

Επίδραση Προσμίξεων σε Βιογενή Αέρια CO₂ στην Απενεργοποίηση Καταλύτη Cu/ZnO/Al₂O₃ κατά τη Σύνθεση Μεθανόλης

Ε. Παρασχούδη^{1,2}, Β. Κοϊδη¹, Μ. Παπαπέτρου¹,
Ε. Γεμετζής¹, Θ. Ναρχατονίδης¹, Ε. Ηρακλέους^{1,2}

¹ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων
(CPERI/CERTH), 57001 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

² Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο
της Ελλάδος, 57001 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα



M²ARE



Co-funded by
the European Union



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

Εισαγωγή

Today, **marine transportation** is primarily driven by **diesel engines**



3%

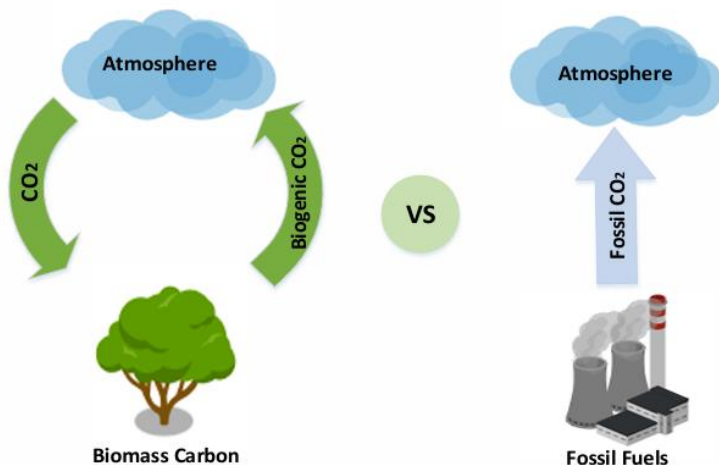
Of total EU GHG emissions are represented by shipping

13%

Of the transport sector EU GHG emissions are represented by shipping

Η μεθανόλη μπορεί να παίξει πρωταγωνιστικό ρόλο στη μείωση των αερίων θερμοκηπίου της ναυτιλίας

Η μετάβαση από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα ναυτιλίας σε ανανεώσιμη μεθανόλη από βιογενές CO₂ και πράσινο H₂ μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου έως και κατά 90 %



Πηγές βιογενούς CO₂

Biogas Plants

- 24 Mt bio-CO₂/year
- 25-50% CO₂ purity
- 0.001-0.006 Mt CO₂ emissions/plant
- N₂, O₂, H₂, H₂O, CO, NH₃, H₂S, HCN, HF, HCl, BTX, Halogens, Terpenes, Siloxanes



Biomass Power Plants

- 225.5-313.3 Mt bio-CO₂/year
- 3-12% CO₂ purity
- 0.36 Mt CO₂ emissions/plant
- PM_{2.5+10}, Dust, NO₂, NO, CO, H₂S, HCHO, HCl, NH₃, SO₂, Aromatic compounds, Heavy metals



Bioethanol Plants

- 4.3 Mt bio-CO₂/year
- 99-100% CO₂ purity
- 0.06 Mt CO₂ emissions/plant
- Alcohols, Acids, Esters, Acetaldehyde, H₂S



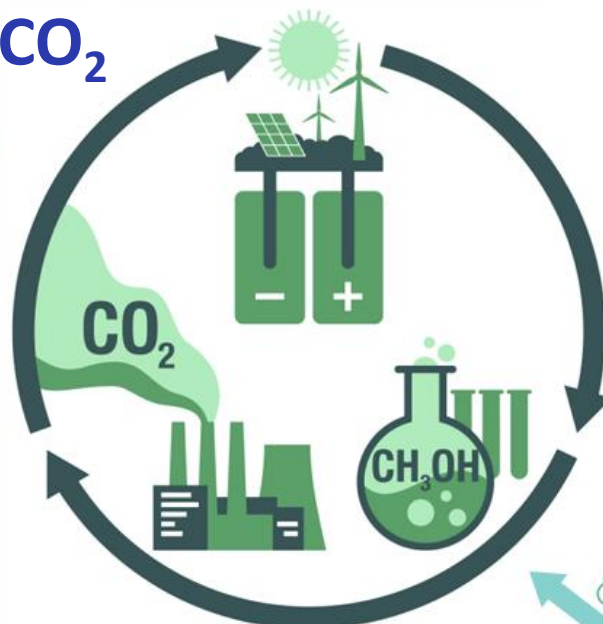
Food & Beverage Plants

- 2.8 Mt bio-CO₂/year
- 99-100% CO₂ purity
- 0.0004 Mt CO₂ emissions/plant
- Alcohols, Acids, Esters, Acetaldehyde, H₂S



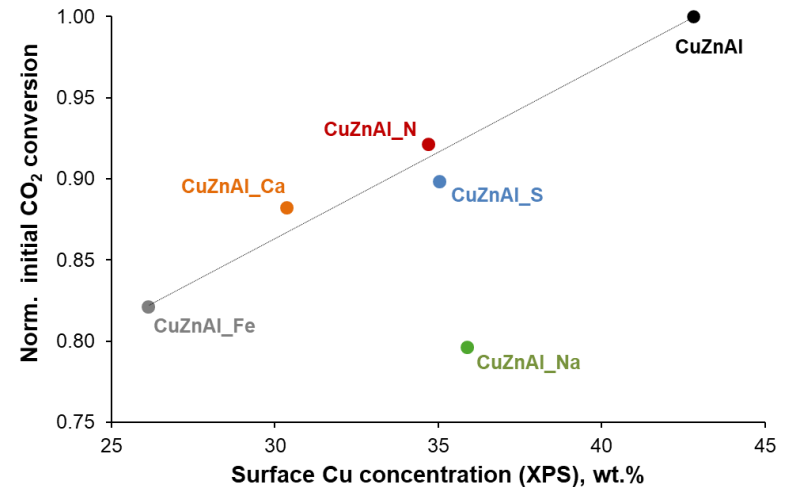
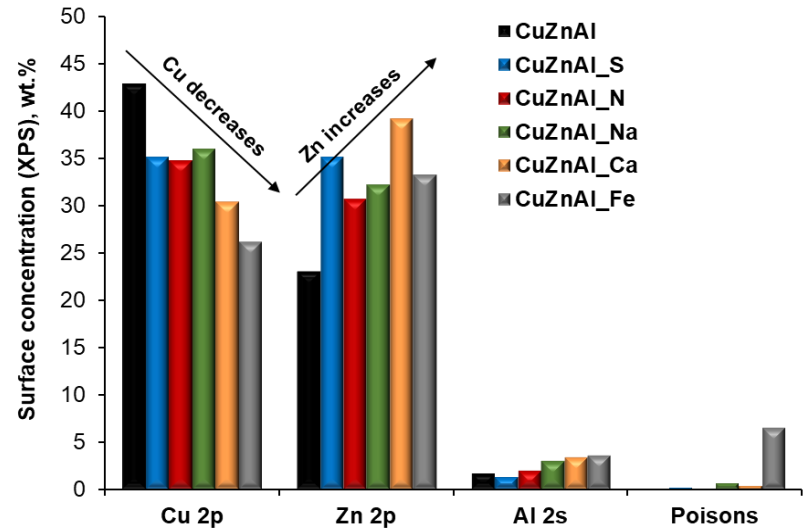
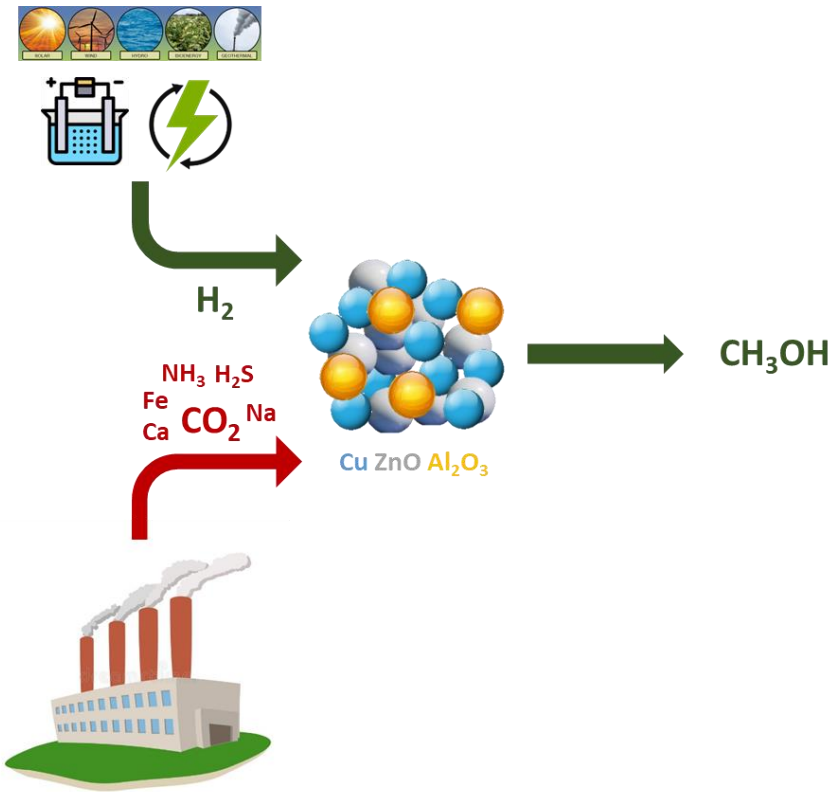
Pulp & Paper Plants

