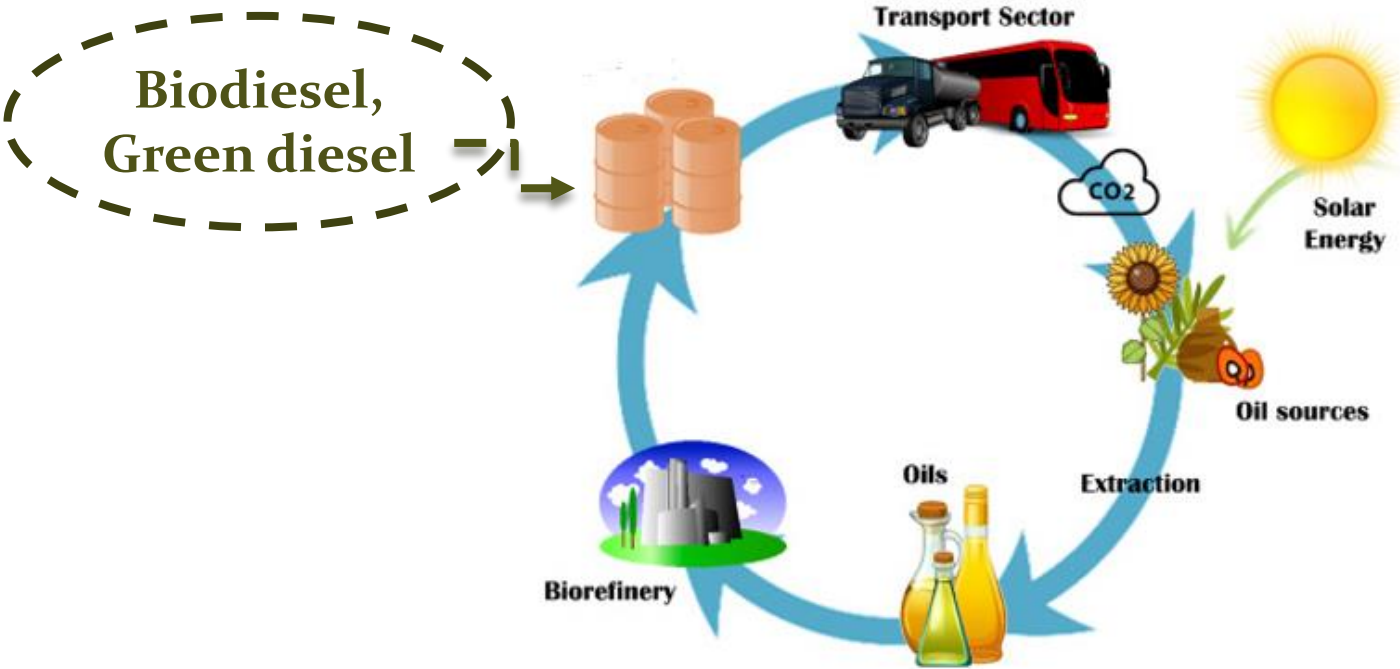
***Παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ μέσω
αποξυγόνωσης υπολειμματικών λιπαρών
πρώτων υλών παρουσία καταλυτών $NiMo/SiO_2$***

**Ζαφειρόπουλος Ιωάννης, Φάνη Κωνσταντίνα, Κορδούλη Ελεάνα, Κορδούλης Χρήστος,
Μπουρίκας Κυριάκος**

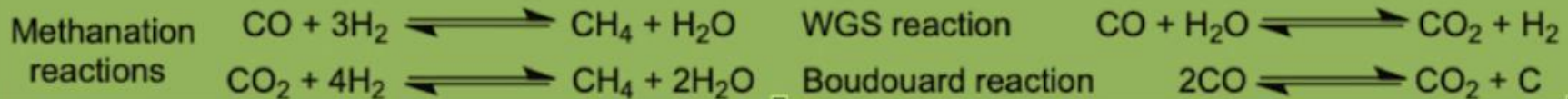
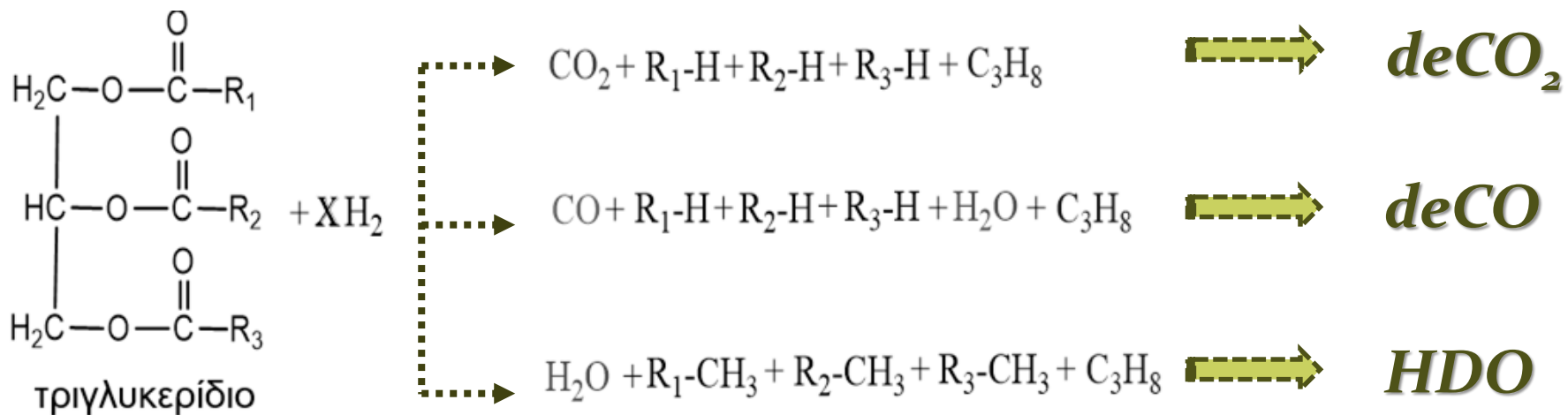
Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, Ελλάδα

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα

Κύκλος παραγωγής Βιοκαυσίμων



Εκλεκτική Αποξυγόνωση (SDO)



Επιθυμητά Χαρακτηριστικά Καταλυτών (SDO)

Υψηλή ειδική επιφάνεια
για ομοιόμορφη διασπορά
δραστικής φάσης

Μέτρια οξύτητα για
αποφυγή cracking και
δημιουργία κωκ

NiMo/SiO₂ Catalysts



Υψηλό ποσοστό δραστικής φάσης και υψηλή
διασπορά αυτής για την επίτευξη μεγάλης
δραστικής επιφάνειας

ΣΤΟΧΟΣ



Ανάπτυξη αποτελεσματικών διμεταλλικών καταλυτών νικελίου-μολυβδαινίου στηριγμένων σε SiO_2 για την μετατροπή φρέσκων και χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων, σε πράσινο-ανανεώσιμο diesel.

