

## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥ ΝΤΙΖΕΛ ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΑΠΟΞΥΓΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΙΝΙΚΕΛΑΙΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Ni ΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ ZrO<sub>2</sub>

**Κ.Ν. Παπαγερίδης, Σ.Λ. Σταύρου, Ν.Δ. Χαρισίου, Μ.Α. Γούλα\***

Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

(\*[mqoula@teiwmm.gr](mailto:mqoula@teiwmm.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών νικελίου (8% κ.β.) στηριζόμενων σε υπόστρωμα  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ZrO<sub>2</sub>, στη διεργασία της εκλεκτικής αποξυγόνωσης του φοινικέλαιου (palm oil). Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ειδικότερα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (250-400 °C), της πίεσης (20-35 bar), της ταχύτητας χώρου (LHSV, 1.2-4.8 h<sup>-1</sup>) και του λόγου H<sub>2</sub>/έλαιο (250-2000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) στη συνολική μετατροπή του ελαίου, στην απόδοση και την εκλεκτικότητα ως προς C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονάνθρακες και στη συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCO/deCO<sub>2</sub>. Τα καταλυτικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με XRD και XPS. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η αντίδραση που λαμβάνει χώρα ως επί το πλείστον είναι αυτή της deCO/deCO<sub>2</sub>. Συμπερασματικά, οι καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr παρουσίασαν πλήρη μετατροπή του ελαίου σε θερμοκρασία 375 °C και 300 °C, αντίστοιχα, πίεση 30 bar, LHSV 1.2 h<sup>-1</sup> και λόγο H<sub>2</sub>/έλαιο 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεγάλη ζήτηση ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει σε ενεργειακή κρίση καθώς τα ενεργειακά αποθέματα ολοένα και μειώνονται, ενώ η υπερβολική χρήση τους αποτελεί την κύρια αιτία αύξησης των εκπομπών του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, η οποία είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ως εκ τούτου η ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων, όπως τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ανανεώσιμη πρώτη ύλη – βιομάζα – κρίνεται επιτακτική<sup>[1,2]</sup>.

Η αποτελούμενη από τριγλυκερίδια βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ, που αποτελείται από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAMEs), μέσω της μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων. Όμως, η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο των FAMEs προκαλεί αρκετά μειονεκτήματα όπως η ανεπαρκής σταθερότητα αποθήκευσης, οι κακές ιδιότητες ψυχρής ροής και η παραγωγή γλυκερόλης ως παραπροϊόν. Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον στρέφεται σε καταλυτικές μεθόδους που είναι ικανές να απομακρύνουν το οξυγόνο από τα τριγλυκερίδια και να παρέχουν υδρογονάνθρακες με παρόμοια μοριακή δομή με αυτή του συμβατικού πετρελαίου και να είναι συμβατά με την υπάρχουσα υποδομή<sup>[3]</sup>.

Η υδρογονο-αποξυγόνωση (HDO) και η εκλεκτική αποξυγόνωση (SDO) αποτελούν δύο διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του οξυγόνου από λίπη και έλαια με την μορφή H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>/CO, αντίστοιχα. Μεγάλο μέρος της προηγούμενης ερευνητικής προσπάθειας έχει επικεντρωθεί σε στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων, που εμφανίζουν υψηλές τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας, το κόστος των οποίων όμως είναι απαγορευτικό. Ωστόσο, χαμηλού κόστους καταλύτες Ni έχουν καταδείξει σχεδόν συγκρίσιμα αποτελέσματα με αυτά των καταλυτών των ευγενών μετάλλων<sup>[1-4]</sup>.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν καταλύτες με ενεργό φάση το Ni στηριζόμενοι σε εμπορικούς φορείς  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akzo) και ZrO<sub>2</sub> (Saint Gobain) με ειδικές επιφάνειες 281 και 77 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Η εναπόθεση