- 92 Mt bio-CO₂/year
- 10-20% CO₂ purity
- 0.68 Mt CO₂ emissions/plant
- SO₂, NO₂, NO, CO, H₂S, TRS, Dust



Προκλήσεις χρήσης βιογενούς CO₂ από απαέρια ως τροφοδοσία για παραγωγή μεθανόλης → Προσμίξεις που απενεργοποιούν τον καταλύτη Cu/ZnO/Al₂O₃

Επίδραση προσμίξεων από απαέρια χαλυβουργίας

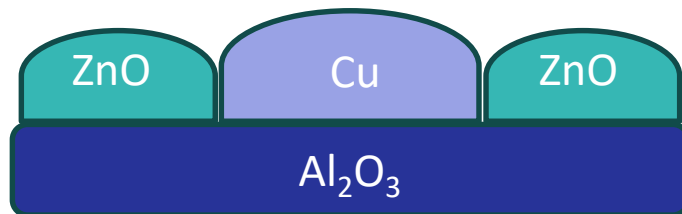


Σκοπός

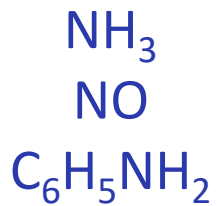
Μελέτη της επίδρασης των προσμίξεων στη καταλυτική δράση εμπορικού καταλύτη $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τη σύνθεση μεθανόλης

- Ex-situ δηλητηρίαση εμπορικού καταλύτη $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ με τυπικές προσμίξεις σε αέρια παραπροϊόντα βιογενούς CO_2
- Χαρακτηρισμός δηλητηριασμένων καταλυτών για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της πρόσμιξης και των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους
- Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 σε μεθανόλη υπό βιομηχανικές συνθήκες ως προς τον χρόνο αντίδρασης

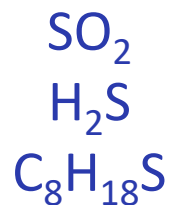
Προσμίξεις που εξετάστηκαν



-Ενώσεις N



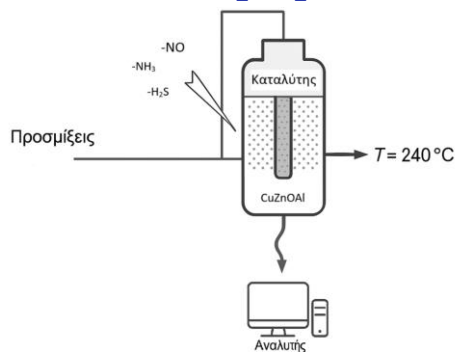
- Ενώσεις S



Μέθοδοι επιταχυνόμενης δηλητηρίασης

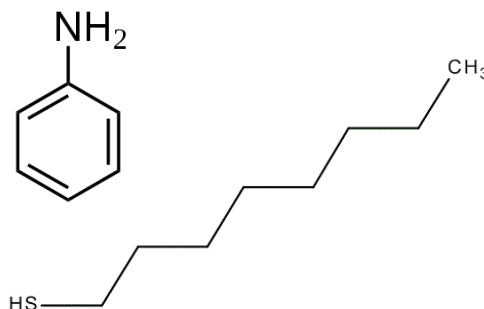
Δηλητηρίαση από αέρια
ένωση σε μονάδα
σταθερής κλίνης
(-NH₃, -NO, -SO₂, -H₂S)

1. *In-situ* αναγωγή
καταλύτη στους 250 °C
σε H₂
2. Έκθεση στο αέριο στους
240 °C
3. Παθητικοποίηση σε RT
υπό ροή O₂/N₂



Δηλητηρίαση από υγρή
ένωση σε μονάδα
σταθερής κλίνης
(-C₆H₅NH₂, C₈H₁₈S)

1. *Ex-situ* αναγωγή στους
250 °C σε H₂
2. Παθητικοποίηση σε RT
υπό ροή O₂/N₂
3. Έκθεση στην υγρή ένωση
στους 240 °C