ΠΛΑΝΟ



→ Αξιολόγηση καταλυτών στην μετατροπή φρέσκων και χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων

→ Χαρακτηρισμός διμεταλλικών καταλυτών

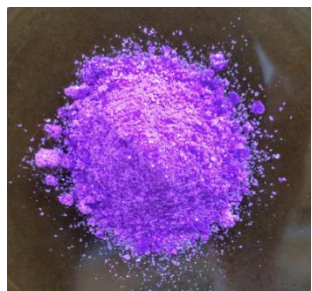
→ Σύνθεση καταλυτών με διαφορετικούς ατομικούς λόγους $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$



***Εύρεση Συνεργιστικού Λόγου Ni – Mo
στους Καταλύτες NiMo/SiO₂ για τη
διεργασία της εκλεκτικής
αποξυγόνωσης***

Σύνθεση καταλυτών xNiMoSi

Πρόδρομες Ενώσεις



Υγρός Εμποτισμός (WI)
Σύνολο δραστικών φάσεων:
50% κ.β.

Καταλύτες	Ni/(Ni+Mo)	% κ.β. Ni	% κ.β. Mo
0MoSi	0	0	50
0.84NiMoSi	0.84	38	12
0.91NiMoSi	0.91	43	7
0.95NiMoSi	0.95	46	4
0.98NiMoSi	0.98	48	2
1NiSi	1	50	0

- Μετά την εναπόθεση, ξήρανση για όλη τη νύχτα στους 120°C
- Πύρωση για 2 h στους 400°C
- Αναγωγή για 2.5 h στους 400°C, ροή H_2 40ml/min

Χαρακτηρισμός καταλυτών NiMoSi

Θερμοπρογραμματισμένη
εκρόφιση αμμωνίας
(NH₃-TPD)

Θερμοπρογραμματισμένη
αναγωγή με υδρογόνο
(H₂-TPR)



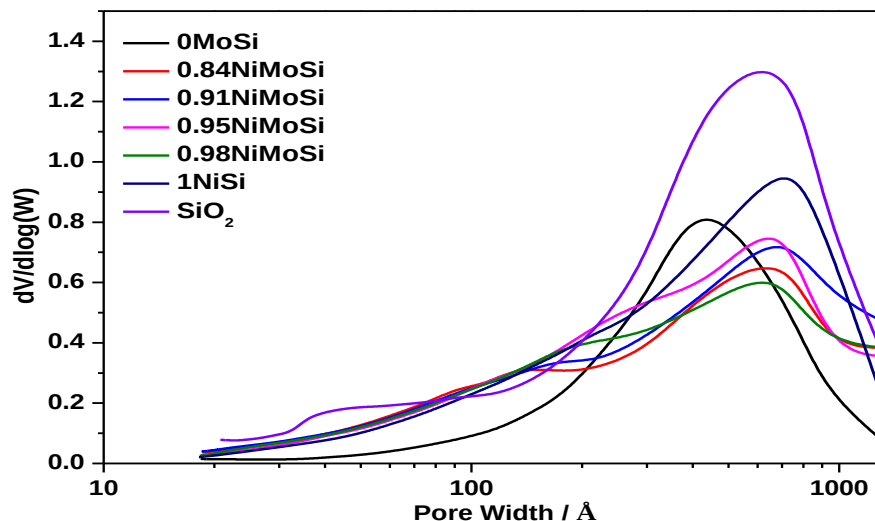
Ρόφιση-εκρόφιση
αζώτου σε θερμοκρασία
υγρού αζώτου (BET)

Περίθλαση ακτίνων-X
από σκόνη (XRD)

Θερμοσταθμική
Ανάλυση (TGA)

Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Καταλυτών NiMoSi

Κατανομή μεγέθους πόρων και χαρακτηριστικά υφής των καταλυτών



➤ Οι NiMoSi καταλύτες εμφανίζουν μια μονοκόρυφη κατανομή πόρων, με κέντρο τα ~70 nm και παρόμοιες ειδικές επιφάνειες

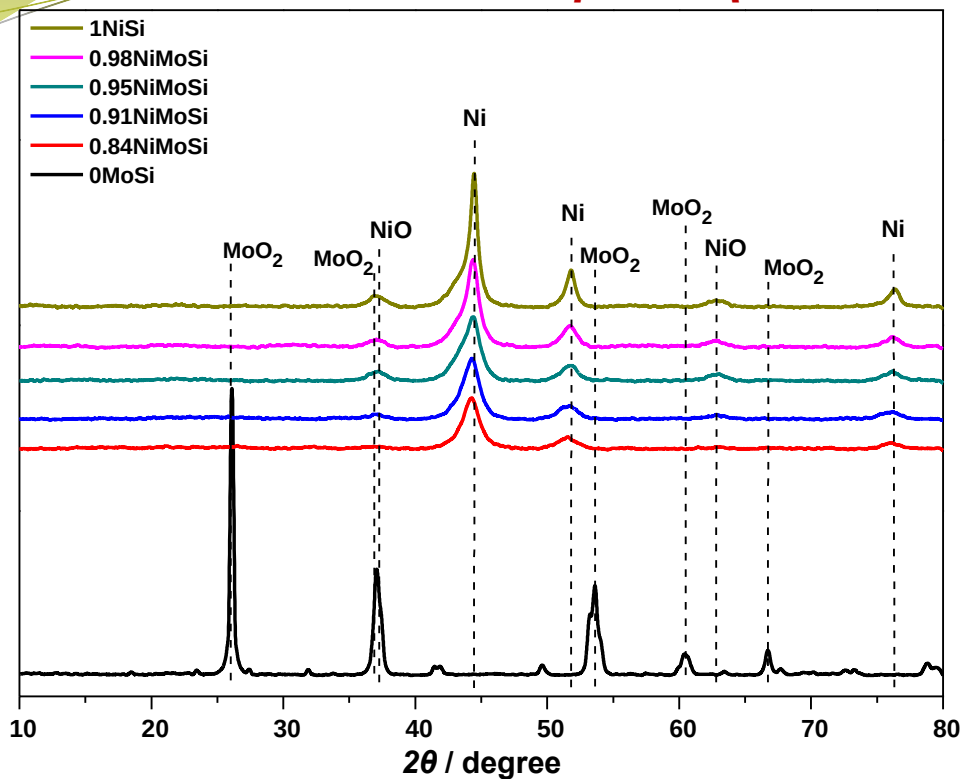
➤ Παρόμοια συμπεριφορά των διμεταλλικών καταλυτών με αυτή του μονομεταλλικού καταλύτη 1NiSi με ελαφριά μετατόπιση των πόρων σε μικρότερες τιμές.

