

# CONTRIBUȚII LA HIDROCONVERSIA CATALITICĂ A TRIGLICERIDELOR DIN ULEIURILE VEGETALE

*Conducător doctorat*

**Prof.dr.ing. Ion Bolocan**

*Doctorand*

**Ing. Steliana Cristea**

Teza de doctorat intitulată “Contribuții la hidroconversia catalitică a trigliceridelor din uleiurile vegetale” urmărește hidroconversia trigliceridelor din uleiuri vegetale în alcani din domeniul combustibilului diesel. În acest scop s-au preparat șapte catalizatori monometalici și bimetalici depuși pe suport cristalin sau amorf. Catalizatorii au fost testați în condiții optime de operare pentru a urmări performanțele lor în hidroconversia trigliceridelor.

Teza este structurată în trei capitole. Primul capitol este dedicat studiului literaturii de specialitate în care se abordează problematica biocombustibililor, în special obținerea acestora din surse regenerabile prin hidroconversie catalitică.

Capitolul doi este dedicat studiului experimental. Se prezintă prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor, metodele de analiză a materiei prime și a produselor de reacție lichide, performanțele fiecărui catalizator în procesul de hidroconversie a unui ulei de floarea soarelui.

Capitolul trei prezintă concluziile studiului experimental.

Contribuțiile originale ale doctorandei sunt prezentate în continuarea capitolului trei.

În urma prelucrării rezultatelor experimentale, se pot formula următoarele concluzii:

➤ Catalizatorii bimetalici pe suport de alumină  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sunt activi în hidroconversia trigliceridelor, cel mai activ fiind  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  care are o conversie totală a trigliceridelor pe tot intervalul de variație a parametrilor de reacție. Catalizatorii bimetalici pe suport de cărbune,  $\text{CuRu}/\text{C}$  și  $\text{NiRu}/\text{C}$ , sunt relativ mai puțin activi.

➤ Catalizatorii cei mai activi în reacțiile de hidroxigenare sunt catalizatorii bimetalici pe suport de alumină  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

➤ Catalizatorul cu cea mai mare activitate de izomerizare este  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

➤ Cea mai mare activitate în reacțiile de hidrodecarbonilare/decarboxilare și hidrocracare o au catalizatorii bimetalici pe suport de cărbune  $\text{CuRu}/\text{C}$  și  $\text{NiRu}/\text{C}$  urmați de  $\text{Ru}/\text{C}$ .

- Catalizatorii pe suport de cărbune atât cei bimetalici cât și cel monometalic promovează și multe reacții secundare cum sunt reacțiile de aromatizare, oligomerizare iar reacțiile de îndepărtare a oxigenului sunt incomplete.
- Catalizatorul pe suport zeolitic Ru/ZnHZSM-5+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este activ în hidroconversia trigliceridelor dar promovează aproape exclusiv reacțiile de aromatizare.
- Suportul catalitic este foarte important, el determină activitatea catalitică în unele reacții din lanțul de reacții care se petrec la hidroconversie;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorizează reacțiile de hidrodeoxigenare/deshidratare și reacțiile de izomerizare. Cărbunele favorizează reacțiile de hidrodecarbonilare/decarboxilare și hidrocracare dar și alte reacții secundare cum sunt aromatizarea, ciclizarea, oligomerizarea. Suportul zeolitic mixt ZnHZSM-5+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are activitate mare chiar la temperaturi mai joase și favorizează reacțiile de aromatizare-ciclizare.
- Promotarea catalizatorilor Cu/C și Ni/C cu ruteniu le mărește activitatea în hidroconversia trigliceridelor; crește și activitatea în reacțiile de hidrodecarbonilare/decarboxilare și hidrocracare și scade în reacțiile de izomerizare.

Cuvinte cheie : hidroconversia trigliceridelor, uleiuri vegetale, catalizatori monometalici și bimetalici, aditiv carburant diesel, biocombustibil.