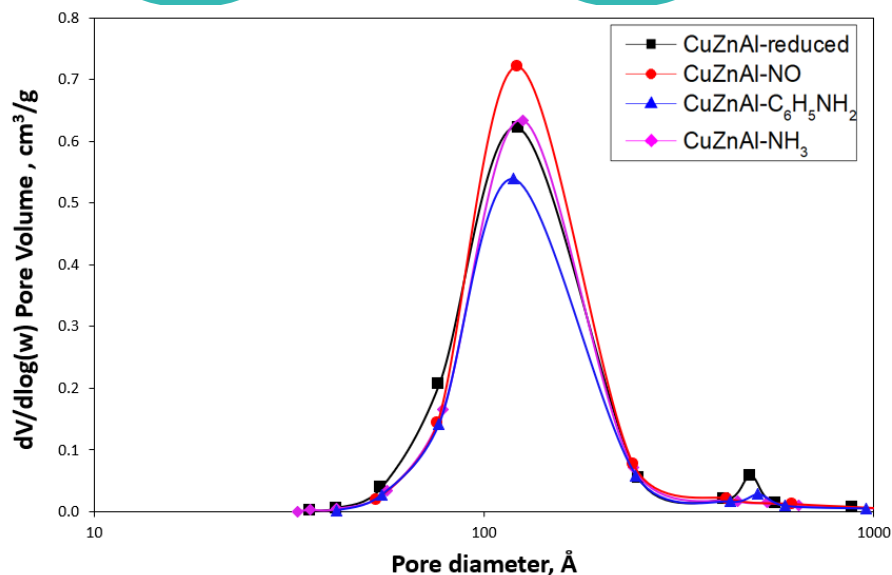
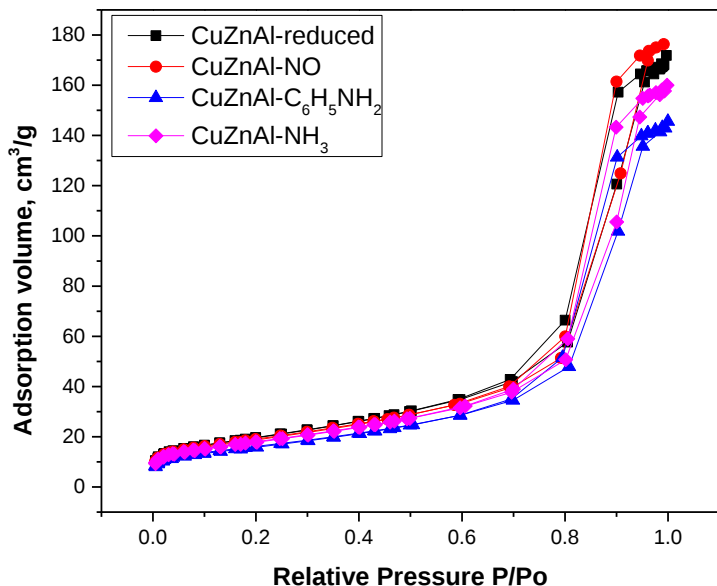
Αποτελέσματα στοιχειακών αναλύσεων



Καταλύτης	Δηλητήριο	Πρόδρομη ένωση	Θεωρητική συγκέντρωση δηλητηρίου (% κ.β.)	Πραγματική συγκέντρωση δηλητηρίου (% κ.β.)	Λόγος πραγματικής/θεωρητική συγκέντρωση (%)
CuZnAl-NH ₃	-N	-NH ₃ (g)	8.58	1.03	12.0
CuZnAl-NO	-N	-NO(g)	8.58	0.31	3.6
CuZnAl-C ₆ H ₅ NH ₂	-N	-C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	5.90	0.51	8.6
CuZnAl-SO ₂	-S	-SO ₂ (g)	8.94	1.10	12.3
CuZnAl-H ₂ S	-S	-H ₂ S(g)	8.94	21.20	237.1
CuZnAl-C ₈ H ₁₈ S	-S	-C ₈ H ₁₈ S(l)	5.64	1.96	34.7

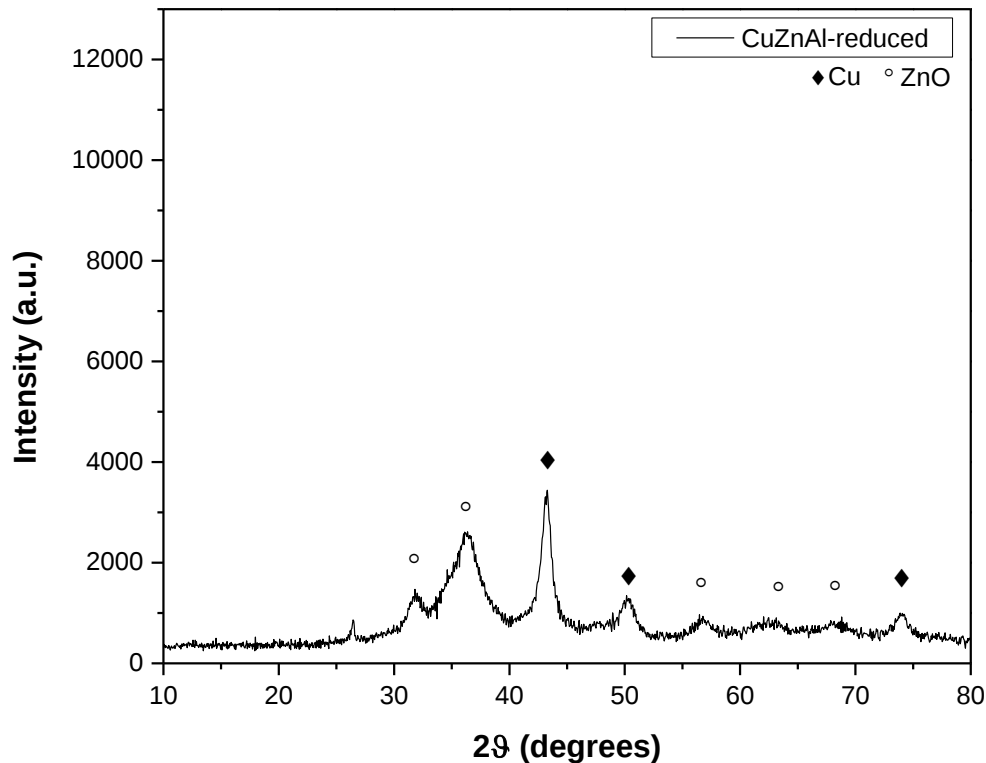


Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις N



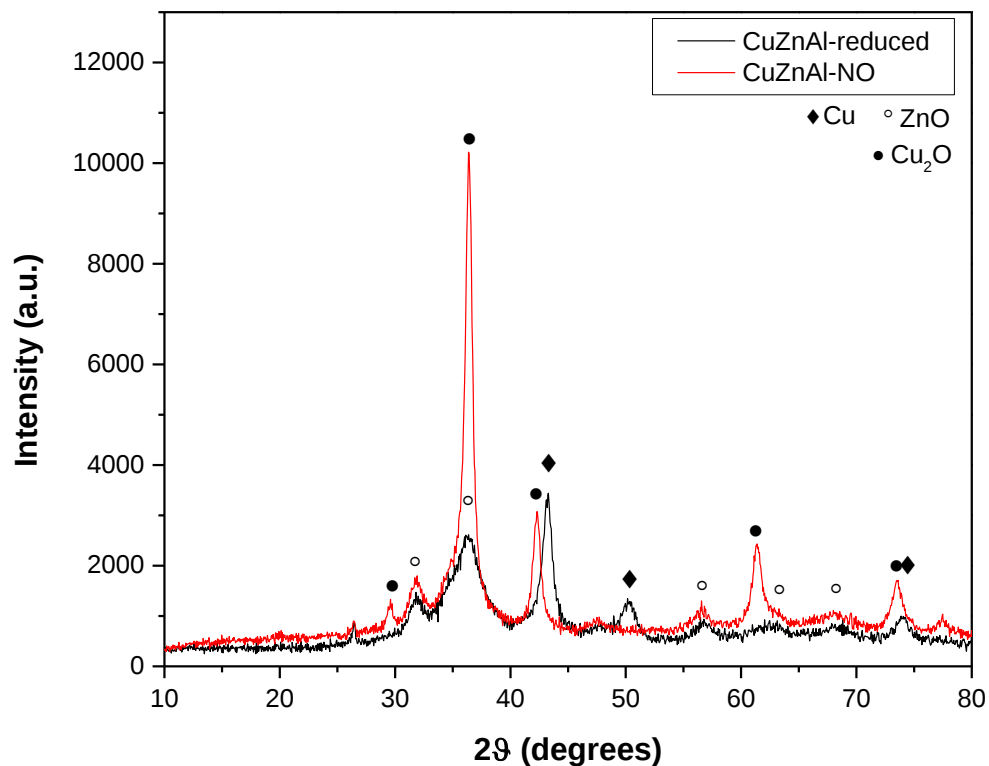
Καταλύτης	Επιφάνεια BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)
CuZnAl-reduced	71.4	0.26
CuZnAl-NH ₃	65.1	0.24
CuZnAl-NO	68.8	0.27
CuZnAl-C ₆ H ₅ NH ₂	58.3	0.22