της ενεργούς φάσης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση ένυδρο άλας νικελίου  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  με τιμές συγκέντρωσης ίσες με 0.17 M, ώστε να ληφθούν τελικοί καταλύτες με συνολική περιεκτικότητα περίπου ίση με 8% κ.β. Η εξάτμιση του διαλύτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα σε θερμοκρασία 70 °C για χρονικό διάστημα περίπου 6 ωρών. Τα τελικά δείγματα των καταλυτών ξηράνθηκαν στους 120 °C για 12 hr και στην συνέχεια πυρώθηκαν στους 400 °C για 4 ώρες (εφεξής Ni/Al και Ni/Zr). Επιπλέον, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτικών υλικών διερευνήθηκαν με XRD και XPS. Οι τεχνικές περιγράφονται αναλυτικά σε προηγούμενες εργασίες τις ερευνητικής μας ομάδας<sup>[5]</sup>.

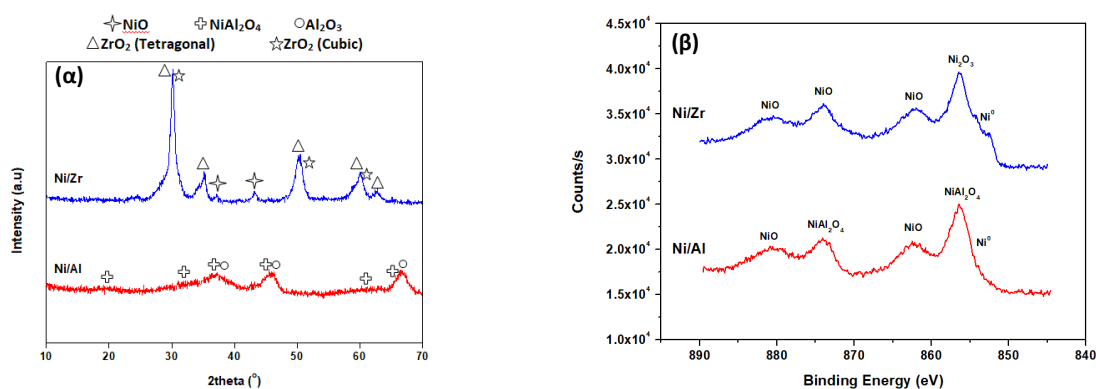
Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης (Autoclave Engineers BTRS Jr) εξοπλισμένο με αντλία HPLC (Series I). Η καταλυτική κλίνη αποτελούνταν από βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά πραγματοποιήθηκε αναγωγή του καταλύτη με ροή υδρογόνου για 2 hr στους 400 °C και παροχή 50 ml/min ( $\text{H}_2$  καθαρότητας 5.0). Στη συνέχεια, το σύστημα ρυθμίστηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία κάτω από ροή αργού υψηλής καθαρότητας (100 ml/min), και εν συνεχεία στην επιθυμητή πίεση υπό ροή  $\text{H}_2$ . Κατόπιν διοχετεύθηκε το μείγμα τροφοδοσίας, το οποίο αποτελούνταν από φοινικέλαιο (palm oil) διαλελυμένο σε δωδεκάνιο (0.10 mL/min) και  $\text{H}_2$ . Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, με στόχο την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών, ως ακολούθως: θερμοκρασία 250-400 °C, πίεση 20-35 bar, Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) 1.2-4.8  $\text{h}^{-1}$  και αναλογία  $\text{H}_2/\text{oil}$  250-2000  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα για έξι (6) συνεχόμενες ώρες. Τέλος, τα πειράματα σταθερότητας διήρκισαν 20 ώρες και πραγματοποιήθηκαν στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για κάθε καταλύτη.

