MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE

UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA UNOR BIOCOMBUSTIBILI FOLOSIȚI ÎN REFORMULAREA MOTORINEI DIESEL

STUDIES ON OBTAINING BIOFUELS USED IN PETROLEUM DIESEL BLENDS

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific,

Prof.Univ. Dr. Ing. Paul Roșca

Doctorand,

Ing. Dan Ion

STUDIES ON OBTAINING BIOFUELS USED IN PETROLEUM DIESEL BLENDS

The scope of the study is to find new biorenewable raw materials used in biofuels preparation for diesel petroleum blends.

In order to achieve the proposed scope, 3 objectives were targeted:

Objective I: Study of triglycerides transesterification process with a mixture of methyl alcohol and ethyl alcohol, in base catalysis, with the formation of biodiesel consisting in a mixture of fatty acids methyl and ethyl esters.

Objective II: The study of hydroprocessing of the sunflower fatty acids residual fraction, in the presence of transitional metals based catalysts, supported on γ -Al₂O₃, in order to obtain green fuel:

2.1. Synthesis of bimetallic catalytic systems, supported on γ -Al₂O₃

2.2. Characterization of synthesized catalysts

2.3. Study of catalyst performance in the hydroconversion process of triglycerides, to hydrocarbons.

2.4. Study of the influence of the operating parameters: temperature, pressure and hourly space liquid velocity on catalysts performances.

Objective III. The influence of biodiesel and green fuel on petrodiesel properties.

The thesis has two main parts: I. The literature review and II. The original contributions, and comprises 7 chapters. The first chapter presents the four biofuels generations, with biomass resources and the technologies used. The second chapter describes the triglyceride hydroconversion process, with the presentation of the reaction mechanisms, the catalysts used in the hydroconversion processes and the parameters that influence the process. Chapter three presents the experiments regarding the synthesis of methyl and ethyl esters of fatty acids, by transesterification of triglycerides from sunflower oil with methyl and ethyl alcohol. Chapter four describes the methods and steps for the synthesis and characterization of three triglyceride hydroprocessing catalysts. Chapter five presents the performance tests of the catalysts, in the hydroconversion process of the results of diesel with biodiesel and green fuel blends. The last chapter presents the general conclusions of the paper.

Regarding the performance of the catalysts in the hydroconversion process of the sunflower fatty acids residual fraction, it was observed that the catalysts 10% Mo5% Cu/ γ -Al₂O₃, 10% Mo5% Ni/ γ -Al₂O₃ and 10% Mo4% Ni1% Cu / γ -Al₂O₃, have a very good catalytic activity in the hydroconversion process of the residual fatty acid fraction. Thus under the tested experimental conditions (temperatures between 300 - 340 ° C, pressures between 50 - 70 bar and volume speeds of 0.2 h-1 - 0.4 h-1), the conversions of the raw material were higher than 95%.

The results obtained in the formulation of petroleum diesel with biodiesel or green fuel show that most of the properties evaluated for the mixtures of biodiesel or green fuel with diesel, comply with the norms imposed by the European standards.

Cuprins

INTRODUCERE
I. CERCETAREA LITERATURII DE SPECIALITATE
1. Biocombustibili-energii alternative
2. Hidroconversia trigliceridelor din materii prime oleaginoase9
2.1. Procese de conversie a trigliceridelor9
2.2. Mecanismul reacțiilor de hidroconversie. Compuși model15
2.3. Catalizatori utilizați în procesul de hidroconversie a trigliceridelor21
2.4. Parametrii care influențează procesul de hidroconversie a trigliceridelor
2.4.1.Temperatura
2.4.2. Presiunea
2.4.3. Viteza volumară
2.4.4. Raportul de hidrogen/materie primă
2.4.5. Solventul de reacție
2.5. Procese comerciale de obținere a combustibililor verzi40
Concluzii42
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE/PARTEA EXPERIMENTALĂ44
3. Obținerea biodieselului pe baza de amestec de metanol-etanol45
4. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor de hidroprocesare a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui
4.1. Prepararea catalizatorilor
4.2. Caracterizarea catalizatorilor
4.2.1. Determinarea caracteristicilor texturale
4.2.2. Determinarea acidității catalizatorilor61
5. Hidroprocesarea fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui
5.1. Descrierea instalației experimentale de hidroprocesare a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui
5.2. Materia primă și programul experimental69
5.3. Analiza materiilor prime și a produselor rezultate70
5.3. Performanțele catalizatorilor în procesul de hidroconversie fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui
5.3.1. Performanța catalizatorului 10%Mo5%Cu/γ-Al ₂ O ₃ 72

	5.3.2. Performanța catalizatorului 10%Mo5%Ni/γ-Al ₂ O ₃	79
	5.3.3. Performanța catalizatorului 10%Mo4%Cu1%Ni/γ-Al ₂ O ₃	87
	5.4. Analiza comparativă a performanțelor catalizatorilor, în procesul de hic fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui	lroprocesare a 94
6.	Obținerea și proprietățile unor amestecuri biocombustibil-motorină	101
7.	Concluzii	109
Li	sta de figuri	112
Li	stă tabele	117
Bi	ibliografie	118

INTRODUCERE

În industria agro-alimentară, la obținerea uleiurilor vegetale, rezultă întotdeauna o cantitate importantă de deșeuri oleaginose. Valorificarea cât mai rațională și integrală a deșeurilor oleaginoase, poate contribui atât la reducerea prețului de cost a produselor finite, cât și la rezolvarea unor probleme legate de mediul înconjurător sau dezvoltarea de produse cu valoare adăugată, cum ar fi obținerea de combustibil sintetic lichid, prin procesul de hidroconversie.

Scopul principalul al lucrării îl reprezintă diversificarea materiilor prime bioregenerabile folosite la prepararea biocombustibililor utilizați la aditivarea motorinei diesel.

În vederea atingerii scopului propus, au fost formulate 3 obiective:

Obiectivul I: Studiul procesului de transesterificare a trigliceridelor cu amestec de alcool metilic și alcool etilic, în cataliză bazică, cu formarea unui biodiesel de tip amestec de esteri metilici si etilici ai acizilor grași.

Obiectivul II: Studiul hidroprocesării fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, în prezență de catalizatori pe bază de metale tranziționale, depuse pe suport de γ -Al₂O₃, in vederea obținerii unui combustibil verde:

- 1.1. Formularea unor sisteme catalitice bimetalice, depuse pe suport de γ -Al₂O₃
- 1.2. Caracterizarea catalizatorilor sintetizați
- 1.3. Studiul performanței catalizatorilor în procesul de hidroconversie a trigliceridelor la hidrocarburi.
- 1.4. Studiul influenței parametrilor de operare: temperatura, presiunea și viteza volumară asupra performanțelor catalizatorilor obținuți.

Obiectivul III. Influența adaosului de biodiesel și combustibil verde, obținute in cadrul studiului, asupra proprietăților unei motorine.

Teza este structurată în 2 părți principale: I. Cercetarea literaturii de specialitate și II.Contribuțiile originale, și cuprinde 7 capitole.

În primul capitol se prezintă cele patru generații de biocarburanți cu resursele de biomasă și tehnologiile utilizate.

Capitolul al doilea descrie procesul de hidroconversie al trigliceridelor, cu prezentarea mecanismelor de reacție, a catalizatorilor utilizați în procesele de hidroconversie și parametrii care influențează procesul.

Începând cu capitolul trei, sunt prezentate datele experimentale obținute. *Capitolul trei* prezintă experimentările privind sinteza esterilor metilici și etilici ai acizilor grași, prin transesterificarea trigliceridelor din uleiul de floarea soarelui cu alcool metilic și etilic.

În capitolul patru sunt descrise metodele și etapele de sinteză și caracterizare a trei catalizatori de hidroprocesare a trigliceridelor.

Capitolul cinci prezintă testele de performanță ale catalizatorilor sintetizați și caracterizați, în procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui.

În capitol șase sunt rezultatele testelor aplicative de aditivare a motorinei cu biodiesel și cu combustibil verde.

Ultimul capitol prezintă concluziile generale ale lucrării.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE/PARTEA EXPERIMENTALĂ

3. Obținerea biodieselului pe baza de amestec de metanol-etanol

Pentru o evaluare reală a influenței adaosului celor doi biocomponenti (biodiesel pe bază de amestec de metanol-etanol și combustibil verde obținut prin hidroprocesarea fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui) asupra caracteristicilor motorinei, la realizarea studiului de transesterificare s-a utilizat uleiul de floarea soarelui având în vedere că studiul de hidroprocesare a fost realizat pe o fracție reziduală de acizi grași provenită de la rafinarea uleiului de floarea soarelui. În prezenta lucrare, s-au efectuat studii privind obținerea biodieselului din ulei de floarea soarelui, la diferite raporturi dintre etanol si metanol, urmărind compoziția amestecului de esteri metlici/etilici obținuți, precum și cantitatea de glicerol separată în urma reacției. S-au folosit următoarele concentrații masice de etanol în metanol: 0% etanol, 15% etanol, 20% etanol și 30% etanol. Principalii compuși identificați în urma reacției, sunt palmitatul de metil, linoleatul de metil, elaidatul de metil, stearatul de metil și docosanoatul de metil. În cazul utilizării unui amestec de etanol-metanol, esterii etilici identificați au fost stearatul de etil și oleatul de etil.