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις N



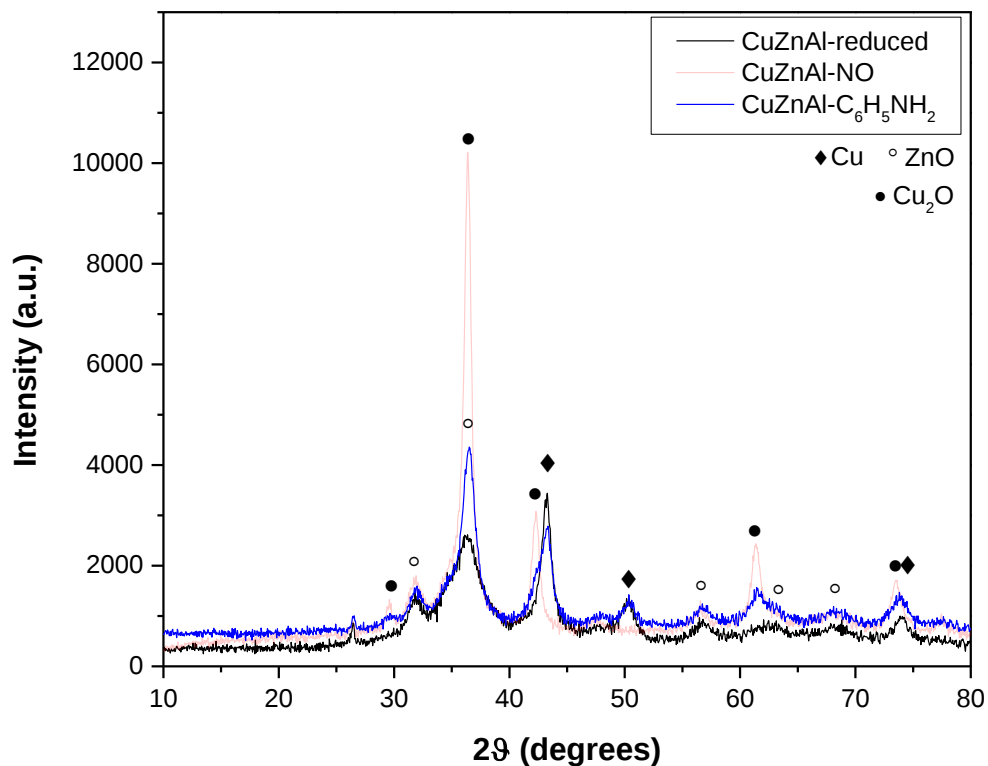
- Χαρακτηριστικές κορυφές Cu⁰
- επιτυχή αναγωγή του CuO → Cu⁰,

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις N



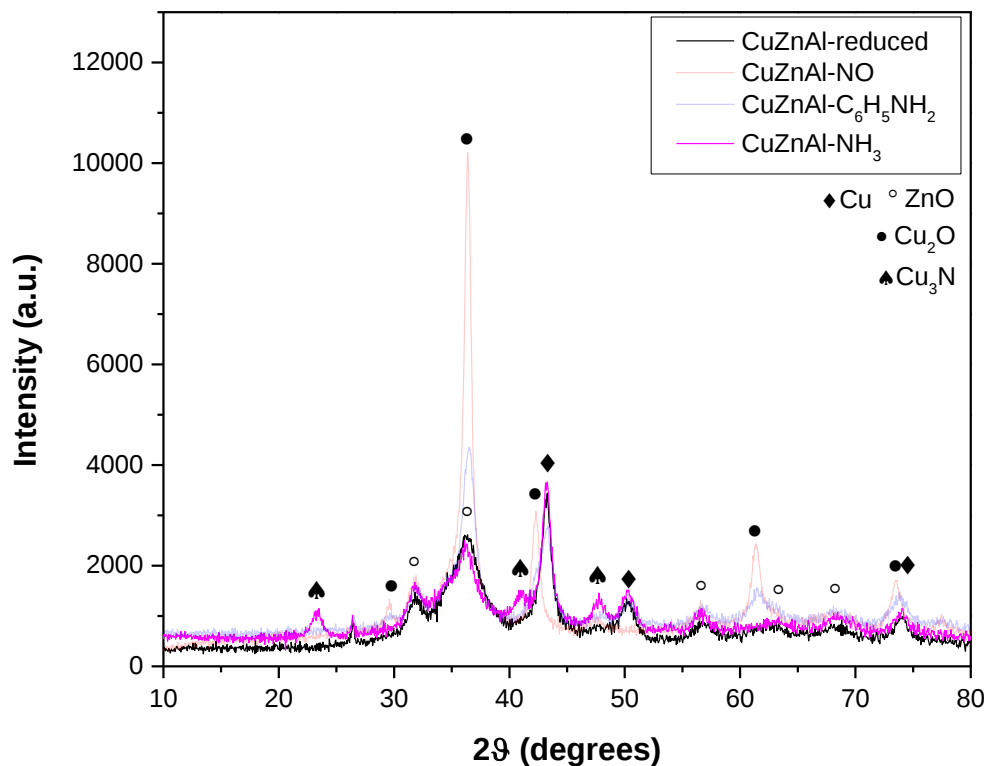
NO οξειδώνει πλήρως
τον μεταλλικό χαλκό
(Cu⁰) προς Cu⁺ (Cu₂O)