➤ Ο 0MoSi εμφανίζει χαμηλή ειδική επιφάνεια .

Καταλύτης	SSA (m ² /g _{καταλύτη})	SSA (m ² /g _{φορέα})	Ειδικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
SiO ₂	192	192	0.97	21.6
0MoSi	77	154	0.54	27.5
0.84NiMoSi	125	250	0.60	17.9
0.91NiMoSi	126	252	0.68	19.5
0.95NiMoSi	129	258	0.64	19.1
0.98NiMoSi	128	256	0.76	22.3
1NiSi	124	248	0.72	22.1

Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Καταλυτών NiMoSi

Περίθλαση ακτίνων – Χ από σκόνη (XRD)

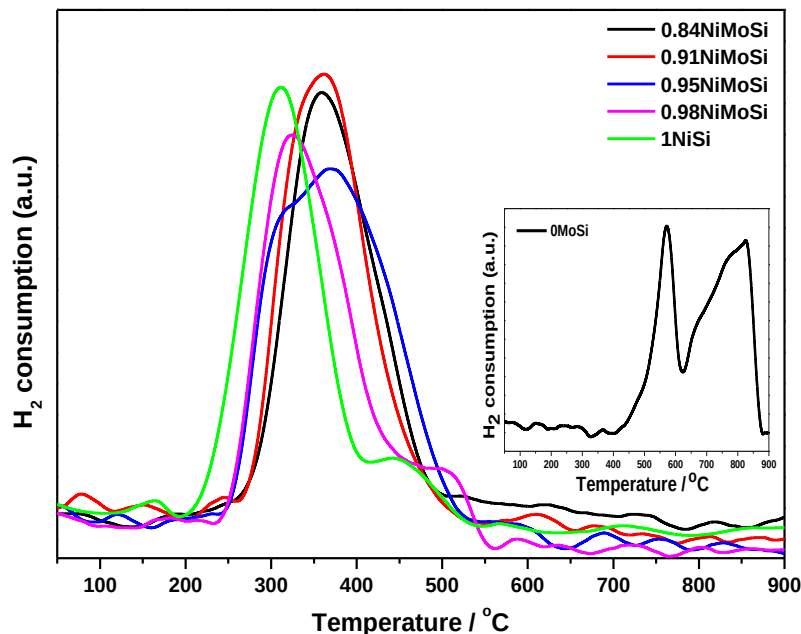


Καταλύτης	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Ni ⁰ (nm)
1NiSi	11.7
0.98NiMoSi	7.1
0.95NiMoSi	5.4
0.91NiMoSi	5.8
0.84NiMoSi	5.7
0MoSi	-

- Στους NiMoSi και στον 1NiSi η κυρίαρχη φάση το Ni⁰. Ανιχνεύεται και NiO
- Η προσθήκη του Mo φαίνεται ότι δρα ευεργετικά στη διασπορά του νικελίου μειώνοντας το μέσο μέγεθος του Ni⁰
- Στον 0MoSi εμφάνιση κύριων κορυφών του MoO₂. Αναγωγή του Mo⁶⁺ σε Mo⁴⁺
- Στους NiMoSi δεν παρατηρούνται κορυφές του MoO₂ λόγω του μικρού ποσοστού ή της καλής διασποράς του.

Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Καταλυτών NiMoSi

Θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή με υδρογόνο (H_2 -TPR)

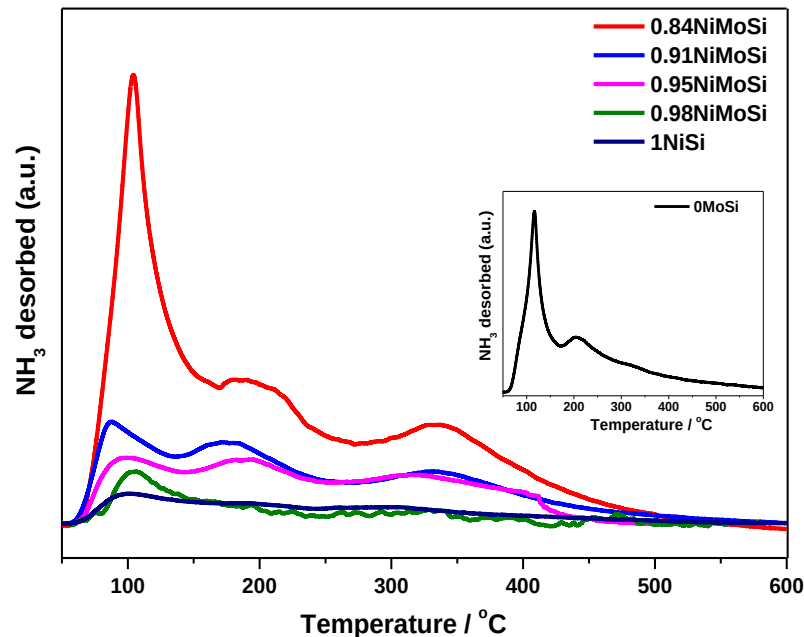


➤ Δύο κύριες κορυφές αναγωγής στους 560°C και 850°C για τον 0MoSi (αναγωγή $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$).

➤ Μετατόπιση της κύριας κορυφής αναγωγής του NiO στους διμεταλλικούς από τους 310°C στους 360°C, αυξανόμενου του Mo. Άρα το Mo ενισχύει την διασπορά του NiO, με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια του NiO να ανάγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

➤ Συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD

Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση αμμωνίας (NH_3 -TPD)



➤ Κορυφές σε θερμοκρασίες από 120 $^{\circ}C$ έως 350 $^{\circ}C$, αφορούν όξινες θέσεις ασθενής και μέτριας ισχύος.

➤ Η προσθήκη Mo ενισχύει την συνολική οξύτητα των καταλυτών αλλά όχι τις ισχυρά όξινες θέσεις και την γενικότερη κατανομή τους.

➤ Ο καταλύτης 0.84NiMoSi εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση ασθενών όξινων θέσεων οι οποίες προσομοιώνουν την εικόνα του μονομεταλλικού καταλύτη 0MoSi.