Randamentele în esterii formați, cu diferite concentrații de etanol în metanol utilizate pentru transesterificare, sunt centralizate în Tabelul nr. 4. Se observă că au fost identificati esteri cu etanol ai acizilor oleic și stearic, randamentele în oleat de etil și stearat de etil, cresc cu creșterea concentrației de etanol din amestecul de alcool, de la 4,86% (la o concentrație de etanol de 15%), la 11,66%, la 30% etanol. În același timp, scade randamentul în stearat de

metil de la 5,35% (0% etanol) la 0,15% (30% etanol), iar oleatul de metil nu a fost identificat în produsul de reacție.

Produs de reacție/					
Concentrație etanol	0%	15%	20%	25%	30%
Palmitat de metil	10,29	9,52	8,89	8,78	8,74
Linoleat de metil	53,18	50,26	49,21	50,56	49,94
Elaidat de metil	29,56	29,41	29,20	29,03	29,64
Stearat de metil	5,35	4,15	2,85	1,46	0,15
Stearat de etil	0,00	1,02	2,65	4,05	5,12
Oleat de etil	0,00	3,84	5,29	5,55	6,54
Oleat de etil + stearat de etil	0,00	4,86	7,94	9,60	11,66
Docosanoat de metil	1,60	1,46	1,36	0,58	0,00

Tabel 1. Randamentele în esteri, obținute la transesterificarea uleiului de floarea soarelui

Prepararea și caracterizarea catalizatorilor de hidroprocesare a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui

4.1. Prepararea catalizatorilor

S-au preparat 3 catalizatori pe suport de γ-Al₂O₃, prin impregnare, prin metoda umplerii porilor, una dintre cele mai răspândite metode de preparare a catalizatorilor pe cale umedă, datorită posibilității unui grad înalt de dispersie a fazei active

- 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃
- 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃
- 10%Mo4Ni%1Cu/γ-Al₂O₃

4.2. Caracterizarea catalizatorilor

Pentru a înțelege performanța catalitică în procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, catalizatorii CoMo/γ-Al₂O₃, CoNi/γ-Al₂O₃ și CoMoNi/γ-Al₂O₃ au fost caracterizați din punct de vedere structural și al proprietăților chimice, prin: *determinarea caracteristicilor texturale*: suprafața specifică-BET, diametrul mediu al porilor și volumul de pori și prin *determinarea distribuției tăriei acide*: identificarea concentrației de centri acizi (tari, de tărie medie și slab acizi) și a concentrației acide totale. Izotermele de adsorbție a catalizatorilor sunt de tip IV și prezintă buclă de histerezis de tip E, caracteristică solidelor mezoporoase cu pori de tip călimară.



Figura 1. Izoterma de adsorbţie/desorbţie a azotului pentru catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃

Cea mai mare suprafață specifică o are catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃, 124,011de m²/g, urmată de suprafața specifică a catalizatorului 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃ 118,02 m²/g, iar cea mai mică suprafață specifică o are 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, 103,02 m²/g.



Figura 2. Analiza comparativă a suprafeței specifice a catalizatorilor de hidroconversie

Volumul total de pori al catalizatorilor, are valori relativ apropiate, acesta scade în ordinea: $10\%Mo5\%Cu/\gamma$ -Al₂O₃(0,312 cm³/g) > $10\%Mo5\%Ni1\%Cu/\gamma$ -Al₂O₃ (0,282 cm³/g) > $10\%Mo5\%Ni/\gamma$ -Al₂O₃ (0,287 cm³/g). Depunerea fazelor active pe suport a redus volumul porilor cu mai mult de 50%, suportul având un volum total de pori de 0,631 cm³/g. De asemenea se poate observa că depunerea fazelor active pe suport a redus volumul porilor cu mai mult de 50%, suportul având un volum total de pori de 0,631 cm³/g).



Figura 3. Analiza comparativă a volumului total de pori al catalizatorilor de hidroconversie preparați

Catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃ prezintă cel mai mare diametru mediu al porilor (9,573 nm), iar ceilalți doi catalizatori au un diametru mediu al porilor de 5,851 nm la catalizatorul 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃, respectiv 4,314 nm la catalizatorul 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃.



Figura 4. Analiza comparativă a diamentrului de pori al catalizatorilor de hidroconversie preparați

Toți catalizatorii preparați conțin preponderent centrii cu o tărie acidă scăzuta, a căror concentrație scade în ordinea: $MoNi/\gamma-Al_2O_3 > MoNiCu/\gamma-Al_2O_3 > MoCu/\gamma-Al_2O_3$. Catalizatorul cu cea mai mare concentrație totală a centrilor acizi este $MoNi/\gamma-Al_2O_3$, iar cel cu cea mai mică concentrație, este $MoNiCu/\gamma-Al_2O_3$. În cazul catalizatorului 10% Mo5% Cu/ γ -Al_2O_3, concentrația centrilor puternic acizi, este 0,226 meq/g, concentrația centrilor de tărie medie este de 0,174 meq/g iar cea a centrilor slab acizi este de 0,438 meq/g.

Aciditatea totală a catalizatorului 10% Mo5% Ni/γ-Al₂O₃ este de 1,192 meq/g, din care 0,714 meq/g reprezintă concentrația centrilor slab acizi. Concentrația centrillor acizi de tărie medie este de 0,438 meq/g, iar concentrația centrilor puternic acizi este foarte mică, de doar 0,041 meq/g catalizator. Din analiza distribuției tăriei acide, se poate spune că și acest catalizator prezintă o aciditate slabă, pierderea de masă a dietilaminei în intervalul 160-300°C fiind de 5,22%.

Introducerea cuprului, în catalizatorul de 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃, a dus la o scădere a concentrației totale a centrilor acizi până la 0,737 meq/g, față de 1,192 meq/g cât era tăria acidă a catalizatorului 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃. Catalizatorul conține predominant centrii slab acizi, cu o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,442 meq/g. Concentrația centrilor de aciditate medie este de 0,282 meq/g, iar cea a centrilor puternic acizi de doar 0,014 meq/g.

În Figura 43, este reprezentată grafic analiza comparativă a concentrațiilor centrilor acizi (slabii, medii și tari) a suportului și a catalizatorilor sintetizați. Se observă ca toți catalizatorii prezintă preponderent centrii slab acizi, iar concentrația acestora scade în ordinea: $MoNi/\gamma-Al_2O_3 > MoNiCu/\gamma-Al_2O_3 > MoCu/\gamma-Al_2O_3$. Catalizatorul cu cea mai mare concentrație totală a centrilor acizi este $MoNi/\gamma-Al_2O_3$, iar cel cu cea mai mică concentrație, este $MoNiCu/\gamma-Al_2O_3$.



Figura 5. Analiza comparativă a distribuției centrilor acizi și a acidității totale a catalizatorilor

5. Hidroprocesarea fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui

5.2. Materia primă și programul experimental

Pentru studiul procesului de hidroconverie, s-a folosit ca materie primă, un subprodus oleaginos rezultat din scindarea soap-stockului în rafinarea uleiului de floarea soarelui – fracția

reziduală de acizi grași de floarea soarelui, de proveniență SC Cargill Oils SA Pentru studiului hidroconversiei subprodusului oleaginos, s-a folosit o soluție de 5% fracție reziduală de acizi grași de floarea soarelui în hexan.

5.3. Performanțele catalizatorilor în procesul de hidroconversie fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui

Pentru evaluarea performanțelor catalizatorilor în procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, s-a urmărit conversia fracției reziduale de acizi grași și randamentele în produse de reacție din faza lichidă, pentru diferite condiții experimentale. Temperatura a avut valori de 300°C, 320°C și 340°C, presiunea de 30 bar, 40 bar și 50 bar și viteza volumară de 0,2 h⁻¹,0,3 h⁻¹ și 0,4 h⁻¹. Raportul molar H₂/materie primă, a fost menținut constant la o valoare de 10/1. Deoarece reziduurile oleaginoase utilizate ca materie primă conțin în principal acizii grași: acid palmitic (C16:0), acid stearic (C18:0), acid oleic (C18:1) și acid linoleic (C18:2), produsele principale de interes sunt hidrocarburile liniare: pentadecan (n-C15), hexadecan (n-C16), heptadecan (n-C17) și octadecan (n-C18). S-au urmărit astfel randamentele în hidrocarburi liniare C16+C18, C15+C17, hidrocarburi liniare <<15 si randamentele în alte produse. Pentru a evalua mecanismul predominant de reacție al procesului, s-a urmărit de asemenea și raportul molar dintre hidrocarburile n-C18/n-C17 și n-C16/n-C15.