Το σύστημα ανάλυσης των υγρών προϊόντων αποτελούνταν από αέριο χρωματογράφο Agilent 7890A, με στήλη J&W DB5-HT και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), συνδεδεμένο απευθείας με φασματογράφο μάζας (Agilent 7890A/5975C).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Χαρακτηρισμός καταλυτών

Στο Σχ. 1α παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των πυρωμένων καταλυτών. Για τον καταλύτη Ni/Al η κρυσταλλική φάση της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζεται στις χαρακτηριστικές κορυφές σε  $2\theta = 37.2^\circ$ ,  $47.2^\circ$  και  $67.6^\circ$ . Επίσης, παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  σε  $2\theta = 19.0^\circ$ ,  $32.0^\circ$ ,  $37.0^\circ$ ,  $45.0^\circ$ ,  $60.2^\circ$  και  $65.9^\circ$ , ενώ η μη ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης του NiO μπορεί είτε να σχετίζεται με το μέγεθος αυτών των δομών (μικρότερες από 2-5 nm που είναι το τυπικό όριο ανίχνευσης του XRD), είτε να σημαίνει ότι η δομή είναι σχεδόν άμορφη. Για τον καταλύτη Ni/Zr φαίνεται ότι εμφανίζει κυρίως τετραγωνική φάση  $\text{ZrO}_2$  ( $2\theta=30.0^\circ$ ,  $33.9^\circ$ ,  $50.0^\circ$ ,  $59.4^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ), καθώς και κυβική ( $2\theta=30.5^\circ$ ,  $50.5^\circ$ ,  $60.4^\circ$ ). Επιπλέον, παρατηρούνται κορυφές σε  $2\theta = 37.2^\circ$  και  $43.2^\circ$  που αντιστοιχούν σε NiO.



Σχήμα 1. Φάσματα (α) XRD και (β) XPS για τους καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr.

Τα φάσματα XPS του Ni2p για τους καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr παρουσιάζονται στο Σχ. 1β. Παρατηρείται μια κορυφή που αντιστοιχεί στο Ni<sup>0</sup> ( $\approx 853.0$  eV) και για τους δύο καταλύτες. Ειδικότερα, ο καταλύτης Ni/Al εμφανίζει κορυφές που σχετίζονται με είδη Ni<sup>2+</sup> και αντιστοιχούν στην φάση του NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στα 856.1 και 873.7 eV, καθώς και σε Ni<sup>2+</sup> (που σχετίζονται με την παρουσία φάσης NiO) στα 861.6, 862.0 και 862.0 eV. Επιπλέον, το ZrO<sub>2</sub> φαίνεται να ευνοεί το σχηματισμό Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα

Τα αποτελέσματα καταλυτικής δραστηριότητας για τους καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr, στην αντίδραση της εκλεκτικής αποξυγόνωσης του φοινικέλαιου σε διαφορετικές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες χώρου και αναλογίες H<sub>2</sub>/έλαιο, παρουσιάζονται στο Πίνακα 1. Όπως παρατηρείται η σύσταση των υγρών προϊόντων αποτελείται κυρίως από C<sub>15</sub> και C<sub>17</sub> υδρογονάνθρακες κυρίως λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας των αντιδράσεων deCO/deCO<sub>2</sub> σε καταλύτες Ni.

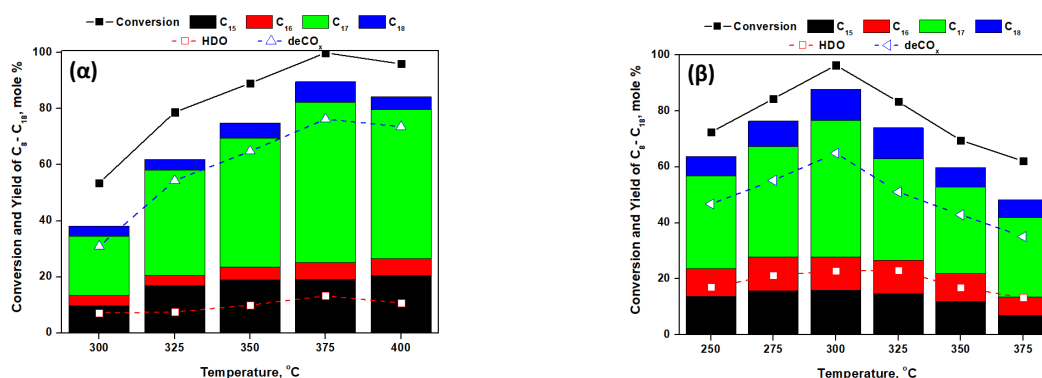
**Πίνακας 1.** Επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στη σύσταση των υγρών προϊόντων.