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b>	<b>4</b>
<b>1. STUDIUL LITERATURII DE SPECIALITATE</b>	<b>5</b>
1.1. Biocombustibili. Obținerea biocombustibililor prin procesarea trigliceridelor	5
1.2. Hidroconversia trigliceridelor.	10
1.2.1. Termodinamica hidroconversiei trigliceridelor	11
1.2.2. Mecanismul și cinetica hidroconversiei trigliceridelor	14
1.2.3. Caracteristici fundamentale ale proceselor de hidroconversie	27
1.2.4. Parametrii de operare ai hidroconversiei	29
1.2.5. Procese comerciale curente	43
<b>2. PARTEA EXPERIMENTALĂ</b>	<b>49</b>
2.1. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor	49
2.1.1. Prepararea catalizatorilor	49
2.1.2. Caracterizarea catalizatorilor	52
2.2. Instalația experimentală de testare a catalizatorilor	54
2.3. Analiza materiei prime și a produselor de reacție	57
2.4. Program experimental de testare	59
2.4.1. Catalizatorul NiMo/ $\gamma$ -alumina	60
2.4.1.1. Caracterizarea catalizatorului	60
2.4.1.2. Rezultate experimentale obținute la hidroconversia trigliceridelor pe catalizatorul NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64
2.4.2. Catalizatorul CoMo/ $\gamma$ -alumina	72
2.4.2.1. Caracterizarea catalizatorului	72

2.4.2.2. Rezultate experimentale obținute la hidroconversia trigliceridelor pe catalizatorul CoMo/ $\gamma$ -alumina	76
2.4.3. Catalizatorul CuRu/cărbune	82
2.4.3.1. Caracterizarea catalizatorului	82
2.4.3.2. Rezultate experimentale obținute la hidroconversia trigliceridelor pe catalizatorul CuRu/cărbune	85
2.4.4. Catalizatorul NiRu/cărbune	92
2.4.4.1. Caracterizarea catalizatorului	92
2.4.4.2. Rezultate experimentale obținute la hidroconversia trigliceridelor pe catalizatorul NiRu/cărbune	95
2.4.5 . Catalizatorul Ru/ZnZSM-5+ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102
2.4.5.1. Caracterizarea catalizatorului	102
2.4.5.2. Rezultate experimentale obținute pe catalizatorul Ru/ZnZSM-5+ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> la hidroconversia trigliceridelor	106
2.4.6. Catalizatorul Ru/cărbune	113
2.4.6.1. Caracterizarea catalizatorului	113
2.4.6.2. Rezultate experimentale obținute pe catalizatorul Ru/cărbune la hidroconversia trigliceridelor	117
2.4.7. Catalizatorul Ru/ $\gamma$ -alumina	125
2.4.7.1. Caracterizarea catalizatorului	125
2.4.7.2. Rezultate experimentale obținute la hidroconversia trigliceridelor pe catalizatorul Ru/ $\gamma$ -alumina	127
2.4.8. Teste aplicative de aditivare a motorinei	132
<b>3. CONCLUZII</b>	<b>141</b>
<b>Contribuții originale</b>	<b>146</b>
<b>Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză</b>	<b>147</b>

<b>Direcții viitoare de cercetare</b>	<b>147</b>
Lista de tabele și figuri	148
Bibliografie	155
Anexe	161

# CONTRIBUTIONS TO CATALYTIC HYDROCONVERSION OF TRIGLYCERIDES FROM VEGETABLE OILS

*PhD. Coordinator*

**Prof.PhD.Eng. Ion Bolocan**

*PhD. Student*

**Eng. Steliana Cristea**

This thesis entitled "Contributions to the catalytic hydroconversion of triglycerides from vegetable oils" aims hydroconversion triglyceride from vegetable oils into alkanes from diesel fuel field. For this purpose seven monometallic and bimetallic catalysts supported on crystalline or amorphous were prepared. The catalysts were tested in optimal operating conditions to track their performance in hydroconversion of triglycerides.

The thesis is divided into three chapters. The first chapter is dedicated to literature study and approaches the issue of biofuels, particularly their sources of obtaining by catalytic hydroconversion of renewable sources.

Chapter two is devoted to experimental study and describes the preparation and physico-chemical characterization of the catalysts, methods for the analysis of raw materials and the liquid reaction products, the performance of each catalyst in the hydroconversion of commercial sunflower oil.

The third chapter presents experimental study conclusions.

At the end of Ph.D. thesis the original contributions of the PhD student are presented.

After processing the experimental results, the following conclusions can be drawn:

➤ Bimetallic catalysts on alumina NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are active in the hydroconversion of triglycerides, the most active being CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which has a total conversion of triglycerides throughout the ranges of reaction parameters. Bimetallic catalysts supported on carbon, CuRu/C and NiRu/C, are relatively less active.