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις N



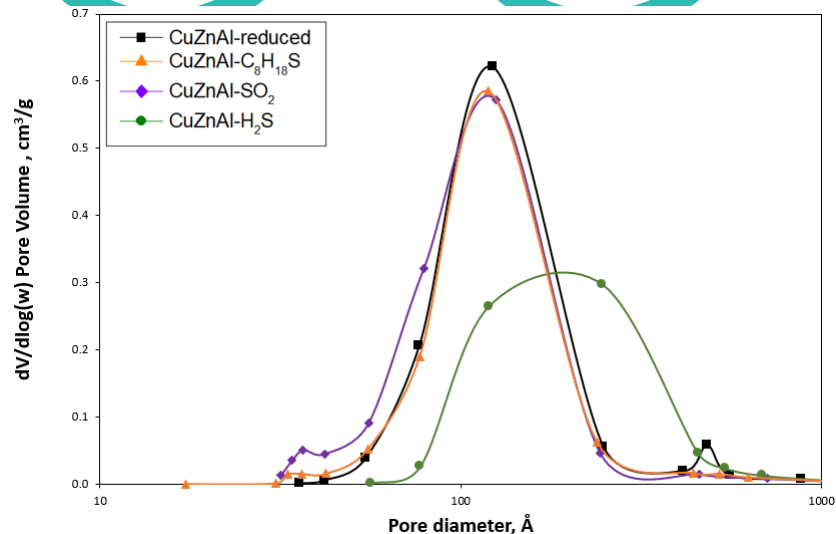
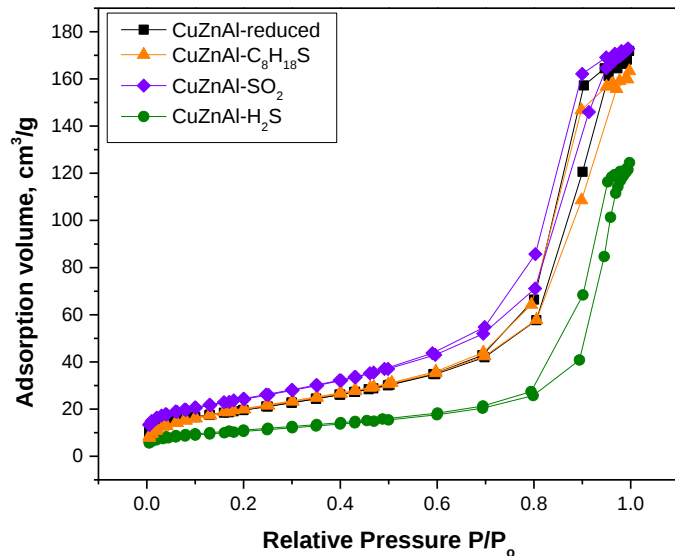
- Κορυφές του μεταλλικού Cu⁰ ορατές, μείωση στην έντασή τους,
- Σχηματισμός Cu₂O

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις N



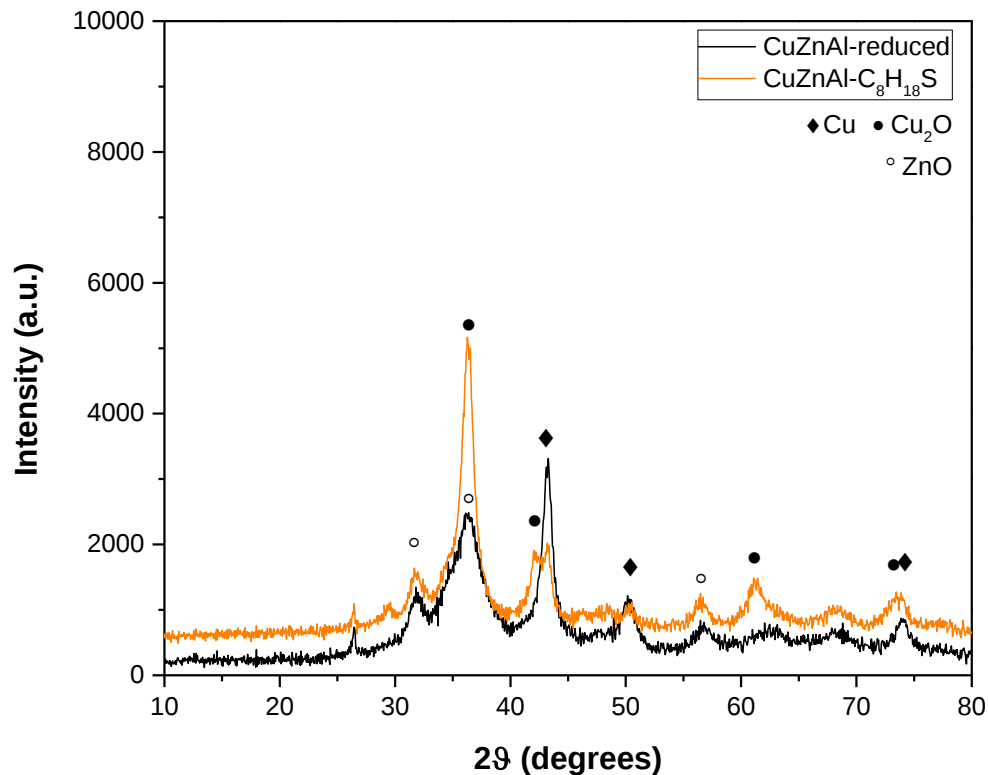
Ενσωμάτωση **N** στο
πλέγμα του μετάλλου,
Σχηματισμός
κρυσταλλικής φάσης
Cu₃N

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις S



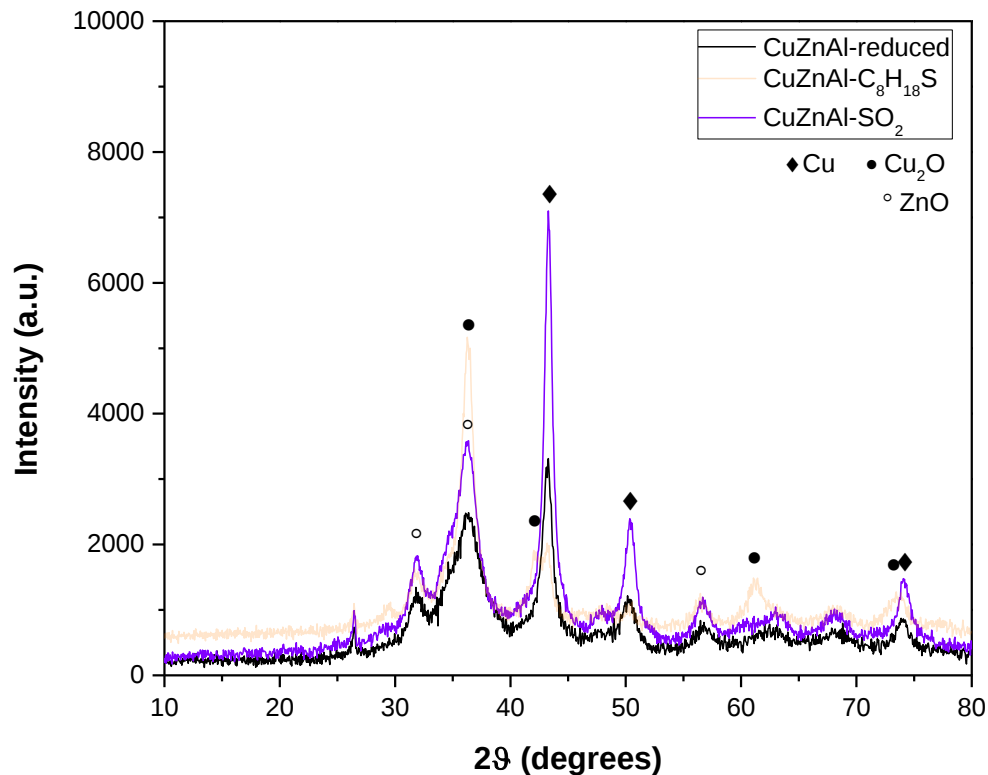
Καταλύτης	Επιφάνεια BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)
CuZnAl-reduced	71.4	0.26
CuZnAl-SO ₂	88.2	0.27
CuZnAl-H ₂ S	38.1	0.19
CuZnAl-C ₈ H ₁₈ S	75.6	0.24