Παράμετροι	T (°C)	P (bar)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /έλαιο (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Σύσταση υγρού προϊόντος (mole %)				
					C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>
<b>Ni/Al</b>									
<b>Θερμοκρασία</b>	300	30	1.2	1000	15.36	9.76	3.51	21.16	3.70
	325	30	1.2	1000	16.85	16.94	3.68	37.39	3.83
	350	30	1.2	1000	14.23	18.95	4.65	45.83	5.34
	375	30	1.2	1000	10.34	19.17	5.97	57.06	7.32
	400	30	1.2	1000	11.62	20.52	6.10	53.03	4.61
<b>Πίεση</b>	375	20	1.2	1000	12.64	21.88	7.97	32.07	6.37
	375	25	1.2	1000	11.68	26.91	5.59	41.03	4.08
	375	30	1.2	1000	10.34	19.17	5.97	57.06	7.32
	375	35	1.2	1000	11.37	22.78	3.53	54.49	3.69
<b>LHSV</b>	375	30	1.2	1000	10.34	19.17	5.97	57.06	7.32
	375	30	2.4	1000	14.98	16.18	4.65	26.87	4.18
	375	30	3.6	1000	13.22	13.73	4.14	21.96	3.87
	375	30	4.8	1000	12.70	12.39	4.10	20.24	3.85
<b>H<sub>2</sub>/έλαιο</b>	375	30	1.2	250	13.09	14.89	5.33	23.29	4.71
	375	30	1.2	500	13.57	22.96	4.65	34.10	4.16
	375	30	1.2	1000	10.34	19.17	5.97	57.06	7.32
	375	30	1.2	2000	14.39	27.30	5.28	44.24	4.89
<b>Ni/Zr</b>									
<b>Θερμοκρασία</b>	250	30	1.2	1000	8.61	13.66	9.98	33.09	7.05
	275	30	1.2	1000	7.98	15.72	12.05	39.44	9.18
	300	30	1.2	1000	8.64	15.97	11.83	48.93	10.97
	325	30	1.2	1000	9.32	14.58	11.97	36.46	10.94
	350	30	1.2	1000	9.73	11.90	9.84	30.98	7.05
	375	30	1.2	1000	13.72	6.85	6.70	28.21	6.55
<b>Πίεση</b>	300	20	1.2	1000	9.23	13.53	6.18	37.73	6.56
	300	25	1.2	1000	8.27	14.54	7.43	42.21	8.09
	300	30	1.2	1000	8.64	15.97	11.83	48.93	10.97
<b>LHSV</b>	300	30	1.2	1000	8.64	15.97	11.83	48.93	10.97
	300	30	1.8	1000	9.32	14.92	9.84	44.80	7.58
	300	30	2.4	1000	16.17	9.53	5.46	37.09	5.40
<b>H<sub>2</sub>/έλαιο</b>	300	30	1.2	250	16.14	11.84	4.33	32.55	4.37

300	30	1.2	500	11.42	23.84	4.08	38.83	5.86
300	30	1.2	1000	8.64	15.97	11.83	48.93	10.97
300	30	1.2	2000	14.02	23.45	5.60	43.21	5.81