➤ The most active catalysts in the reactions of hydrodeoxygenation are bimetallic catalysts on alumina NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

➤ The catalyst with highest isomerization activity is CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

➤ The highest catalytic activity in hydro-decarbonylation/decarboxylation and hydrocracking has bimetallic catalysts supported on coal CuRu/C and NiRu/C followed by Ru/C.

➤ The both the monometallic and bimetallic catalysts supported on carbon promotes many side reactions such as aromatization reactions, oligomerization reactions and the removal of oxygen is complete.

➤ The zeolite supported catalyst Ru/ZnHZSM-5+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is active in hydroconversion of triglycerides but almost exclusively promotes the aromatisation reactions.

➤ The catalytic support is very important; it determines the catalytic activity in some chain reactions that occur in hydroconversion reactions;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favors reactions of hydrodeoxygenation / dehydration and isomerization reactions. Coal favors reactions of hydro-decarbonylation/decarboxylation and hydrocracking and other secondary reaction such as aromatisation, cyclization, oligomerization. The mixed zeolite support ZnHZSM-5- $\gamma$ +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has high activity even at lower temperatures and favors the aromatization-cyclization reactions.

➤ The impregnation of Cu/C and Ni/C catalyst with ruthenium increases their activity in hydroconversion of triglycerides; increase activity in reactions of hydro-decarbonylation/decarboxylation and hydrocracking and decrease the isomerization reactions.

Keywords: hydroconversion of triglycerides, vegetable oils, monometallic and bimetallic catalysts, diesel fuel additive, biofuel.

## CONTENT

<b>INTRODUCTION</b>	<b>4</b>
<b>1. LITERATURE REVIEW</b>	<b>5</b>
1.1. Biofuels. Obtaining of biofuels by processing of triglycerides	5
1.2. Hydroconversion of triglycerides.	10
1.2.1. Thermodynamics of triglycerides hydroconversion.	11
1.2.2. The mechanism and kinetics of triglycerides hydroconversion	14
1.2.3. Fundamental characteristics of the hydroconversion process	27
1.2.4. Operating parameters of the hydroconversion	29
1.2.5. Current commercial processes	43
<b>2. EXPERIMENTAL PART</b>	<b>49</b>
2.1. Preparation and characterization of catalysts	49
2.1.1. Catalysts preparation	49
2.1.2. Catalysts characterization	52
2.2. Experimental plant for catalysts testing	54
2.3. Analysis of raw materials and reaction products	57
2.4. Experimental test program	59
2.4.1. NiMo/ $\gamma$ -alumina catalyst	60
2.4.1.1. Catalyst characterization	60
2.4.1.2. Experimental results of NiMo/ $\gamma$ -alumina catalyst in the triglyceride hydroconversion	64
2.4.2. CoMo/ $\gamma$ -alumina catalyst	72



2.4.2.1. Catalyst characterization	72
2.4.2.2. Experimental results of CoMo/ $\gamma$ -alumina catalyst in the triglyceride hydroconversion	76
2.4.3. CuRu/coal catalyst	82
2.4.3.1. Catalyst characterization	82
2.4.3.2. Experimental results of CuRu/coal catalyst in the triglyceride hydroconversion	85
2.4.4. NiRu/coal catalyst	92
2.4.4.1. Catalyst characterization	92
2.4.4.2. Experimental results of NiRu/coal catalyst in the triglyceride hydroconversion	95
2.4.5. Ru/ZnZSM-5+ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	102
2.4.5.1. Catalyst characterization	102
2.4.5.2. Experimental results of Ru/ZnZSM-5+ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst in the triglyceride hydroconversion	106
2.4.6. Ru/coal catalyst	113
2.4.6.1. Catalyst characterization	113
2.4.6.2. Experimental results of Ru/coal catalyst in the triglyceride hydroconversion	117
2.4.7. Ru/ $\gamma$ -alumina catalyst	125
2.4.7.1. Catalyst characterization	125
2.4.7.2. Experimental results of Ru/ $\gamma$ -alumina catalyst in the triglyceride hydroconversion	127
2.4.8. Applied tests as diesel fuel additive	132
<b>3. CONCLUSIONS</b>	<b>141</b>
<b>Original contribution</b>	<b>146</b>

<b>Published papers with results presented in the thesis</b>	<b>147</b>
<b>Future research directions</b>	<b>147</b>
<b>List of tables and figures</b>	<b>148</b>
Bibliography	155
Annexes	161