5.3.1. Performanța catalizatorului 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃

Catalizatorul MoCu/ γ -Al₂O₃, are o concentrație de metale active de 10% Mo și 5% Cu. Catalizatorul prezintă o aciditate slabă, cu o concentrație a centrilor slab acizi de 0,438 meq/g și o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,174 meq/g. Din analiza produselor de reacție, s-au identificat în principal hidrocarburile liniare C15, C16, C17 și C18 și hidrocarburi cu catenă mai scurtă <C15. Nu au fost identificate produse oxigenate (alcooli sau esteri), alchene sau iso-alcani. În categoria alte produse s-au considerat hidrocarburile cu atomi de C >18, care s-au identificat cu procente mici.

5.3.1.1. Influența temperaturii

În Figura 47 este prezentată variația conversiei materiei prime, cu temperatura, pe intervalul 300°C-340°C. Se observă că pe tot acest interval conversia materiei prime este >90% și crește cu creșterea temperaturii, până la 95,6% la 340°C, presiune de 50 bar și viteză volumară de 0,2 h⁻¹.



Figura 6. Variația conversiei materiei prime cu temperatura, pe catalizatorul 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃, la presiune de 50 bar și LHSV 0,2 h⁻¹

Randamentele în produsele de reacție, pentru catalizatorul 10% Mo5% Cu/ γ -Al₂O₃, la temperaturi cuprinse între 300°C-340°C și presiune și viteză volumară constantă, de 50 bar respectiv, 0,2 h⁻¹, este redată în Figura 48. Randamentul în hidrocarburile liniare n-C18 + n-C16, formate pe mecanismul de reacție de hidrodeoxigenare, este de 74,14% la 300°C și scade cu creșterea temperaturii, ajungând la 73,94%, la o temperatură de 340°C. Și randamentul în hidrocarburi n-C17 +n-C15, formate prin decarboxilare/decarbonilare, scade cu creșterea temperaturii, de la 19,11% la 12,45%, odată cu creșterea randamentului în hidrocarburi liniare cu numărul de atomi de carbon < 15 (< n-C15). Creșterea randamentului în hidrocarburi < C15, la temperaturi mai mari de 320°C, indică faptul că pe catalizatorul 10% Mo5% Cu/ γ -Al₂O₃, la presiunea de 50 bar și viteza volumară de 0,2 h⁻¹, încep reacțiile de hidrocracare a acizilor grași, cu fragmentarea catenelor acestora.



Figura 7. Influența temperaturii asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃; p=50 bar, LHSV=0,2 h⁻¹.



Figura 8. Influența temperaturii asupra rapoartelor molare nC_{18}/nC_{17} și nC_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul $10\%Mo5\%Cu/\gamma$ -Al₂O₃; p=50 bar, LHSV=0,2 h⁻¹.

Din rezultatele obținute (Figura 49) se observă că raportul n-C18/n-C17, este mai mare decât 1, pe tot domeniul de temperatură studiat, indicând astfel că pentru acizii carboxilici C18, hidrodeoxigenarea este mai probabilă decât decarboxilarea/decarbonilarea.

5.3.1.2. Influența presiunii

Pe catalizatorul 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃, mărirea presiunii de la 50 bar la 70 bar, cu menținerea constantă a celorlalți parametrii (340°C și 0,2 h⁻¹), influențează nesemnificativ conversia materiei prime. Se observă din Figura 50, o creștere nesemnificativă a conversiei de la 95,6% la 50 bar, până la doar 95,8% la 70 bar.



Figura 9. Variația conversiei materiei prime cu presiunea, pe catalizatorul 10% Mo5% Cu/ γ -Al₂O₃, la 340°C și LHSV 0,2 h⁻¹

În figura 51, este redată influența presiunii asupra randamentului în produse de reacție la temperatura de 340° C și viteză volumară de $0,2h^{-1}$. Randamentul în hidrocarburile liniare n-C18 + n-C16 scade de la 73,94% la 50 bar, la 65,2% la 70 bar. În schimb randamentul în hidrocarburile liniare n-C18 + n-C16, a crescut de la 12,45% la 18,4%. O presiune mai mare

defavorizează reacțiile de cracare, randamentul în hidrocarburi linare cu catenă mai scurtă de 15 atomi de C, a scăzut de la 8%, la 3% cu creșterea presiunii de la 50 bar la 70 bar. Creșterea randamentului în alte produse (C>18), indică faptul că la o presiune mai mare de 50 bar, sunt favorizate reacțiile de oligomerizare, probabil datorită îmbunătățirii accesului la centrii acizi tari ai catalizatorului.



Figura 10. Influența presiunii asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul $10\%Mo5\%Cu/\gamma$ -Al₂O₃; T=340°C, LHSV=0,2 h⁻¹.

Raportul molar al hidrocarburilor n-C16/n-C15 a crescut cu creșterea presiunii de la 50 bar la 60 bar, după care a început să scadă, ceea ce ne arată că la presiuni mai mari de 60 bar, reacțiile de decarboxilare/decarbonilare, încep să se intensifice. Pentru acizii carboxilici C18, raportul n-C18/n-C17 scade ușor liniar pe tot domeniul de presiune (Figura 52).



Figura 11. Influența presiunii, asupra rapoartelor molare nC_{18}/nC_{17} și nC_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul 10% Mo5% Cu/ γ -Al₂O₃; T=340°C, LHSV=0,2 h⁻¹.

5.3.1.3. Influența vitezei volumare

În Figura 53 se observă că transformarea fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, scade cu creșterea vitezei volumare. La valori ale LHSV de 0,2 h⁻¹ conversia fracției reziduale de acizi grași este de 95,9% și scade la 93,2% la LHSV de 0,4 h⁻¹. Scăderea conversiei cu creșterea vitezei volumare are loc deoarece timpul de contact între catalizator și materia primă este mai mic.



Figura 12. Variația conversiei materiei prime cu viteza volumară, pe catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃, la 340°C și presiune de 70 bar.

Randamentul în hidrocarburile liniare de interes, n-C₁₆+n-C₁₈ crește aproape liniar, de la 65,2% la 74,49% cu creșterea vitezei volumare de la 0,2 la 0,4 h⁻¹, în condiții constante de temperatură (340°C) și presiune (70 bar), în timp ce randamentul în hidrocarburi n-C₁₇+n-C₁₅, scade de la 18,4% la 10,69% (Figura 54). Randamentele în hidrocarburi < n-C15 și în alte produse (n> C18), scad ușor la creșterea vitezei volumare, astfel un timp de contact mai mic al reactanților pe catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃ favorizează reacțiile de hidrodeoxigenare față de decarboxilare/decarbonilare și hidrocracare. Acest lucru este confirmat și de rapoartele molare n-C16/n-C15 și n-C18/n-C17, care la o viteză volumară de 0,4 h⁻¹, sunt mai mari decât la viteza volumară 0,2 h⁻¹, după cum se poate observa în Figura 55.



Figura 13. Influența vitezei volumareasupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃; T=340°C, p=70 bar.



Figura 14. Influența vitezei volumare asupra rapoartelor molare nC_{18}/nC_{17} și nC_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul 10% Mo5% Cu/ γ -Al₂O₃; T=340°C, p=70 bar.

5.3.2. Performanța catalizatorului 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃

Catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃ prezintă o aciditate totală, de 1,192 miliechivalenți /g, din care 0,714 miliechivalenți /g reprezintă concentrația centrilor slab acizi. Din analiza produselor de reacție, s-au identificat în principal hidrocarburile liniare C15, C16, C17 și C18 și hidrocarburi cu catenă mai scurtă (<C15). Nu au fost identificate produse oxigenate (alcooli sau esteri) sau alchene.

5.3.2.1. Influența temperaturii

Figura 57, prezintă performanța catalizatorului 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃, pe domeniul de temperatură 300°C-340°C, la presiune și viteză volumară constantă (50 bar și 0,2 h⁻¹). Se observă că activitatea catalitică este foarte mare, conversia materiei prime fiind aproape totală. La creșterea temperaturii de la 300°C la 340 °C, conversia crește de la 96,8% și atinge 99,4%.



Figura 15. Variația conversiei materiei prime cu temperatura, pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, la presiune de 50 bar și LHSV 0,2 h⁻¹

Când temperatura crește de la 300°C la 320°C, randamentul în hidrocarburi liniare C16+C18 crește de la 50% la 52%, însă la temperaturi mai mari de 320°C, randamentul în hidrocarburi liniare C16+C18 a început să scadă. În schimb, randamentul în în hidrocarburi liniare C15+C17 și randamentul în hidrocarburi cu număr de atomi de carbon <C15, crește cu creșterea temperaturii pe tot intevalul de temperatură studiat, ceea ce indică faptul că, pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, la temperaturi mai mari de 320°C, încep reacțiile de cracare (Figura 58).



Figura 16. Influența temperaturii asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul $10\%Mo5\%Ni/\gamma$ -Al₂O₃; p=50 bar, LHSV=0,2 h⁻¹.