### Επίδραση της θερμοκρασίας

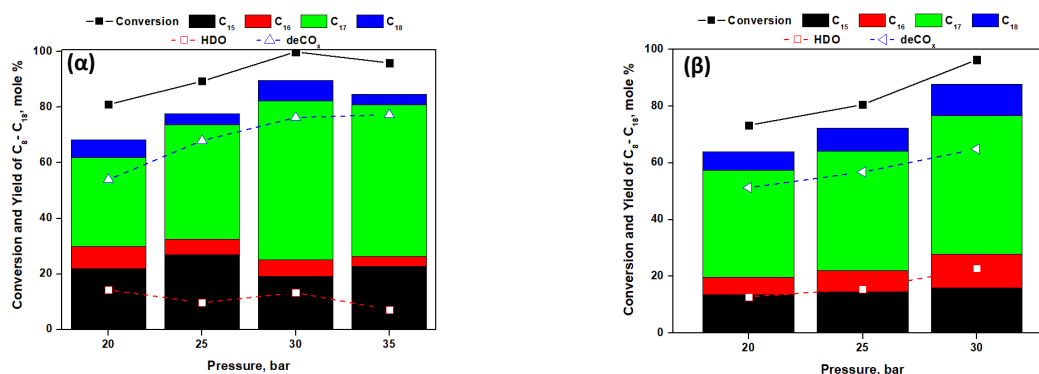
Στο Σχ. 2 παρουσιάζεται η εξάρτηση των τιμών μετατροπής του ελαίου και απόδοσης σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονάνθρακες για τους καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr από την θερμοκρασία αντίδρασης (250-400 °C). Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 300 °C και 250 °C για τους Ni/Al και Ni/Zr, αντίστοιχα, το υγρό προϊόν παρουσίασε υψηλό ιξώδες και περιείχε ενδιάμεσα προϊόντα συμπεριλαμβανομένων των τριγλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA), υποδεικνύοντας την ατελή αντίδραση της εκλεκτικής αποξυγόνωσης των τριγλυκεριδίων σε υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr (Σχ. 2) παρατηρείται ότι επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του φοινικέλαιου στους 375 °C και 300 °C, αντίστοιχα, ενώ οι υδρογονάνθρακες C<sub>15</sub> και C<sub>17</sub> αποτελούν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης. Ειδικότερα, για τον Ni/Al οι τιμές C<sub>15</sub> και C<sub>17</sub> είναι ίσες με 20 και 57 mole%, ενώ για τον Ni/Zr 16 και 50 mole%, αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας των αντιδράσεων deCOx σε καταλύτες Ni<sup>[6]</sup>. Επιπλέον, η συνολική απόδοση των C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονανθράκων φτάνει περίπου το 90% και για τους δύο καταλύτες.



**Σχήμα 2.** Επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του ελαίου, στην απόδοση σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> και στην % συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCOx για τους καταλύτες (α) Ni/Al και (β) Ni/Zr [Συνθήκες αντίδρασης: H<sub>2</sub> pressure = 30 bar, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>].