Αξιολόγηση καταλυτών NiMoSi

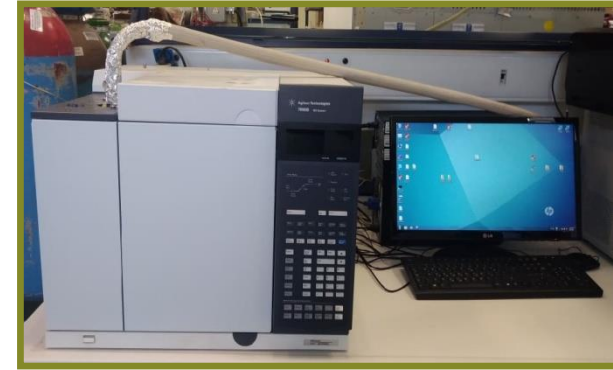
Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου



$x\text{NiMoSi}$



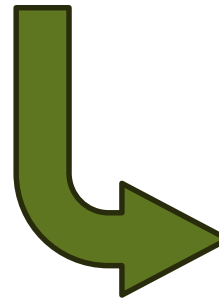
$+\text{H}_2$



Η ανάλυση των αέριων προϊόντων της αντίδρασης έγινε σε αέριο χρωματογράφο GC-TCD. Η ανάλυση των υγρών προϊόντων της αντίδρασης έγινε σε αέριο χρωματογράφο - φασματογράφο μάζας (GC-FID/MS)

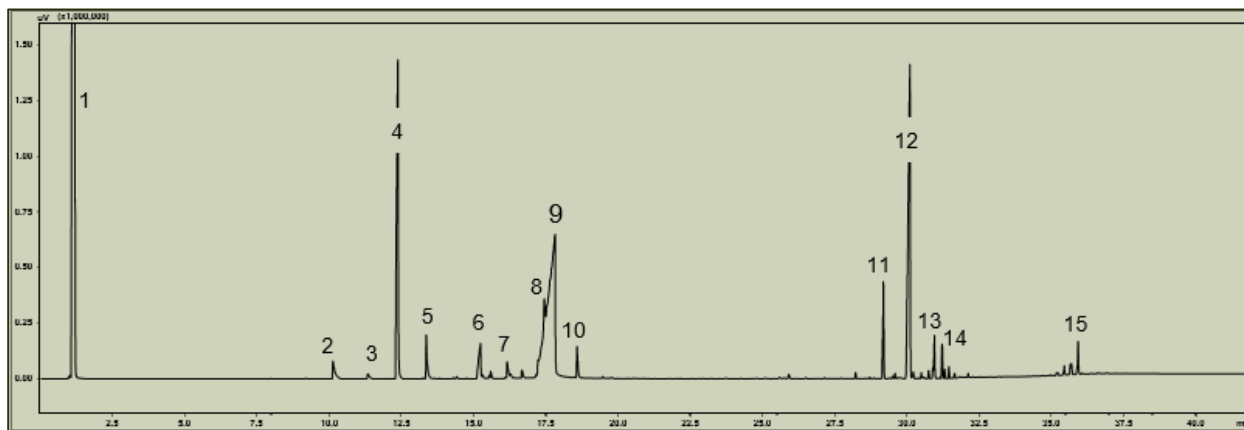
Συνθήκες αντίδρασης

- Μάζα καταλύτη: 1 g
- Όγκος ελαίου: 100 ml
- Θερμοκρασία: 310 °C
- Πίεση: 40 bar
- Παροχή H_2 : 100 ml/min
- Χρόνος αντίδρασης: 9 h



Αποτελέσματα Αξιολόγησης καταλυτών NiMoSi

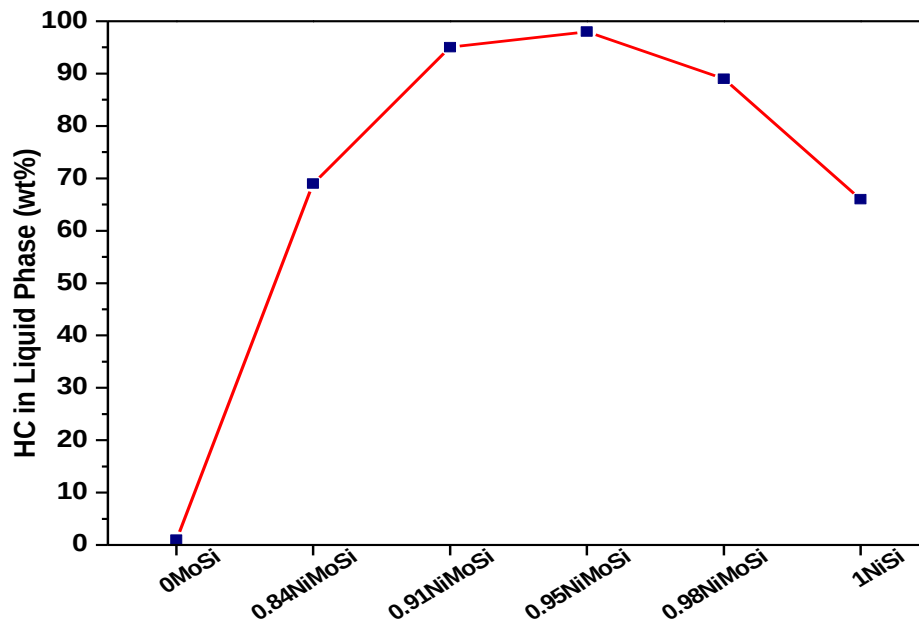
Προϊόντα υγρής φάσης



Ουσίες	Συμβολισμός	Ουσίες	Συμβολισμός
Επτάνιο	1	1-δεκαοκτανόλη	7
Δεκαπεντάνιο	2	Στεατικό οξύ	8
Δεκαεξάνιο	3	Μεθυλεστέρας στεατικού	9
Δεκαεπτάνιο	4	Προπυλεστέρας στεατικού	10
Δεκαοκτάνιο	5	Εστέρες υψηλού μοριακού βάρους	11,12,13,14
Παλμιτικό οξύ	6	Τριγλυκερίδια	15

Αποτελέσματα Αξιολόγησης καταλυτών NiMoSi

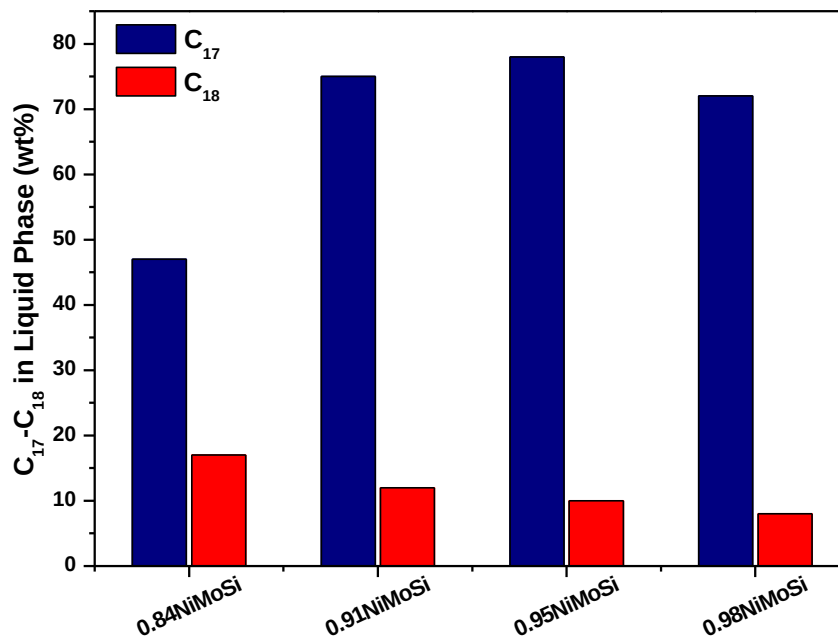
Απόδοση ηλιέλαιου σε υδρογονάνθρακες στο υγρό προϊόν, παρουσία των καταλυτών xNiMoSi μετά από 9h αντίδρασης