Deoxigenarea fracției reziduale de acizi grași din uleiul de floarea soarelui, poate avea loc prin două mecanisme de reacție: hidrodeoxigenare și decarboxilare/decarbonilare. Pentru a determina cum influențează temperatura mecanismul de reacție principal, s-a evaluat variația rapoartelor n-C18/n-C17 și n-C16/n-C15, rezultatele fiind prezentate în Figura 59. Se observă că valoarea raportului n-C18/n-C17 este mai mare decât 1, în intervalul de temperatură 300°C-340°C, semnificând faptul că procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași C18, are loc după un mecanism de hidrodeoxigenare. În cazul acizilor grași C16, raportul C16/C15 este mai mare decât 1, doar la temperaturi mai mici de 320°C. Peste 320 °C, raportul scade sub 1, procesul decurgând preponderent pe mecanismul de decarboxilare/decarbonilare.



Figura 17. Influența temperaturii asupra rapoartelor molare nC_{18}/nC_{17} și nC_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃; p=50 bar, LHSV=0,2 h⁻¹.

5.3.2.2. Influența presiunii

Influența presiunii, între 50 bar și 70 bar, asupra performanței catalizatorului $10\%Mo5\%Ni/\gamma$ -Al₂O₃, în procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași din ulei de floarea soarelui, este prezentată grafic în Figurile 60-61. La 340°C și o viteză volumară de 0,2 h⁻¹, pe intervalul de presiune studiat, conversia este aproape totală, fiind mai mare de 99%. Astfel o creștere a presiunii de la 50 bar la 70 bar, a determinat o crestere nesemnificativa a conversiei (cu 0,5%), ea fiind deja aproape totală la 50 bar (Figura 56).



Figura 18. Variația conversiei materiei prime cu presiunea, pe catalizatorul 10% Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, la 340°C și LHSV 0,2 h⁻¹

Creșterea presiunii a favorizat în mod important creșterea randamentelor în produsele C16+C18. La 50 bar, 340°C și LHSV de 0,2 h⁻¹, randamentul în C16+C18 este de 35% și a crescut la aproape 90%, în aceleași condiții de temperatură și viteză volumară. Randamentul în produsele C15+C17 a scăzut în schimb, cu aproximativ 25%, respectiv de la 35% la 10% la cresterea presiunii de la 50 la 70 bar (Figura 61). Scăderea randamentelor în hidrocarburi C15+C17 și hidrocarburi <C15, se datorează fenomenului de inhibare a reacțiilor de cracare și de decarboxilare/decarbonilare, la creșterea presiunii. Confirmarea inhibării reacțiilor de decarboxilare/decarbonilare se poate observa și din Figura 62, unde este prezentată influența presiunii aspura rapoartelor molare nC₁₈/nC₁₇ și respectiv nC₁₆/nC₁₅. În cazul raportului nC18/nC17 are o valoare apropiată de 1, la 70 bar raportul nC18/nC17 ajunge la 10, iar raportul nC16/nC15, a crescut de la 1 la 14. Se poate afirma astfel, că la hidroconversia fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, cresterea presiunii favorizează reacția de hidrodeoxigenare.



Figura 19. Influența presiunii asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃; T=340°C, LHSV=0,2 h⁻¹.



Figura 20. Influența presiunii, asupra rapoartelor molaren C_{18}/nC_{17} și nC_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃; T=340°C, LHSV=0,2 h⁻¹.

5.3.2.2. Influența vitezei volumare

În Figura 63 este prezentată variația conversiei fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui cu viteza volumară, la 340°C și o presiune de 70 bar. După cum era de așteptat, la viteze volumare mai mari, deci la timpi de staționare în reactor și implicit timpi de contact între materie primă și catalizator mai mici, conversia materiei prime scade. La o valoare a LHSV de 0,2 h⁻¹, conversia este aproape totală (99,9%) și ajunge la 97,4% la o viteză volumară de 0,4h⁻¹.



Figura 21. Variația conversiei materiei prime cu viteza volumară, pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃, la 340°C și presiune de 70 bar.

Variația randamentelor în produse de reacție cu viteza volumară este prezentată în Figura 64. Randamentul în alte produse și în hidrocarburi C<15 variază puțin, în timp ce randamentul în hidrocarburi $C_{16}+C_{18}$ crește cu aproximativ 2% cu creșterea vitezei volumare pe domeniul studiat.



Figura 22. Influența vitezei volumare asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃; T=340°C, p=70 bar

La temperatura de 340°C, presiunea de 50 bar și viteze volumare între 0,2 h⁻¹ - 0,4 h⁻¹, rapoartele nC₁₈/nC₁₇ și nC₁₆/nC₁₅ au valori mai mari decât 1, procesul de hidroconversie al fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui decurgând preponderent prin hidrodeoxigenare. Raportul nC₁₈/nC₁₇ a crescut de la 8 la 13, cu creșterea vitezei volumare de la 0,2 h⁻¹ la 0,4 h⁻¹, iar raportul nC₁₆/nC₁₅ a crescut de la 13 la 21, ceea ce indică faptul că pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, în condițiile de reacție studiate, respectiv temperatura 340°C și presiunea de 50 bar, o viteză volumară mai mare, favorizează reacțiile de hidrodeoxigenare, în detrimentul celor de decarbonilare/decarboxilare (Figura 65).



Figura 23. Influența vitezei volumare asupra *rapoartelor molare* nC₁₈/nC₁₇ și nC₁₆/nC₁₅ pentru catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃; T=340°C, p=70 bar.

5.3.3. Performanța catalizatorului 10%Mo4%Cu1%Ni/γ-Al₂O₃

Catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃ are o suprafață specifică BET de 124,011 m² /g și un volum al porilor de 0,282 cm³/g. Catalizatorul are o tărie slab acidă, cu o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,442 meq/g. Principalele produse de reacție identificate, sunt hidrocarburi liniare, cu atomi de carbon < C15 (C13, C14), hidrocarburi C15-C18 și alte produse, unde au fost încadrate hidrocarburile cu atomi de C>18.

5.3.3.1. Influența temperaturii

Influența temperaturii de reacție asupra hidrotratării fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui pe catalizatorul 10%Mo4%Cu1%Ni/ γ -Al₂O₃, arată că temperatura influențează conversia fracției reziduale de acizi grași precum și randamentele în produsele de reacție (Figura 67 și Figura 68). La 300°C conversia fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui este de 96,1% și crește până la 99,2% la 340°C , presiune de 50 bar și LHSV de 0,2 h⁻¹.



Figura 24. Variația conversiei materiei prime cu temperatura, pe catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃, la presiune de 50 bar și LHSV 0,2 h⁻¹

Temperatura de reacție are o influență puternică asupra randamentului în hidrocarburile C16+C18. Acest lucru este evidentiat în Figura 68, care arată o dependență a randamentelor produselor de reacție de temperatura de reacție. Pe măsură ce temperatura de reacție crește de la 300°C la 340°C, randamentul în hidrocarburi C16+C18 crește de la 61,9% la 78%, iar randamentul în hidrocarburi C15+C17 a scăzut cu câteva procente (3,5%), de la 13,8% la 10,3%.



Figura 25. Influența temperaturii asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10% Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃; p=50 bar, LHSV=0,2 h⁻¹.

Creșterea temperaturii în intervalul 300° C- 340° C, în cazul catalizatorului 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃, influențează în mod pozitiv reacțiile de hidrodeoxigenare, rapoartele molare nC₁₈/nC₁₇ și nC₁₆/nC₁₅ fiind mai mari de unitate și cresc semnificativ cu creșterea temperaturii (Figura 69).



Figura 26. Influența temperaturii asupra rapoartelor molare nC_{18}/nC_{17} și nC_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃; p=50 bar, LHSV=0,2 h⁻¹.

5.3.3.2. Influența presiunii

În figura 70, este reprezentată grafic variația conversiei fracției reziduale de acizi grași de ulei de floarea soarelui, cu presiunea. În condițiile de reacție experimentate, temperatura 340°C, viteza volumară 0,2 h⁻¹, conversia are o valoare de 99% pentru presiunea de 50 bar. Creșterea presiunii la 70 bar favorizează creșterea conversiei la valoarea de 99,6%. Practic, influența presiunii asupra conversiei este foarte mică.



Figura 27. Variația conversiei materiei prime cu presiunea, pe catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃, la 340°C și LHSV 0,2 h⁻¹

Influența mică a presiunii în condițiile de reacție experimentate, se manifestă și asupra distribuției produselor de reacție (Figura 71). Randamentul în hidrocarburi liniare $C_{16}+C_{18}$ crește de la 78% la 50 bar, la la 81,9 % la 70 bar. Randamentul în hidrocarburi liniare $C_{15}+C_{17}$ scade de la 9,2% la 50 bar până la 8,4% la 70 bar, iar randamentul în hidrocarburi <C15 rămâne aproape constant.