### Επίδραση της πίεσης

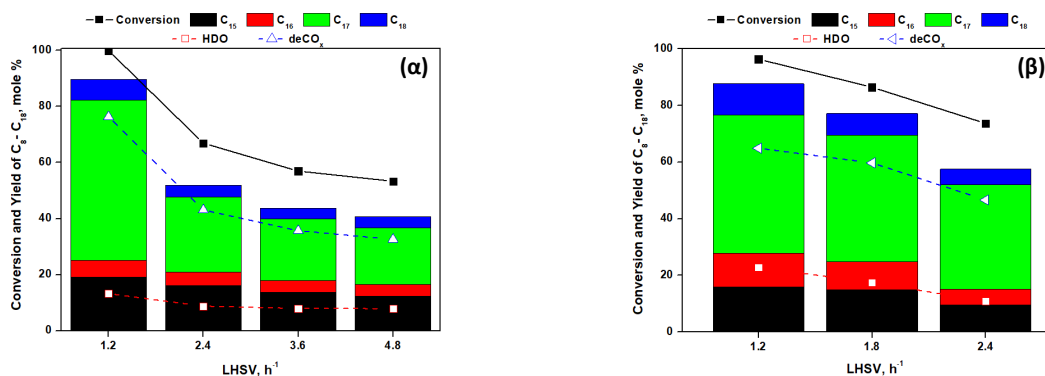
Η πίεση αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην υδρογono-επεξεργασία φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων προς παραγωγή υδρογονανθράκων, καθώς επιδρά ουσιαστικά στο μηχανισμό της αντίδρασης. Στο Σχ. 3 παρουσιάζεται η καταλυτική δραστηριότητα για τους καταλύτες Ni/Al και Ni/Zr σε διαφορετικές πιέσεις. Όπως παρατηρείται, υπάρχει σημαντική επίδραση της πίεσης στην μετατροπή του ελαίου και στην παραγωγή C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, και για τους δύο καταλύτες η μετατροπή του ελαίου αυξάνεται συναρτήσει της πίεσης παίρνοντας τιμές ίσες με 80 και 100% στα 20 και 30 bar, αντίστοιχα, για τον καταλύτη Ni/Al, ενώ για τον Ni/Zr η μετατροπή ακολουθεί την ίδια τάση παίρνοντας τιμές ίσες με 75 και 97% στα 20 και 30 bar, αντίστοιχα. Όσον αφορά την παραγωγή C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονανθράκων, αυτή αυξάνεται έως και 90% με την αύξηση της πίεσης στα 30 bar και για τους δύο καταλύτες. Αυτό συμβαίνει διότι η διαλυτότητα του H<sub>2</sub> στο φοινικέλαιο κατά μήκος της επιφάνειας του καταλύτη αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης<sup>[7]</sup>. Επίσης, η μείωση των C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονανθράκων, για τον καταλύτη Ni/Al, σε θερμοκρασία αντίδρασης 400 °C και πίεση 35 bar μπορεί να οφείλεται στην προώθηση των αντιδράσεων ισομερισμού και πυρόλυσης<sup>[6-8]</sup>.



**Σχήμα 3.** Επίδραση της πίεσης στην μετατροπή του ελαίου, στην απόδοση σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> και στην % συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCO<sub>x</sub> για τους καταλύτες (α) Ni/Al και (β) Ni/Zr [Συνθήκες αντίδρασης: (α) Temperature = 375°C, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> και (β) Temperature = 300°C, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>].

### Επίδραση της ταχύτητας χώρου (LHSV)

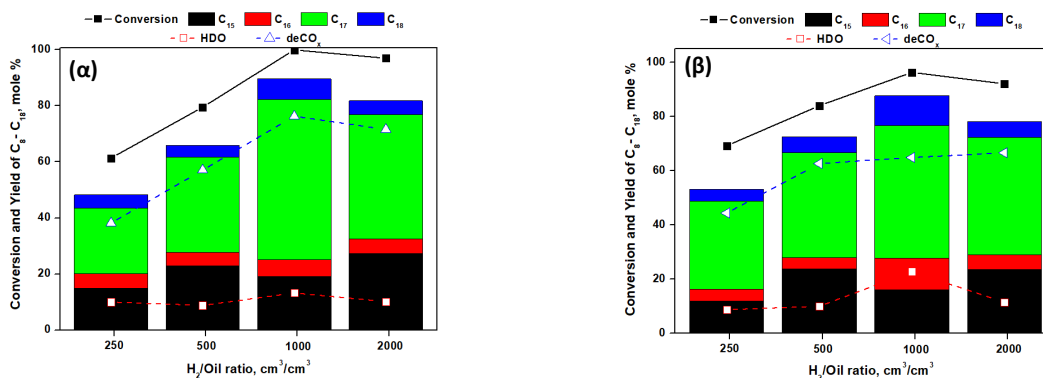
Η αποτελεσματικότητα και το προσδόκιμο ζωής του καταλύτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα χώρου (LHSV). Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες, σε υψηλές ταχύτητες χώρου (8-17 h<sup>-1</sup>) παρατηρείται ο σχηματισμός οξυγονωμένων ενδιάμεσων προϊόντων, κυρίως ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) και εστέρων. Συνεπώς, η επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή του φοινικέλαιου και της απόδοσης σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονάνθρακες πραγματοποιήθηκε σε ταχύτητες από 1.2-4.8 h<sup>-1</sup> για τον καταλύτη Ni/Al και 1.2-2.4 h<sup>-1</sup> για τον καταλύτη Ni/Zr, όπως παρουσιάζεται στο Σχ.4. Ειδικότερα, για τον καταλύτη Ni/Al παρατηρείται ότι η ταχύτητα χώρου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη μετατροπή του φοινικέλαιου και την απόδοση σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>, καθώς όσο αυξάνεται το LHSV, από 1.2 σε 4.8 h<sup>-1</sup>, τόσο η μετατροπή (53%) όσο και η απόδοση σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> (40 mole%) μειώνονται δραματικά. Αντίστοιχα, για τον καταλύτη Ni/Zr, αυξάνοντας το LHSV από 1.2 σε 2.4 h<sup>-1</sup>, η μετατροπή και η απόδοση σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> υδρογονάνθρακες μειώνονται παίρνοντας τιμές ίσες με 74% και 58 mole%, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τον μικρό χρόνο επαφής μεταξύ αντιδρώντων και καταλύτη.