- Με αύξηση του ποσοστού του Mo εμφανίζεται μια πολύ μεγάλη αύξηση της απόδοσης σε HC
- Η μέγιστη απόδοση σε HC (98%) εμφανίζεται στον καταλύτη NiMoSi με λόγο $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.95$
- Περαιτέρω αύξηση της προσθήκης Mo οδηγεί σε μείωση της απόδοσης ως προς την παραγωγή HC
- Η προσθήκη μόλις 4% κ.β. Mo στον νικελικό καταλύτη αυξάνει εντυπωσιακά την απόδοσή του σε υδρογονάνθρακες από το 66% στο 98%, αναδεικνύοντας έτσι τη συνεργιστική δράση των δύο μετάλλων

Αποτελέσματα Αξιολόγησης καταλυτών NiMoSi

Αποδόσεις καταλυτών σε HC C_{17} και C_{18} μετά από 9h αντίδρασης

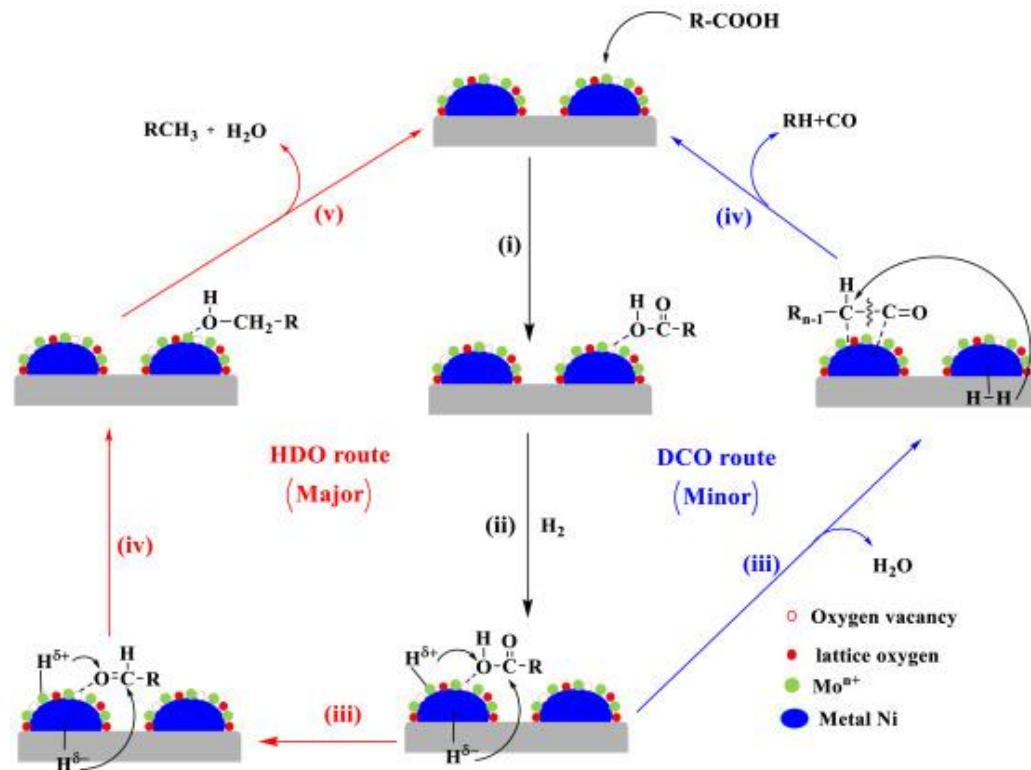


➤ Οι NiMoSi παρουσιάζουν μια εκλεκτικότητα στην παραγωγή του C_{17} . Η SDO του εμπορικού ηλιέλαιου οδεύει κυρίως μέσω deCOx και λιγότερο μέσω HDO.

➤ Η προσθήκη του Mo ενισχύει την παραγωγή του C_{18} έναντι του C_{17} . Ο 0.84NiMoSi παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό σε C_{18} . Συνεπώς η προσθήκη Mo ευνοεί το μονοπάτι της HDO.

Η ενισχυτική δράση του Mo

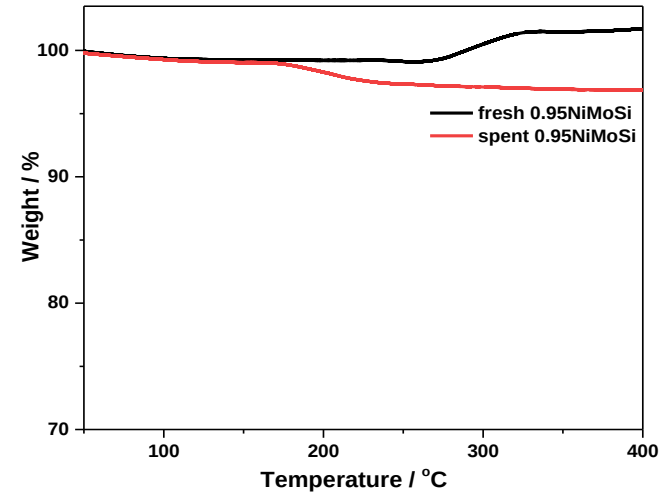
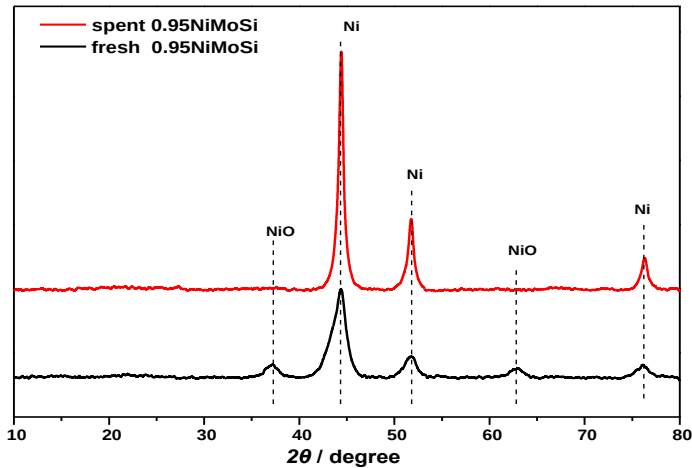
- **1° Στάδιο:** Προσρόφηση λιπαρού οξέος στα είδη του MoO_x και ενεργοποίηση της καρβοξυλομάδας από τις κενές θέσεις οξυγόνου του MoO_x
- **2° Στάδιο:** Δημιουργία υδριδίου H^- και πρωτονίου H^+
- **3° Στάδιο:** Το υδρίδιο προσβάλλει το προσροφημένο οξύ προς παραγωγή αλδεΐδης.
- **4° Στάδιο:** Το υδρίδιο προσβάλλει την αλδεΐδη προς παραγωγή αλκόολης (1-δεκαοκτανόλη)
- **5° Στάδιο:** Η 1-δεκαοκτανόλη αφυδατώνεται προς αλκάνιο C18 μέσω της διεργασίας της (HDO)