Figura 28. Influența presiunii asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃; T=340°C, LHSV=0,2 h

Presiunea mai mare de hidrogen, influențează pozitiv îndepărtarea oxigenului din fracția reziduală de acizi grași de floarea soarelui, pe mecanismul de hidrodeoxigenare, în care rezultă hidrocarburi cu același număr de atomi de carbon ca acizii grași din care provin. Pe catalizatorul 10%Mo4%1%Ni/γ-Al₂O₃, la temperatura de 340°C și LHSV 0,2 h⁻¹, raportul

 nC_{16}/nC_{15} a crescut de la 9 la 10,2 cu creșterea presiunii de la 50 bar la 70 bar. În cazul raportului nC_{18}/nC_{17} , acesta a crescut pe intervalul de presiuni studiat de la 8,3 la 9,25.



Figura 29. Influența presiunii, asupra rapoartelor molaren C_{18}/nC_{17} și n C_{16}/nC_{15} pentru catalizatorul 10%Mo4%1%Ni/ γ -Al₂O₃; T=340°C, LHSV=0,2 h⁻¹.

5.3.3.3. Influența vitezei volumare

În figura 73 s-a reprezentat grafic variația conversiei fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui cu viteza volumară, la urmatoarele valori ale parametrilor de lucru: temperatura de 340°C și presiunea de 70 bar. Creșterea vitezei volumare de la 0,2 h⁻¹ la 0,4 h⁻¹, duce la scăderea coversiei fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, cu 2,7 procente, de la 99,6% la 96,9%.



Figura 30. Variația conversiei materiei prime cu viteza volumară, pe catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃, la 340°C și presiune de 70 bar.



Figura 31. Influența vitezei volumare asupra randamentului în produse de reacție, pentru catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃; T=340°C, p=70 bar

Influența vitezei volumare asupra randamentelor în produse de reacție, la hidrotratarea fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, pe catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃ este prezentată în Figura 74. Randamentul în hidrocarburi C16+C18, crește cu aproape 4 procente, de la 80,75% la viteza volumară de 0,2 h⁻¹, până la 84,5%, la viteza volumară de 0,4 h⁻¹. Randamentele în hidrocarburi C15+C17 și în hidrocarburi <C15, scad cu creșterea vitezei volumare, datorită inhibării reacțiilor de decarboxilare/decarbonilare și reacțiilor de cracare. In condițiile experimentale, temperatura 340°C și presiune de 70 bar, rapoartele molare nC₁₈/nC₁₇ și nC₁₆/nC₁₅ sunt mai mari decât 1, la viteze volumare între 0,2 h⁻¹ și 0,4 h⁻¹ (Figura 75). Creșterea vitezei volumare influențează pozitiv procesul de hidrodeoxigenare, în cazul raportului dintre hidrocarburile nC₁₈/nC₁₇, acesta crește de la 9,6 la viteza volumară 0,2 h⁻¹, până la 12,1 la viteza volumară 0,4 h⁻¹. Aceasta influenta este mai pronunțat în cazul raportului intre hidrocarburile nC₁₆/nC₁₅, respectiv acesta a crescut de la 10,2 până la 21,4.



Figura 32. Influența vitezei volumare asupra rapoartelor molare nC₁₈/nC₁₇ și nC₁₆/nC₁₅ pentru catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃; T=340°C, p=70 bar.

5.4. Analiza comparativă a performanțelor catalizatorilor, în procesul de hidroprocesare a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui

Catalizatorii 10%Mo5%Cu/y-Al₂O₃, 10%Mo5%Ni/y-Al₂O₃ si 10%Mo4%Ni1%Cu/y-Al₂O₃, prezintă o activitate catalitică foarte bună în procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, deoarece în condițiile experimentale testate (temperaturi între 300-340°C, presiuni între 50-70 bar și viteze volumare de 0,2 h⁻¹-0,4 h⁻¹), conversiile materiei prime au fost mai mari de 95%. La temperatură mai mică (300°C), cel mai bun randament în hidrocarburi C16+C18, s-a obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃. La temperatura de 340°C, randamentul cel mai mare în hidrocarburi C16+C18, s-a obținut pe catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/y-Al₂O₃. Pe tot intervalul de temperatură studiat, cele mai mici randamente în hidrocarburi C16+C18, s-au obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/y-Al₂O₃. Randamentele cele mai mari în hidrocarburi C15+C17, s-au obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/y-Al₂O₃. Coroborând rezultatele cu randamentele în hidrocarburi C16+C18 obtinute, se poate afirma că hidroconversia fractiei reziduale de acizi grasi de floarea soarelui decurge preferențial prin decarboxilare/decarbonilare pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/y-Al₂O₃ într-un mod mai evident decât pe ceilalți doi catalizatori și este favorizată de creșterea temperaturii. În schimb, pe catalizatorii 10%Mo5%Cu/y-Al₂O₃ și 10%Mo4%Ni1%Cu/y-Al₂O₃ hidroconversia fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui decurge preferențial prin hidrodeoxigenare față de catalizatorul 10%Mo5%Ni/y-Al₂O₃, iar valori mai mari ale temperaturii favorizează hidrodeoxigenarea în defavoarea decarboxilării/decarbonilării.

La presiunea de 50 bar, randamentele în hidrocarburi C16+C18 scad în ordinea 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃> 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃> 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, iar la presiunea de 70 bar, randamentele în hidrocarburi C16+C18 pe catalizatorii studiati variaza astfel: 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃> 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃> 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃. Se observă de asemenea că randamentul în hidrocarburi C16+C18 este cel mai influențat de presiune, atunci cand hidroconversia fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui decurge pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃. Dintre toți catalizatorii, catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃ are concentrația cea mai mare a centrilor slab acizi și de tărie medie, fapt care determină ca la presiuni mari randamentul în hidrocarburi C16+C18 să crească, fiind favorizat mecanismul de reacție prin hidrodeoxigenare.

Atât la viteze volumare mici (timp de staționare în reactor mai mare), cât și la viteze volumare mari, randamentul cel mai mare în hidrocarburi C16+C18 s-a obținut pe catalizatorul

 $10\%Mo5\%Ni/\gamma$ -Al₂O₃, care este de asemenea și cel mai puțin influențat de o creștere a vitezei volumare de la 0,2h⁻¹ la 0,4 h⁻¹, dintre cei trei catalizatori.

La 340°C, presiune de 70 bar și diferite viteze volumare, randamentul în hidrocarburile C15+C17 a scăzut cu creșterea vitezei volumare pentru toți catalizatorii, de unde se poate deduce faptul că un timp de contact mai mic între reactanți și catalizator, favorizează reacțiile de hidrodeoxigenare față de decarboxilare/decarbonilare, de aceea randamentele în C15+C17 scad. La viteza volumară de 0,2 h⁻¹, randamentul în hidrocarburi C15+C17 pe cei trei catalizatori, scade în ordinea: $10\%Mo5\%Cu/\gamma$ -Al₂O₃> $10\%Mo4\%Ni1\%Cu/\gamma$ -Al₂O₃> $10\%Mo5\%Ni/\gamma$ -Al₂O₃.

6. Obținerea și proprietățile unor amestecuri biocombustibil-motorină

Biodieselul poate fi amestecat cu petro-diesel în orice raport [99]. Influența adaosului probelor de biocarburanți (biodiesel și combustibil verde) s-a studiat asupra unor proprietăți cheie ale amestecului biocarburant-motorină: densitate, vâscozitate, temperatura de inflamabilitate, punctul de tulburare, punctul de curgere și punctul de congelare. Dacă biodieselul este un amestec de esteri ai acizilor grași care, introdus în petrodiesel ca aditiv, mărește lubricitatea, combustibilul verde este un amestec de hidrocarburi, în special C17 și C18, care are rolul de a crește cifra cetanică a motorinei. Scopul acestui ultim obiectiv al tezei, a fost acela de a evidenția diferențele și asemănările dintre modul de influențare a proprietăților fizice ale motorinei de catre biodieselul și combustibilul verde preparați în cadrul acestui experiment. În acest scop au fost preparate opt amestecuri biocarburant-motorină, folosind cele 2 tipuri de biocarburanți sintetizați și o motorină hidrofinată, de la o rafinărie locală. Caracteristicile determinate pentru cele opt amestecuri biocarburant-motorină au fost: densitatea, vâscozitatea, punctul de inflamabilitate, punctul de curgere, punctul de congelare și punctul de tulburare. Amestecurile pentru care s-au determinat caracteristicile menționate au fost obtinuțe prin aditivarea motorinei cu biodiesel sau cu biocarburant în proporțiile: 0% (motorină pură), 5%, 8%, 12% și 15%.

Densitatea motorinei aditivată cu biodiesel crește cu creșterea concentrației de aditiv de la valoarea 0,833g/cm³ pentru motorina etalon, la 0,840 g/cm³ pentru motorina cu 15% aditiv. Creșterea densității amestecului biodiesel-motorină, este justificată prin densitatea mai mare a esterilor acizilor grași din biodiesel, comparativ cu cea a motorinei. Densitatea motorinei aditivată cu biocombustibil verde, a crescut de la 0,833 g/cm³ pentru motorina etalon, până la 0,836 g/cm³ pentru motorina cu 15% aditiv, creșterea fiind foarte mică. Acest lucru poate fi explicat prin conținutul de hidrocarburi din combustibilul verde, cu același număr de atomi de carbon ca și hidrocarburile constituiente ale petro-dieselul. Limite de densitate conform normelor europeane EN sunt în intervalul de 860-900 kg/m³. Toate probele de motorină aditivată cu biocombustibli, se află în limitele standardului EN 14214.