**Σχήμα 4.** Επίδραση του LHSV στην μετατροπή του ελαίου, στην απόδοση σε C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> και στην % συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCO<sub>x</sub> για τους καταλύτες (α) Ni/Al και (β) Ni/Zr [Συνθήκες αντίδρασης: (α) Temperature = 375°C, H<sub>2</sub> pressure = 30 bar, H<sub>2</sub>/oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> και (β) Temperature = 300°C, H<sub>2</sub> pressure = 30 bar, H<sub>2</sub>/oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>].

### Επίδραση της αναλογίας H<sub>2</sub>/έλαιο

Η αναλογία H<sub>2</sub>/ελαίου είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος που έχει ισχυρή επίδραση στην αποδοτικότητα της αντίδρασης της εκλεκτικής αποξυγόνωσης. Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, η επίδραση του λόγου H<sub>2</sub>/ελαίου διερευνήθηκε στην περιοχή 250-2000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> (Σχ. 5). Η μετατροπή του ελαίου και η παραγωγή C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> αυξάνεται συναρτήσει του λόγου και για τους δύο καταλύτες. Συγκεκριμένα, για τον Ni/Al η μετατροπή του ελαίου αυξάνεται παίρνοντας τιμές ίσες με 61% και 100% στα 250 και 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>, αντίστοιχα, ενώ για τον Ni/Zr αυξάνεται με την αύξηση του λόγου παίρνοντας τιμές ίσες με 69 και 100%. Επιπλέον, η παραγωγή C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> αυξάνεται δραματικά από 48 και 53% για τους Ni/Al και Ni/Zr, αντίστοιχα, σε 90% με την αναλογία H<sub>2</sub>/ελαίου να αυξάνεται από 250 σε 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>.



**Σχήμα 5.** Επίδραση του λόγου  $H_2$ /έλαιο στην μετατροπή του ελαίου, στην απόδοση σε  $C_{15}$ - $C_{18}$  και στην % συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCO<sub>x</sub> για τους καταλύτες **(α)** Ni/Al και **(β)** Ni/Zr [Συνθήκες αντίδρασης: **(α)** Temperature = 375°C,  $H_2$  pressure = 30 bar, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup> και **(β)** Temperature = 300°C,  $H_2$  pressure = 30 bar, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup>].