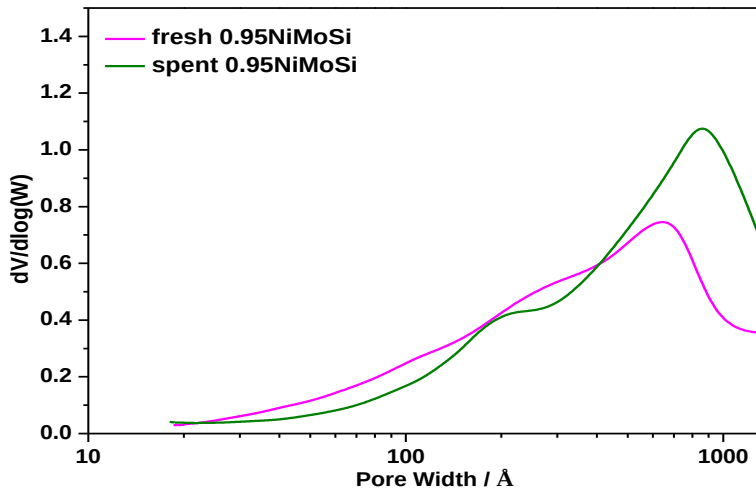
Προτεινόμενος μηχανισμός εκλεκτικής αποξυγόνωσης των λιπαρών οξέων για καταλύτες NiMo/SiO_2

Σύγκριση φρέσκου και χρησιμοποιημένου καταλύτη 0.95NiMoSi

➤ **Εναπόθεση κωκ** ίση με 5% σε σχέση με 15% του spent 1NiSi. Δράση του Mo στην εμπόδιση δημιουργίας ανθρακούχων ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη ευνοώντας την HDO έναντι της deCO_x .



0.95NiMoSi	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Ni ⁰ (nm)
Fresh	5.4
Spent	16.6



50NiSi	SSA (m ² /gr)	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm ³ /gr)	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)
fresh	129	0.64	19.1
spent	107	0.44	26.3



**Συγκριτική αξιολόγηση
υπολειμματικών λιπαρών πρώτων
υλών στην παραγωγή πράσινου ντίζελ**

Green Diesel από Υπολειμματική Λιπαρή Πρώτη Ύλη

Απόβλητα μαγειρικά
έλαια (WCO)

Ελεύθερα λιπαρά οξέα
(FAD)

Λίπος κοτόπουλου
(CHO)

Έλαιο υπολείμματος
καφέ (SCGO)



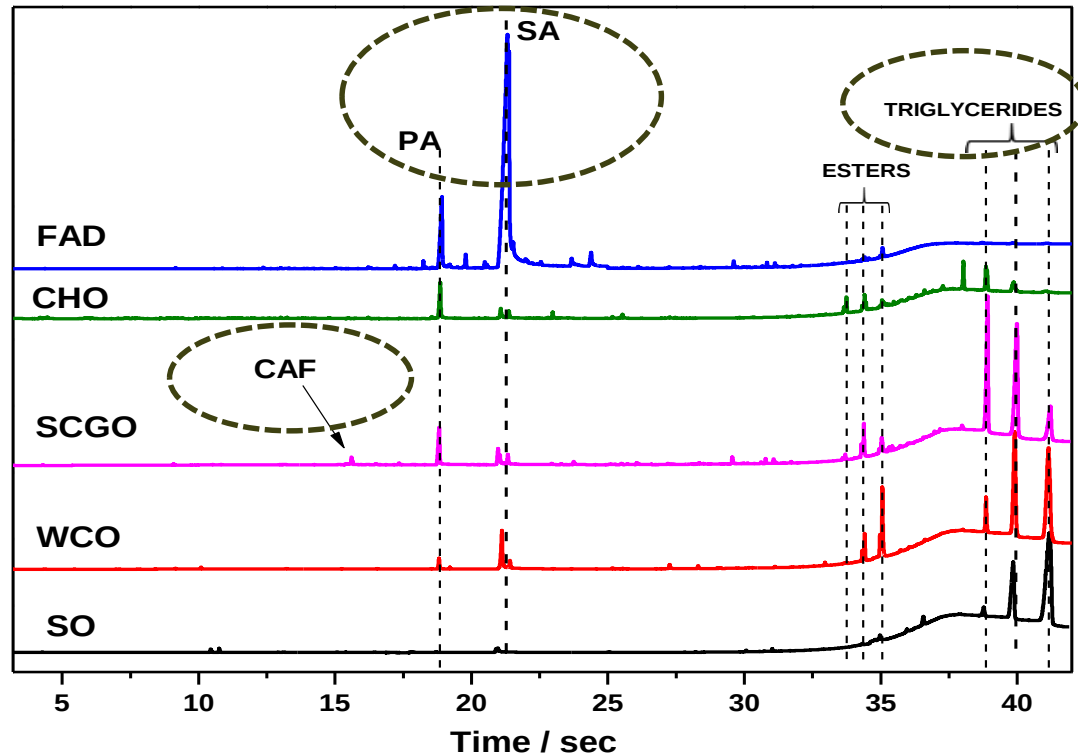
Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Πρώτης Ύλης

	Τριγλυκεριδική Πρώτη Ύλη				
Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	SFO	WCO	FAD	CHO	SCGO
Υγρασία (%)	0.04	0.14	0.2	0.1	3.5
Αριθμός Σαπωνοποίησης	213	207	189	198	266
Βαθμός οξύτητας (ελαϊκό οξύ)(%)	0.08	3.7	80.4	0.3	5.04
Αριθμός Ιωδίου (Wijs)	131	85	122	77	66
Κινηματικό ιξώδες (60°C)(cSt)	31.3	39.1	24	30	350

- Υψηλό ποσοστό υγρασίας για το SCGO
- Πολύ υψηλή οξύτητα για τα FAD
- Πολύ υψηλό κινηματικό ιξώδες για το SCGO

Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Πρώτης Ύλης

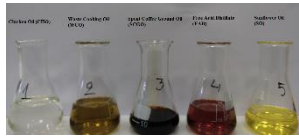
Χρωματογραφήματα των υπολειμματικών πρώτων υλών και του εμπορικού ηλιέλαιου.