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις S



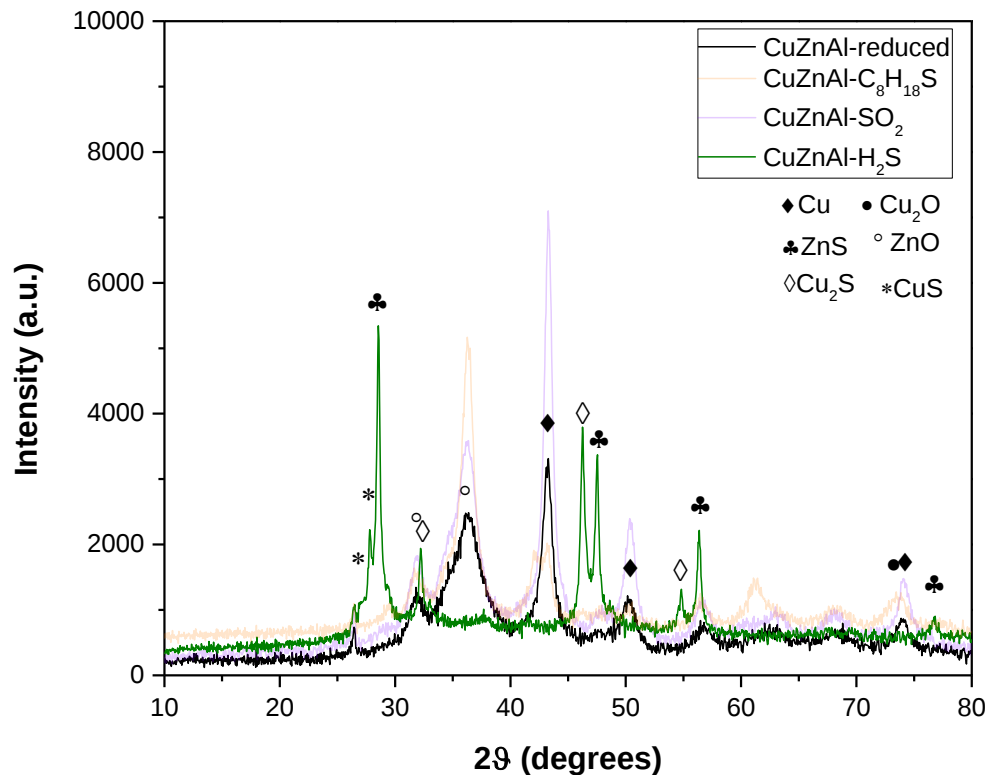
- Cu⁰ → μειωμένες σε ένταση, κυρίως στις $2\theta \approx 43.3^\circ$ και 50.4°
- Εμφάνιση κορυφών Cu₂O → μερική οξείδωση του Cu⁰

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις S



- Φάση Cu⁰ ακέραια
- Αύξηση της κρυσταλλικότητας

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών δηλητηριασμένων με ενώσεις S



Ολική απώλεια της
ενεργού φάσης Cu⁰,
Εμφάνιση:

- Cu₂S
- CuS
- ZnS

Πλήρη χημική μετατροπή
των ενεργών φάσεων του
καταλύτη

Αξιολόγηση καταλυτικής απόδοσης



In-situ αναγωγή σε
 H_2/N_2 στους 250 °C

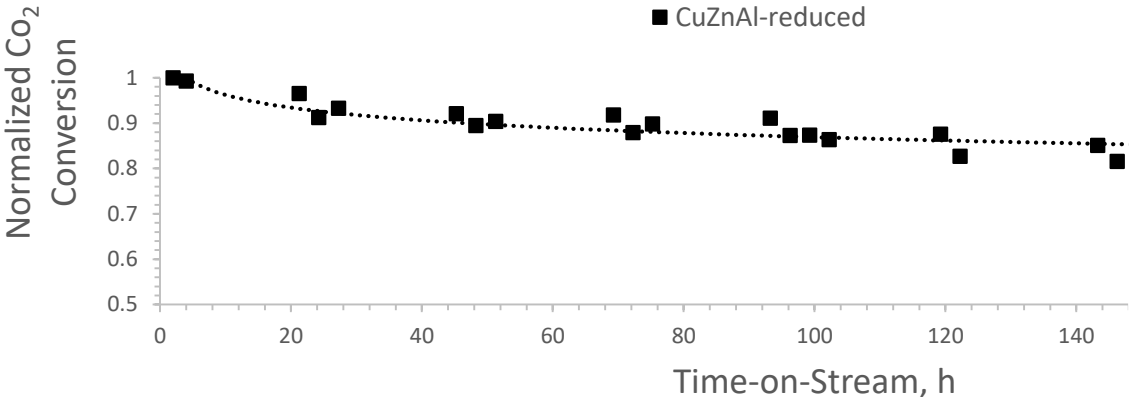
Πειραματικές Συνθήκες

- Θερμοκρασία αντίδρασης: **240 °C**
- Πίεση: **80 bar**
- Μοριακή αναλογία τροφοδοσίας $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3$
- GHSV: **8200 h⁻¹** (*Gas Hourly Space Velocity*)