Vâscozitatea cinematică (la 40 °C) crește și ea cu creșterea concentrației de aditiv (Figura 83). Vâscozitatea cinematică a motorinei aditivată cu 15% biodiesel este de 4,18 cSt, față de motorina etalon, care are vâscozitatea cinematică de 3,87 cSt. Amestecurile motorinăcombustibil verde, au vâscozități mai mici decât motorina etalon, datorită deoxigenării grupărilor carboxilice și a saturației legăturilor duble acizilor grași din uleiul vegetal, motorina aditivată cu 15% biocombustibil verde, este de 3,5 cSt. Vâscozitatea mai mică a amestecului biocombustibil verde-motorină comparativ cu amestecurile FAME, recomandă utilizarea acestora în producția de biocombustibili. Pentru toate amestecurile de motorină cu biodiesel sau biocombustibil verde, vâscozitatea crește cu raportul de adăugare a componentei bio.



Figura 33. Variația vâscozității cinematice cu concentrația de biodiesel/combustibil verde aditivat în motorină

La temperaturi scăzute, proprietățile de curgere au fost evaluate prin punctul de curgere. Variația punctului de curgere cu conținutul de biodiesel și de combustibil verde aditivat, este reprezentata în Figura 84. Punctul de curgere pentru amestecurile cu biodiesel și cu combustibil verde, este mai mare decât al motorinei etalon (-20 °C). Punctul de curgere a motorinei cu 15% biocombustibil, este de -12°C, iar a motorinei cu 15% combustibil verde este de -8°C. Acest lucru este un dezavantaj în utilizarea biodieselului la temperaturi scăzute datorită formării cristalelor de parafină care pot înfunda motorul. Punctul de curgere al amestecurilor motorină-biodiesel depinde denivelul de saturație al esterilor, lungimea și gradul de ramificare a lanțului de atomi de carbon.



Figura 34. Variația punctului de curgere cu concentrația de biodiesel/combustibil verde aditivat în motorină

Temperatura de inflamabilitate, a crescut în mod important cu creșterea concentrației de aditiv în motorină. Din Figura 85, se observă că prin adăugarea a 15% biodiesel în motorină, temperatura de inflamabilitate a crescut de la sub 50°C pentru motorina etalon, la aproape 90°C pentru motorina aditivată. Temperatura de inflamabilitate a motorinei cu 15% combustibil verde, este de 85°C. Amestecul motorină-biodiesel și motorină-combustibil verde, prezintă pericol mai redus de aprindere și explozie la transportare sau în timpul depozitării, în comparație cu motorina, deoarece temperatura de inflamabilitate este mai mare.

În figura 86 este redată variația punctului de congelare cu concentrația de biodiesel/combustibil verde aditivat în motorină. Punctul de congelare crește cu creșterea concentrațiilor de aditivi, până la -14°C (15% biodiesel) respectiv până la -12°C (15% combustibil verde). Punctul de congelare a motorinei etalon este de -23°C.



Figura 35. Variația temperaturii de inflamabilitate cu concentrația de biodiesel/combustibil verde aditivat în motorină



Figura 36. Variația punctului de congelare cu concentrația de biodiesel/combustibil verde aditivat în motorină

De asemenea, a crescut și punctul de tulburare a motorinei aditivate (Figura 87). Motorina aditivată cu 15% biodiesel are un punct de tulburare de -11°C, iar motorina aditivată cu combustibil verde hidrogenat, are un punct de tulburare de 5°C.

Acest studiu a arătat că majoritatea proprietăților evaluate pentru amestecurile biodiesel sau combustibil verde cu motorină, se încadrează în normele impuse de standardele europene.



Figura 37. Variația punctului de tulburare cu concentrația de biodiesel/combustibil verde aditivat în motorină

Rezultatele prezentate în această lucrare demonstrează că utilizarea combustibililor obtinuți din biomasă prezintă un mare potențial pentru aditivarea combustibililor fosili. De asemenea, combustibilul verde obținut prin hidrotratarea fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui față de biodiesel, prezintă avantajul cheltuielilor materiale mai scăzute (eliminarea consumului de alcool - metanol sau etanol) și al subproduselor rezultate din proces (glicerol ca produs rezidual).

7. Concluzii

1. Transesterificarea trigliceridelor cu amestec de metanol si etanol, la o concentrație a etanolului de pana la 15% gr. în metanol, decurge în aceleasi conditii de operare și la același randament în biodiesel ca în cazul realizării procesului de transesterificare în prezența metanolului. Astfel, prin utilizarea bioetanolului la fabricarea biodieselului, crește conținutul în componenți bioregenerabili al biodieselului și se reduce toxicitatea acestuia.

2. Produsul obținut prin hidrotratarea subproduselor rezultate la rafinarea uleiurilor vegetale precum fracția reziduală de acizi grași, poate constitui o biosursă regenerabilă de biocombustibil pentru aditivarea motorinei diesel.

3. Pentru realizarea studiului de hidrotratare a fracției reziduale de acizi grași au fost preparate trei sisteme catalitice prin metoda umplerii porilor: două bimetalice și unul trimetalic: 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃, 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃ și 10%Mo5%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃.

4. Catalizatorii au fost caracterizați din punct de vedere structural și al proprietăților chimice, prin: *determinarea caracteristicilor texturale*: suprafața specifică-BET, diametrul mediu al porilor și volumul de pori și prin *determinarea distribuției tăriei acide*: identificarea concentrației de centri acizi (tari, de tărie medie și slab acizi) și a concentrației acide totale.

5. Izotermele de adsorbție a catalizatorilor este de tip IV și prezintă buclă de histerezis de tip E, caracteristică solidelor mezoporoase cu pori de tip călimară.

6. Cea mai mare suprafață specifică o are catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃, 124,011de m²/g, urmată de suprafața specifică a catalizatorului 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃ 118,02 m²/g, iar cea mai mică suprafață specifică o are 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃, 103,02 m²/g.

7. Volumul total de pori al catalizatorilor, are valori relativ apropiate, acesta scade în ordinea: $10\%Mo5\%Cu/\gamma-Al_2O_3(0,312 \text{ cm}^3/\text{g}) > 10\%Mo5\%Ni1\%Cu/\gamma-Al_2O_3 (0,282 \text{ cm}^3/\text{g}) > 10\%Mo5\%Ni/\gamma-Al_2O_3 (0,287 \text{ cm}^3/\text{g}).$ Depunerea fazelor active pe suport a redus volumul porilor cu mai mult de 50%, suportul având un volum total de pori de 0,631 cm³/g.

Catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃ prezintă cel mai mare diametru mediu al porilor (9,573 nm), iar ceilalți doi catalizatori au un diametru mediu al porilor de 5,851 nm la catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃, respectiv 4,314 nm la catalizatorul 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃.

9. Toți catalizatorii preparați conțin preponderent centrii cu o tărie acidă scăzuta, a căror concentrație scade în ordinea: $MoNi/\gamma-Al_2O_3 > MoNiCu/\gamma-Al_2O_3 > MoCu/\gamma-Al_2O_3$.

Catalizatorul cu cea mai mare concentrație totală a centrilor acizi este MoNi/ γ -Al₂O₃, iar cel cu cea mai mică concentrație, este MoNiCu/ γ -Al₂O₃.

10. Programul experimental de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași din subproduse oleaginoase de floarea soarelui, s-a realizat pe un reactor continuu, cu strat fix de catalizator și s-a urmărit conversia fracției reziduale de acizi grași și randamentele în produse de reacție din faza lichidă, la diferite condiții experimentale: temperatura 300°C, 320°C și 340°C, presiunea de 30 bar, 40 bar și 50 bar și viteză volumară de 0,2 h⁻¹,0,3 h⁻¹ și 0,4 h⁻¹. Raportul molar H₂/materie primă, a fost menținut constant la o valoare de 10/1.

11. Produsele de reacție de interes obținute în urma programului experimental de hidroconversie au fost hidrocarburile liniare: pentadecan (n-C15), hexadecan (n-C16), heptadecan (n-C17) și octadecan (n-C18). Performanțele procesului au fost evaluate prin determinarea conversiei fracției reziduale de acizi grași, a randamentelelor în hidrocarburi liniare C16+C18, în hidrocarburi liniare C15+C17, în hidrocarburi liniare <C15 și randamentul în alte produse. În vederea evaluării mecanismelor principale de reacție ale procesului, s-a urmărit de asemenea și raportul molar dintre hidrocarburile n-C18/n-C17 și n-C16/n-C15.