- CHO, SCGO, WCO ➡ Τριγλυκεριδική σύσταση
- FAD ➡ Ελεύθερα λιπαρά οξέα
- SCGO ➡ Εμφάνιση κορυφής καφεΐνης

Αξιολόγηση υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών

Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου

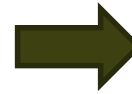


0.95NiMoSi

+H₂

Συνθήκες αντίδρασης

- Μάζα καταλύτη: 1 g
- Όγκος ελαίου: 100 ml
- Θερμοκρασία: 310 °C
- Πίεση: 40 bar
- Παροχή H₂: 100 ml/min
- Χρόνος αντίδρασης: 9 h

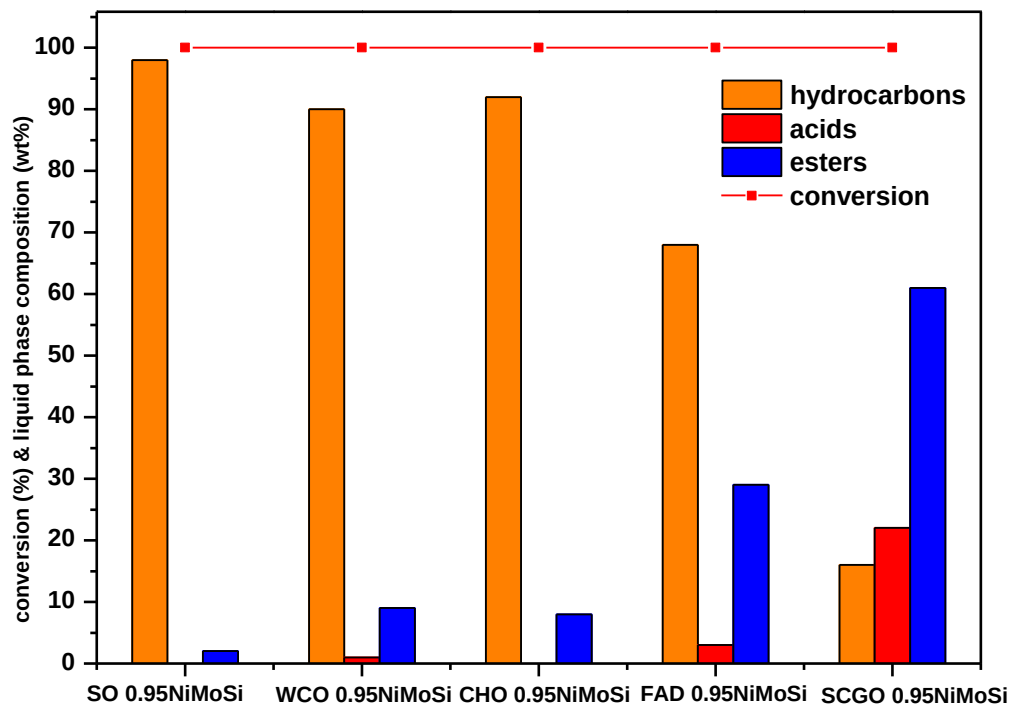


Η ανάλυση των αέριων προϊόντων της αντίδρασης έγινε σε αέριο χρωματογράφο GC-TCD. Η ανάλυση των υγρών προϊόντων της αντίδρασης έγινε σε αέριο χρωματογράφο - φασματογράφο μάζας (GC-FID/MS)



Αποτελέσματα αξιολόγησης υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών

Εκατοστιαίες μετατροπές και αποδόσεις σε υδρογονάνθρακες στην περιοχή του diesel (C_{15} - C_{18}) των λιπαρών πρώτων υλών μετά από την 9^η ώρα της αντίδρασης παρουσία καταλύτη 0.95NiMoSi

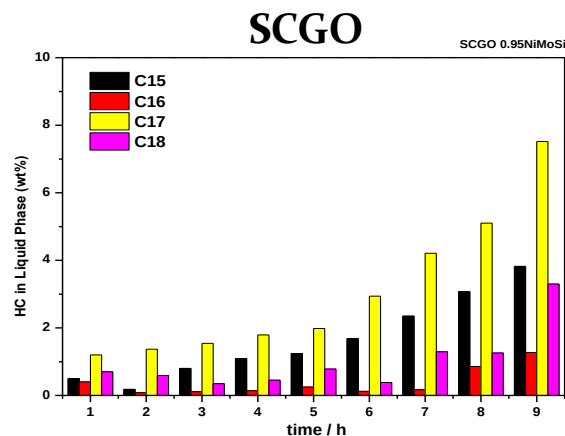
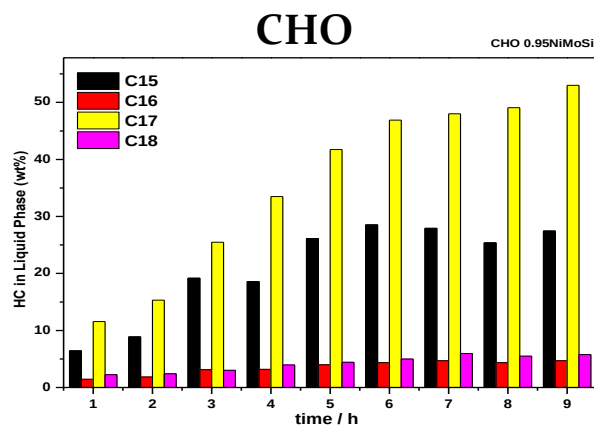
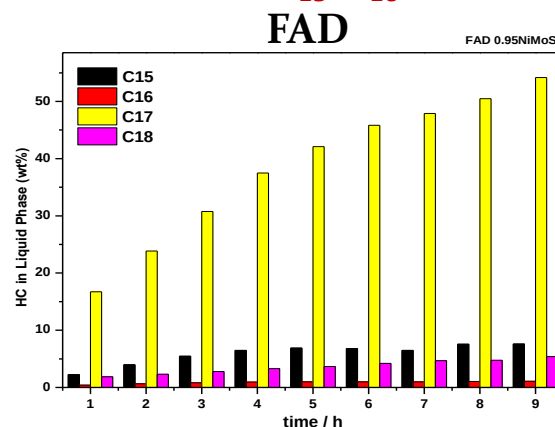
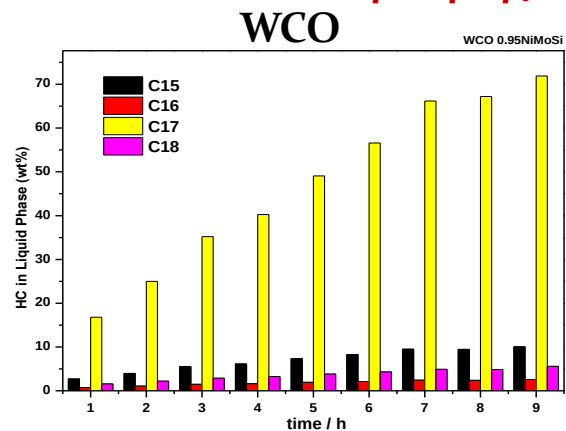