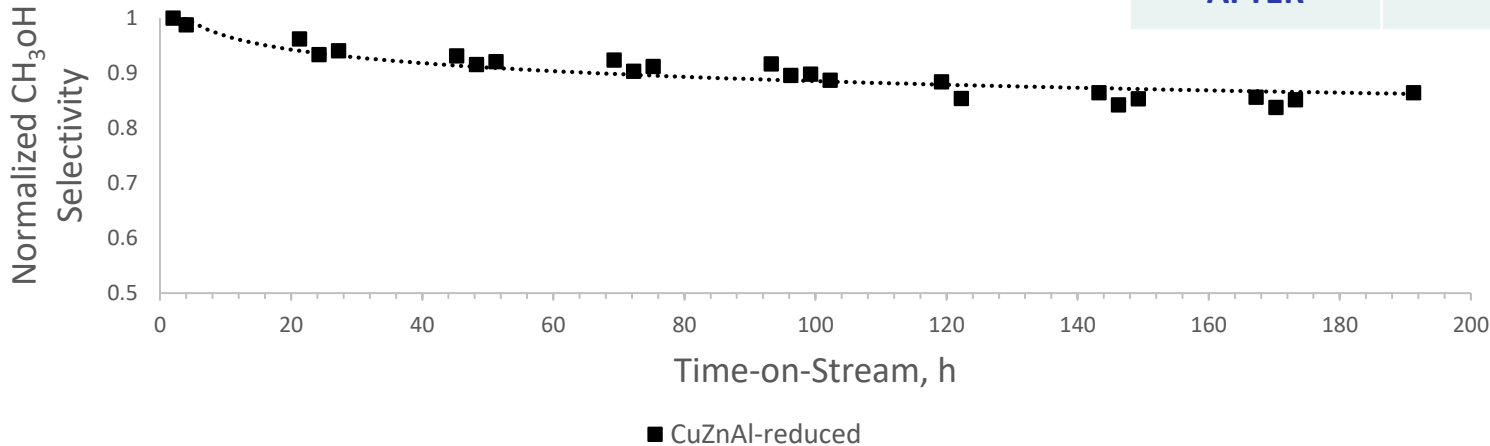
Καταλυτικά Αποτελέσματα

Normalized Activity



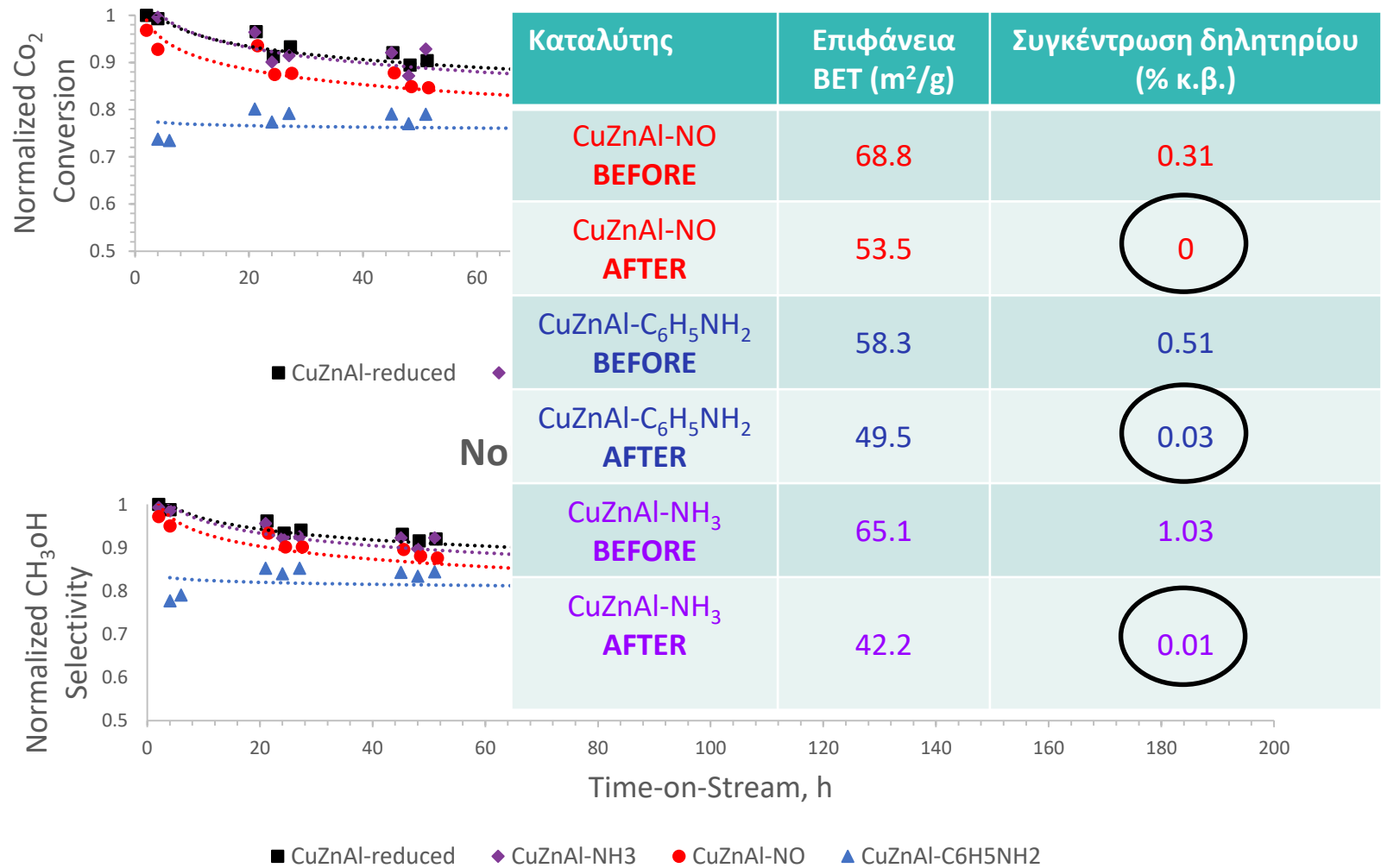
Καταλύτης	Επιφάνεια BET (m ² /g)
CuZnAl-reduced BEFORE	71.4
CuZnAl-reduced AFTER	51.3

Normalized Selectivity

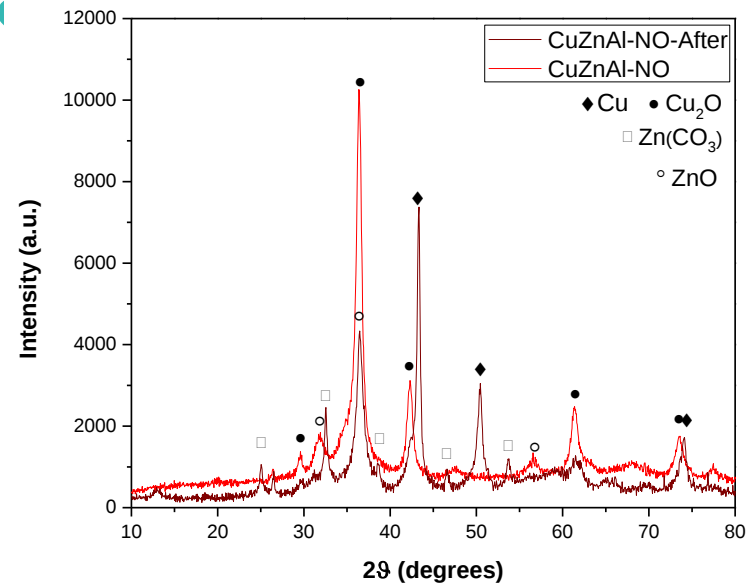
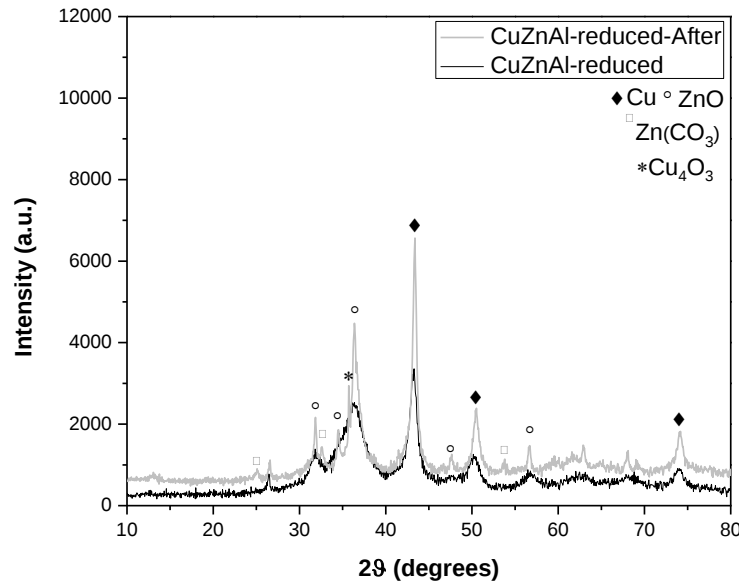