12. Principalele observații referitoare la performanțele catalizatorilor în procesul hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui sunt:

- Catalizatorii 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃, 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃ și 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃, prezintă o activitate catalitică foarte bună în procesul de hidroconversie a fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui. Astfel în condițiile experimentale testate (temperaturi între 300 - 340°C, presiuni între 50 - 70 bar și viteze volumare de 0,2 h⁻¹ - 0,4 h⁻¹), conversiile materiei prime au fost mai mari de 95%.

- La temperatura de 300°C, cel mai bun randament în hidrocarburile C16+C18, s-a obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Cu/ γ -Al₂O₃. La temperatura de 340°C, randamentul cel mai mare în hidrocarburile C16+C18, s-a obținut pe catalizatorul 10%Mo4%Ni1%Cu/ γ -Al₂O₃. Pe tot intervalul de temperatură studiat, cele mai mici randamente în hidrocarburile C16+C18, s-au obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/ γ -Al₂O₃.

- Randamentele cele mai mari în hidrocarburile C15+C17, s-au obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃. Coroborând rezultatele cu randamentele în hidrocarburile C16+C18, se poate afirma că pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃, hidroconversia fracției reziduale de

acizi grași de floarea soarelui decurge preponderent prin decarboxilare/decarbonilare față de ceilalți doi catalizatori și este favorizată de creșterea temperaturii. În schimb, pe catalizatorii 10%Mo5%Cu/γ-Al₂O₃ și 10%Mo4%Ni1%Cu/γ-Al₂O₃ hidroconversia decurge preponderent prin hidrodeoxigenare față de catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃, iar temperatura mai mare favorizează hidrodeoxigenarea și nu decarboxilarea/decarbonilarea.

- Randamentul în hidrocarburile C16+C18 este influențat de presiune în mod mai important pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃.

- Atât la viteze volumare mici, cât și la viteze volumare mari, randamentul cel mai mare în hidrocarburi C16+C18 s-a obținut pe catalizatorul 10%Mo5%Ni/γ-Al₂O₃, care este de asemenea și cel mai puțin influențat de creșterea vitezei volumare de la 0,2h⁻¹ la 0,4 h⁻¹, dintre cei trei catalizatori.

13. Rezultatele obținute la formularea motorinei diesel, prin aditivarea cu biodiesel sau cu combustibil verde obținut prin hidroconversia fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, arată că majoritatea proprietăților evaluate pentru amestecurile biodiesel sau combustibil verde cu motorină, se încadrează în normele impuse de standardele europene.

14. Utilizarea combustibilului verde, obținut prin hidroconversia fracției reziduale de acizi grași de floarea soarelui, la aditivarea motorinei este mai avantajoasă decât utilizarea biodieselului pe bază de amestec metanol-etanol din perspectiva comportării la arderea în motor (punctul de inflamabilitate și vâscozitatea motorinei aditivate cu combustibilul verde sunt mai mici decât la motorina aditivată cu biodiesel).

15. Biodieselul pe bază de amestec metanol-etanol asigură o comportare la rece mai bună a motorinei decât combustibilul verde.

Bibliografie

1. Sangnikul, P., et al., Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/ γ -Al2O3 catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil. Applied Catalysis A: General, 2019. **574**: p. 151-160.

2. Kumar, R., et al., Hydrotreatment of jatropha oil over NiMoS catalyst supported on thermostable mesoporous silica doped titania for the production of renewable drop-in diesel. Catalysis Communications, 2017. **98**: p. 102-106.

3. Mofijur, M., et al., *Energy scenario and biofuel policies and targets in ASEAN countries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **46**: p. 51-61.

4. International Energy Agency, W.E.O.; Available from: http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/world.html>.

5. Veer, J.v.d., *Shell energy scenarios to 2050*, 2016, Shell.

6. B.N.Tiutiunnikov, I.M.T., P.V.Naumenko, *Tehnologie prelucrării grăsimilor*. Vol. București. 1957: Editura Tehnică.

7. A. Bercu, M.S., Tehnologia uleiurilor vegetale și volatile, săpunului și produselor cosmetice1959, București: Editura de stat didactică și pedagogică.

8. Alalwan, H.A., A.H. Alminshid, and H.A.S. Aljaafari, *Promising evolution of biofuel generations. Subject review.* Renewable Energy Focus, 2019. **28**: p. 127-139.

9. Sână Sonia, C.S., Simion Scridon, *Inventarierea celor Patru Genera*Nii de Biocombustibili. ProEnvironment 2011. **4**: p. 147-150.

10. Aro, E.-M., *From first generation biofuels to advanced solar biofuels*. Ambio, 2016. **45 Suppl 1**(Suppl 1): p. S24-S31.

11. Hartman, E., A Promising Oil Alternative: Algae Energy2008.

12. Wu, W.X.L.X., High-density fermentation of microalga Chlorella protothecoides in bioreactor for microbio-diesel production. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. **78**(1): p. 29–36.

13. Abdullah, B., et al., *Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **107**: p. 37-50.

14. Brennan, L. and P. Owende, Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 557-577.

15. Ma, F. and M.A. Hanna, Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. Bioresource Technology, 1999. **70**(1): p. 1-15.

16. Lestari, S., et al., *Transforming Triglycerides and Fatty Acids into Biofuels*. ChemSusChem, 2009. **2**(12): p. 1109-1119.

17. Ouyang, Q., et al., 0.7 wt% Pt/beta-Al2O3 as a highly efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of FAMEs to diesel-range alkanes. Catalysis Communications, 2019. **120**: p. 46-50.

18. Edgar Lotero, Y.L., Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, James G. Goodwin, *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005. **44**: p. 5353-5363.

19. Gerhard Knothe, J.V.G., Jürgen Krahl, *The Biodiesel Handbook*2004, AOCS Press: Champaign, Illinois.

20. Mbaraka, I.K. and B.H. Shanks, *Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2006. **83**(2): p. 79-91.

21. Hossain, N.M., et al., Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using S– TiO2/SBA-15 Heterogeneous Acid Catalyst. Catalysts, 2019. **9**(1).

22. Young-Moo Park, S.-H.C., Hee Jun Eom, Jin-Suk Lee, Kwan-Young Lee, *Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil)*. Bioresource Technology, 2010. **101**: p. 6589–6593.

23. Inc., C.S., Study of Technologies to Convert Biodiesel to Hydrocarbon Fuels, 2013.

24. Roh, H.-S., et al., The effect of calcination temperature on the performance of Ni/MgO–Al2O3 catalysts for decarboxylation of oleic acid. Catalysis Today, 2011. **164**(1): p. 457-460.

25. Liu, Q., et al., One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. Applied Catalysis A: General, 2013. **468**: p. 68-74.

26. Huber, G.W., P. O'Connor, and A. Corma, Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. Applied Catalysis A: General, 2007. **329**: p. 120-129.

27. Naik, S.N., et al., *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 578-597.

28. Xin, H., et al., Production of high-grade diesel from palmitic acid over activated carbonsupported nickel phosphide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **187**: p. 375-385.

29. Kalnes, T., T. Marker, and R. Shonnard David, Green Diesel: A Second Generation Biofuel, in International Journal of Chemical Reactor Engineering2007.

30. Furimsky, E., *Hydroprocessing challenges in biofuels production*. Catalysis Today, 2013. **217**: p. 13-56.

31. Kubičková, I. and D. Kubička, Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review. Waste and Biomass Valorization, 2010. **1**(3): p. 293-308.

32. Zharova, P.A., et al., Original Pt-Sn/Al2O3 catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils. Energy, 2019. **172**: p. 18-25.

33. Mohammad, M., et al., *Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **22**: p. 121-132.

34. Santillan-Jimenez, E. and M. Crocker, Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012. **87**(8): p. 1041-1050.

35. Chu, P.L., et al., Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. Fuel, 2017. **196**: p. 298-305.

36. Gosselink, R.W., et al., Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds. ChemSusChem, 2013. **6**(9): p. 1576-1594.

37. Hermida, L., A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **42**: p. 1223-1233.

38. Kay Lup, A.N., et al., A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. Applied Catalysis A: General, 2017. **541**: p. 87-106.

39. 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.

40. Schwab, A.W., et al., *Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1988. **65**(11): p. 1781-1786.

41. Antonina A. Stepacheva, V.N.S., Esther M. Sulman, Linda Zh. Nikoshvili, Mikhail G. Sulman, Alexander I. Sidorov, Galina N. Demidenko, Valentina G. Matveeva, *Catalytic Hydrodeoxygenation of Fatty Acids for Biodiesel Production*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2016. **11**(2): p. 125-132.

42. Arora, P., et al., Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils. Chemical Engineering Journal, 2019. **364**: p. 376-389.

43. Snåre, M., et al., Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. Fuel, 2008. **87**(6): p. 933-945.

44. Santillan-Jimenez, E., et al., Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over Ni–Al layered double hydroxide. Catalysis Today, 2014. **237**: p. 136-144.

45. Yenumala, S.R., S.K. Maity, and D. Shee, Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2017. **120**(1): p. 109-128.

46. Horáček, J., et al., HDO catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feedstock. Fuel, 2014. **121**: p. 57-64.