➤ Και οι τέσσερις πρώτες ύλες παρουσίασαν μια πλήρη μετατροπή μετά από 9 ώρες αντίδρασης.

➤ Η απόδοση σε υδρογονάνθρακες στην περιοχή του diesel (C_{15} - C_{18}) για τις πρώτες ύλες του WCO, CHO και FAD είναι πολύ υψηλή (67-92%), ενώ για το SCGO είναι ίση με 16%

Αποτελέσματα αξιολόγησης υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών

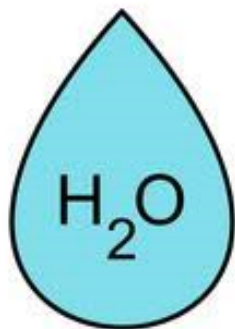
Κινητική της απόδοσης σε υδρογονάνθρακες C_{15} - C_{18}



- Ο κύριος υδρογονάνθρακας και στις τέσσερις πρώτες ύλες είναι το δεκαεπτάνιο (C_{17}), ένδειξη ότι η αντίδραση της SDO προς πράσινο diesel οδεύει κυρίως μέσω της deCOx και λιγότερο μέσω της HDO
- Στο CHO όπως και στο SCGO έχουμε υψηλή απόδοση και σε C_{15} εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε παλμιτικό οξύ ($C_{16}:0$)

Διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν τη χαμηλή απόδοση σε HC του SCGO

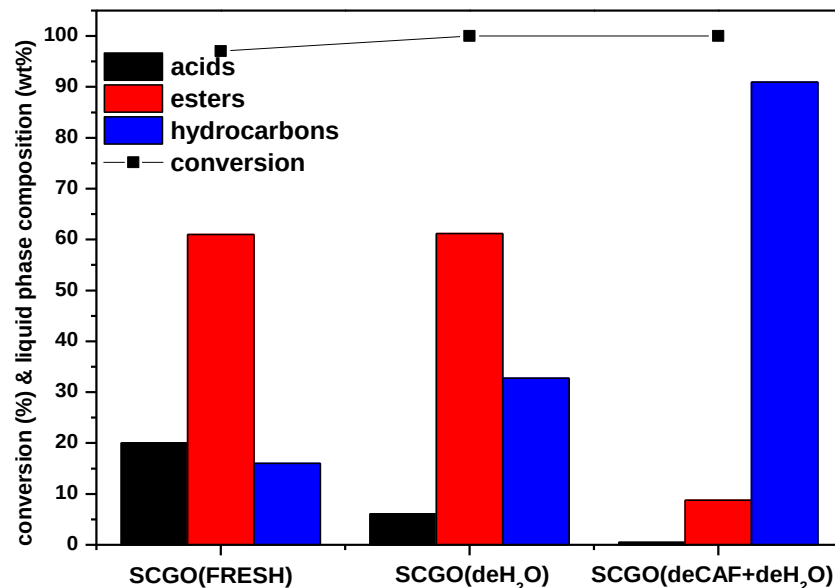
Εκατοστιαίες μετατροπές και αποδόσεις σε HC της επεξεργασμένης πρώτης ύλης του SCGO μετά από 9 ώρες αντίδρασης



Νερό



Καφεΐνη



		Σύσταση Υγρού (% κ.β.)						
Πρώτη Ύλη	Μετατροπή %	Οξέα	Εστέρες	HC	C15	C16	C17	C18
SCGO (FRESH) ^a	97	22	61	16	3	2	8	3
SCGO (deH ₂ O) ^b	100	6	62.3	32.7	9.8	2	17.7	3.2
SCGO (deCAF+deH ₂ O) ^c	100	0.8	8.5	90.7	29.5	2.5	55	4

Το υψηλό ποσοστό υγρασίας και η παρουσία καφεΐνης στην πρώτη ύλη επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση σε HC

Συμπεράσματα

- Ο υγρός εμποτισμός (W.I.) με χρήση της πρόδρομης ένωσης $\text{Ni(en)}_3(\text{NO}_3)_2$ αποδείχθηκε μία πολύ καλή τεχνική σύνθεσης. Η συγκεκριμένη τεχνική οδηγεί σε καταλύτες μέτριας οξύτητας, με υψηλό πορώδες και πολύ καλή διασπορά του Ni.
- Η προσθήκη **Mo** στους καταλύτες Ni/SiO_2 αυξάνει σημαντικά την αποτελεσματικότητα του καταλύτη, εμφανίζοντας συνέργεια με το Ni. Ο βέλτιστος συνεργιστικός λόγος $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ βρέθηκε ίσος με **0.95**. Ο συγκεκριμένος καταλύτης εμφάνισε την υψηλότερη δραστηριότητα και την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε παραγόμενους υδρογονάνθρακες (98%) στην περιοχή του diesel ($\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$).
- Η διεργασία της **SDO** τόσο του εμπορικού ηλιέλαιου όσο και των υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών, παρουσία καταλύτη Ni/SiO_2 , οδεύει κυρίως μέσω των μονοπατιών της αποκαρβοξυλίωσης ή/και της αποκαρβονυλίωσης (**deCOx**) και πολύ λιγότερο μέσω της υδρογονοαποξυγόνωσης (**HDO**). Η προσθήκη Mo στους καταλύτες αυξάνει τη συνεισφορά της HDO.
- Η σειρά απόδοσης σε υδρογονάνθρακες (% κ.β.) στην περιοχή του ντίζελ από τις υπολειμματικές πρώτες ύλες είναι η εξής: **CHO 92%, WCO 90%, FAD 68%** και **SCGO 16%**.