### Πειράματα σταθερότητας

Στο Σχ. 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειραμάτων σταθερότητας για χρονικό διάστημα είκοσι (20) ωρών. Παρατηρείται δραστική μείωση στη δραστικότητα του καταλύτη Ni/Al μετά την όγδοη (8) ώρα, με πτώση των τιμών της μετατροπής από 92 στο 49% και από 84 στο 42 mole% όσον αφορά την παραγωγή  $C_{15}$ - $C_{18}$  υδρογονανθράκων. Αντίθετα, ο Ni/Zr φαίνεται να απενεργοποιείται με πιο αργό ρυθμό, καθώς οι τιμές μετατροπής και παραγωγής  $C_{15}$ - $C_{18}$  μειώνονται από 91 σε 62% και από περίπου 83 σε 54 mole%, αντίστοιχα.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

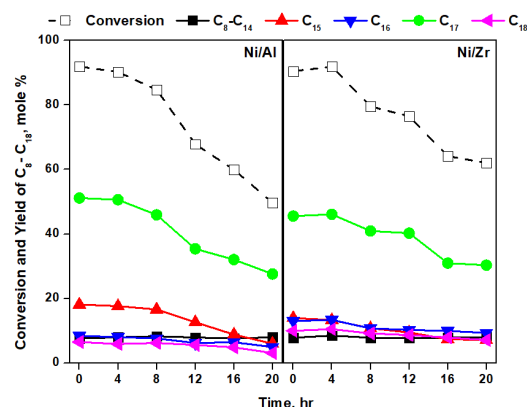
Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων πειραματικών συνθηκών λειτουργίας στην καταλυτική δραστικότητα καταλυτών Ni/Al και Ni/Zr, ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα σταθερότητας στις βέλτιστες συνθήκες. Συγκεκριμένα, για τον Ni/Al οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες βρέθηκαν να είναι οι ακόλουθες:  $T=375$  °C,  $P = 30$  bar, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup>,  $H_2$ /oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>, ενώ για τον Ni/Zr είναι οι εξής:  $T=300$  °C,  $P = 30$  bar, LHSV = 1.2 h<sup>-1</sup>,  $H_2$ /oil ratio = 1000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. Παρατηρήθηκε ότι και οι δύο καταλύτες παρουσίασαν πλήρη μετατροπή του ελαίου και απόδοση σε  $C_{15}$ - $C_{18}$  σχεδόν 90%, με τον Ni/Zr να λειτουργεί αποδοτικότερα σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Τέλος, τα πειράματα σταθερότητας έδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/Zr φαίνεται να απενεργοποιείται με πιο αργό ρυθμό καθώς η μετατροπή και η παραγωγή  $C_{15}$ - $C_{18}$  μειώνονται από 91 σε 62% και από 83 σε 54 mole%, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τον Ni/Al όπου παρουσιάζει δραστική μείωση στη δραστικότητα με τιμές μετατροπής και παραγωγής  $C_{15}$ - $C_{18}$  από 92 σε 49% και από 84 σε 42 mole%, αντίστοιχα.

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ερευνητική εργασία υποστηρίζεται από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) και από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ), στο πλαίσιο της Δράσης «Υποτροφίες ΕΛΙΔΕΚ Υποψηφίων Διδακτόρων» (αρ. Σύμβασης 359).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S.L. Douvartzides, N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, M.A. Goula, *Energies* 12 (2019) 809.
- [2] C. Kordulis, K. Bourikas, M. Gousi, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, *Appl Catal B-Environ* 181 (2016) 156-196.
- [3] M. Ameen, M.T. Azizan, A. Ramli, M. Yasir, *Renew Sust Energ Rev* 80 (2017) 1072-1088.
- [4] Babazadeh, *Renew Sust Energ Rev* 75 (2017) 1089-1100.
- [5] M.A. Goula, N.D. Charisiou, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 13724-13740.
- [6] A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, S. Assabumrungrat, *Chem Eng* 278 (2015) 249-258.
- [7] A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul, S. Assabumrungrat, *Bioresour Technol* 158 (2014) 81-90.
- [8] G. Onyestyák, S. Harnos, Á. Szedegi, D. Kalló, *Fuel* 102 (2012) 282-288



**Σχήμα 6.** Αποτελέσματα πειραμάτων σταθερότητας.