Καταλυτικά Αποτελέσματα

Normalized Activity



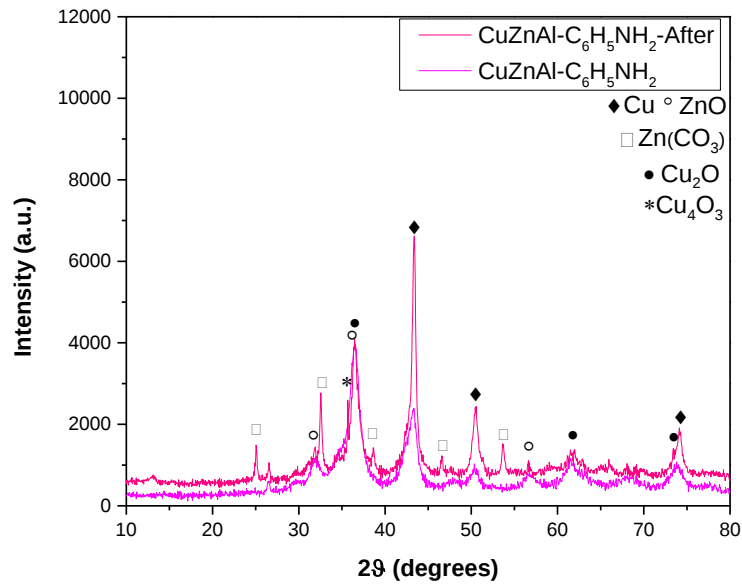
Αποτελέσματα χαρακτηρισμού δηλητηριασμένων καταλυτών



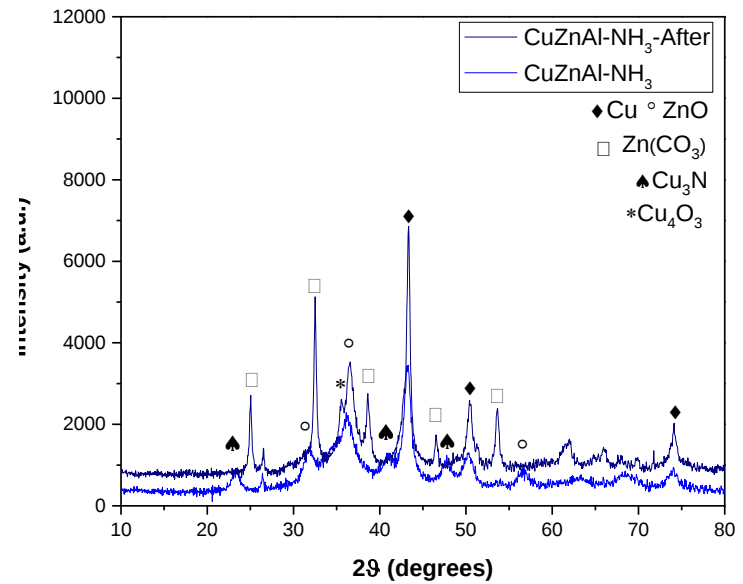
- Διατηρεί τις κύριες φάσεις (Cu $^{\circ}$, ZnO),
- Εμφάνιση κορυφών ZnCO $_3$ και πιθανή παρουσία Cu $_4$ O $_3$, δείχνουν επιφανειακή οξείδωση ή απορρόφηση CO $_2$

- Cu $_2$ O μετατρέπεται σε Cu $^{\circ}$
- Κορυφές ZnCO $_3$

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού δηλητηριασμένων καταλυτών

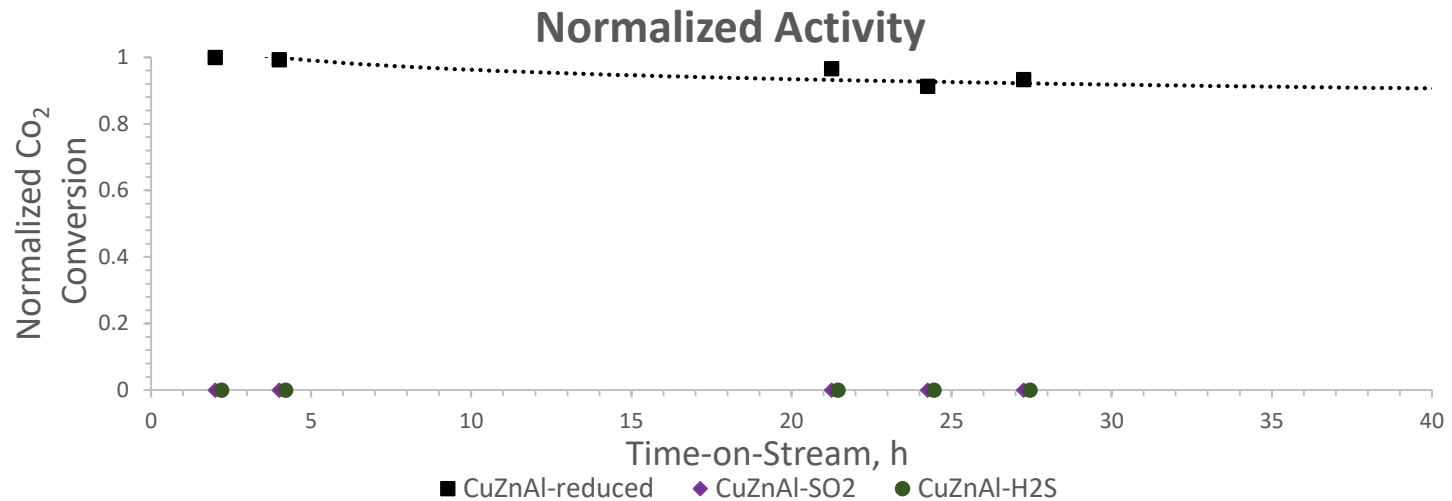


- Δομή του καταλύτη παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη
- Κορυφές ZnCO₃ & Cu₄O₃



- Κορυφές Cu₃N εξαφανίζονται
- Οι κορυφές Cu⁰ επανεμφανίζονται έντονα

Καταλυτικά Αποτελέσματα



SO_2

H_2S

Οι καταλύτες → πλήρως απενεργοποιημένοι

Συμπεράσματα

Μη-δηλητηριασμένος καταλύτης ► Απενεργοποιείται και ως προς την δραστικότητα και την εκλεκτικότητα ► **Συσσωμάτωση σωματιδίων- μείωση ειδικής επιφάνειας**

- **Αζωτούχες ενώσεις** (ειδικά NO και NH₃): **Σταθερή συμπεριφορά** → Αντιστρεπτή δηλητηρίαση
→ Ανθεκτικότητα του καταλύτη

NO	C ₆ H ₅ NH ₂	NH ₃
Οξειδώνει πλήρως το μέταλλο Cu σε Cu ₂ O	Οξειδώνει μερικώς το Cu σε Cu ₂ O	Σχηματισμός Cu ₃ N ► δεν επηρεάζει τη καταλυτική δράση του συστήματος
Παρόμοια καταλυτική δράση με τον μη-δηλητηριασμένο καταλύτη	Απομάκρυνση της προσροφημένης C ₆ H ₅ NH ₂ έως και TOS=6h ► Μείωση στην καταλυτική δράση και εκλεκτικότητα ως προς CH ₃ OH ► Πιθανώς λόγω πολικής/αρωματικής φύσης	Παρόμοια καταλυτική δράση με τον μη-δηλητηριασμένο καταλύτη

- Οι θειούχες, αναδείχθηκαν ως οι πιο δραστικές προσμίξεις → Προκαλούν **μη αναστρέψιμη** απενεργοποίηση του καταλύτη → προκαλώντας σοβαρή μείωση της καταλυτικής απόδοσης → **μηδενική απόδοση και μηδενική παραγωγή μεθανόλης**

Σας ευχαριστώ !



Coordinator



This project has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement n. 101136080.

Partners



M²ARE Project



M²ARE Project

m2are.eu

info@m2are.eu