47. Li, X., et al., Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**: p. 3762-3797.

48. Morales, R., et al., Characterization of bifunctional PtSn/H[Al]ZSM5 catalysts: a comparison between two impregnation strategies. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **228**(1): p. 227-232.

49. Loe, R., et al., Effect of Cu and Sn promotion on the catalytic deoxygenation of model and algal lipids to fuel-like hydrocarbons over supported Ni catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **191**: p. 147-156.

50. Kukushkin, R.G., et al., Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**: p. 531-538.

51. Jing, Z.-y., et al., Influence of Cu and Mo components of γ -Al2O3 supported nickel catalysts on hydrodeoxygenation of fatty acid methyl esters to fuel-like hydrocarbons. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018. **46**(4): p. 427-440.

52. Udrea, I., *Elemente de cataliză eterogenă* 1995, București: Editura Universității București.

53. Gheorghe G. Suciu, C.I., Sarina Feyer Ionescu, *Ingineria Prelucrării Hidrocarburilor. Petrol și Petrochimie.* Vol. IV. 1993, București: Editura Tehnică

54. Kubička, D., M. Bejblová, and J. Vlk, *Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts*. Topics in Catalysis, 2010. **53**(3): p. 168-178.

55. Tiwari, R., et al., Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures. Catalysis Communications, 2011. **12**(6): p. 559-562.

56. Krár, M., et al., *Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al2O3 catalyst*. Bioresource Technology, 2010. **101**(23): p. 9287-9293.

57. Harnos, S., G. Onyestyák, and D. Kalló, *Hydrocarbons from sunflower oil over partly reduced catalysts*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2012. **106**(1): p. 99-111.

58. Gusmão, J., et al., Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO2 and sulphided Ni-Mo/ γ -Al2O3. Catalysis Today, 1989. **5**(4): p. 533-544.

59. Veriansyah, B., et al., Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. Fuel, 2012. **94**: p. 578-585.

60. Monnier, J., et al., Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides. Applied Catalysis A: General, 2010. **382**(2): p. 176-180.

61. Zarchin, R., et al., Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts. Fuel, 2015. **139**: p. 684-691.

62. Zhao, H.Y., et al., Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. Applied Catalysis A: General, 2011. **391**(1): p. 305-310.

63. Hoang-Van, C., et al., Characterization of nickel catalysts by chemisorption techniques, x-ray diffraction and magnetic measurements: Effects of support, precursor and hydrogen pretreatment. Applied Catalysis, 1989. **46**(2): p. 281-296.

64. Kubička, D., et al., Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **145**: p. 101-107.

65. Shi, H., et al., Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on nickel phosphide catalysts: Remarkable support effect. Fuel Processing Technology, 2014. **118**: p. 161-170.

66. Nava, R., et al., *Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **92**(1): p. 154-167.

67. Li, T., et al., Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst. Bioresource Technology, 2015. **197**: p. 289-294.

68. Do, P.T., et al., Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al2O3. Catalysis Letters, 2009. **130**(1): p. 9-18.

69. Ayodele, O.B., et al., Preparation and characterization of alumina supported nickel-oxalate catalyst for the hydrodeoxygenation of oleic acid into normal and iso-octadecane biofuel. Energy Conversion and Management, 2014. **88**: p. 1104-1110.

70. Ayodele, O.B., H.F. Abbas, and W.M.A.W. Daud, Catalytic upgrading of oleic acid into biofuel using Mo modified zeolite supported Ni oxalate catalyst functionalized with fluoride ion. Energy Conversion and Management, 2014. **88**: p. 1111-1119.

71. Chen, S., et al., Study of catalytic hydrodeoxygenation performance of Ni catalysts: Effects of prepared method. Renewable Energy, 2018. **115**: p. 1109-1117.

72. Bykova, M.V., et al., *Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts*. Catalysis in Industry, 2011. **3**(1): p. 15-22.

73. Bykova, M.V., et al., Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **113-114**: p. 296-307.

74. Shafaghat, H., P.S. Rezaei, and W.M. Ashri Wan Daud, Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons. RSC Advances, 2015. **5**(126): p. 103999-104042.

75. Šimáček, P., et al., Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. Fuel, 2009. **88**(3): p. 456-460.

76. Yoosuk, B., et al., Hydrodeoxygenation of oleic acid and palmitic acid to hydrocarbon-like biofuel over unsupported Ni-Mo and Co-Mo sulfide catalysts. Renewable Energy, 2019. **139**: p. 1391-1399.

77. Chen, J. and Q. Xu, Hydrodeoxygenation of biodiesel-related fatty acid methyl esters to dieselrange alkanes over zeolite-supported ruthenium catalysts. Catalysis Science & Technology, 2016. 6(19): p. 7239-7251.

78. Wang, F., et al., Hydrotreatment of lipid model for diesel-like alkane using nitrogen-doped mesoporous carbon-supported molybdenum carbide. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **242**: p. 150-160.

79. Steliana Cristea, I.B., Dorin Bomboş, Mihaela Bomboş, Traian Jugănaru, *Hydrodeoxygenation* of *Triglycerides over Ni-Mo Catalyst*. Revista de Chimie, 2015. **66**(3).

80. Jeništová, K., et al., Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling. Chemical Engineering Journal, 2017. **316**: p. 401-409.

81. Palanisamy, S. and S. Gevert Börje, Hydrodeoxygenation of fatty acid methyl ester in gas oil blend–NiMoS/alumina catalyst, in Green Processing and Synthesis2018. p. 260.

82. Sebos, I., et al., Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel. Fuel, 2009. **88**(1): p. 145-149.

83. Deliy, I.V., et al., Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al2O3, CoMo/Al2O3 and NiMo/Al2O3 catalysts. RSC Advances, 2014. **4**(5): p. 2242-2250.

84. Tom N Kalnes, T.M., David R Shonnard, Ken P Koers, Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks, in BIOFUELS TECHNOLOGY2011. p. 7-11.

85. *Ecofining*TM *Process*. Available from: https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/ecofining/.

86. *Neste Oil sold its first batch of NExBTL renewable diesel to the US market*. Available from: https://www.neste.com/neste-oil-sold-its-first-batch-nexbtl-renewable-diesel-us-market.

87. Canakci, M., *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks*. Bioresource Technology, 2007. **98**(1): p. 183-190.

88. Munnik, P., P.E. de Jongh, and K.P. de Jong, *Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts*. Chemical Reviews, 2015. **115**(14): p. 6687-6718.

89. B.Delmon, P.G., P.Jacobs, G.Poncelet, Preparation of Catalysts II: Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts1979.

90. L. B. McCusker, F.L., G. Engelhardt, NOMENCLATURE OF STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL CHARACTERISTICS OF ORDERED MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS WITH INORGANIC HOSTS. Pure and Applied Chemistry 2001. **73**: p. 381-394.

91. Schiith, F., Sing K.S.W, Weitkamp, Jens., *Handbook of Porous Solids* 2002, New Jersey, USA: Wiley-VCH.

92. Rouquerol, J., Avnir, D., *Recomandations for the Characterization of Porous Solids*. Pure & Applied Chemistry, 1994. **66**: p. 1739 - 1758.

93. Trunschke, A., Surface area and pore size determination in Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research2015.

94. S.J., G., K.S.W, Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity1982, London: Academic Press.

95. Santen, R.A., Moulijn, J. A., Van Leeuwen-Piet, W. N., Averill, B. A., *Catalysis: An Integrated Approach*. 2 edition ed1999, Amsterdam: Elsevier.

96. Dusescu, C., et al., Multilayered catalysts for fatty acid ester hydrotreatment into fuel range hydrocarbons. Comptes Rendus Chimie, 2018. **21**(3): p. 288-302.

97. Wenda Guo, Y.Z., Yuexin Han, Yihe Wei, Binbin Luo, Separation Mechanism of Fatty Acids from Waste Cooking Oil and Its Flotation Performance in Iron Ore Desiliconization. Minerals, 2017. **7**(244).

98. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources, 2009.

99. Jain, S. and M.P. Sharma, Engine performance and emission analysis using oxidatively stabilized Jatropha curcas biodiesel. Fuel, 2013. **106**: p. 152-156.

100. Dragos Tutunea, M.B., Corina Cernaianu, Alexandru Dima, *Correlation Between Physico-Chemical Properties Of Biodiesel Blends And Fossil Diesel*. Termotehnica, 2013. **2**: p. 67-70.

101. Nívea De Lima Da Silva, C.B.B., Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel Investigation of Biofuels Properties.

102. Yaakob, Z., et al., *A review on the oxidation stability of biodiesel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **35**: p. 136-153.

103. RALUCA ELENA DRAGOMIR, E.-E.O., PAUL ROSCA, *Comparative Properties of Fossil Diesel, Conventional Biodiesel and Green Diesel Blends*. Revista de Chimie, 2015. **66**(3): p. 400-403.

104. Olteanu, B., Mica Enciclopedie de Petrol și Petrochimie1997, București: Editura Zecasin.

105. SPEIGHT, J.G., Handbook of Petroleum Product Analysis2002: John Wiley & Sons.