

KAN CO₂ BLIVE INDUSTRIENS AFLØSER FOR FOSSILE BRÆNDSTOFFER?

En konstruktiv tilgang til at begrænse klimaforandringer er at fjerne det menneskeskabte CO₂ og udnytte det som ressource i stedet for.

Dette er idéen bag bæredygtig katalyse, som gør det muligt at omdanne CO₂ til en række industrielt relevante produkter.

Siden den industrielle revolution har mennesker forbrændt stigende mængder af fossile brændstoffer som kul, gas og olie, for at dække et voksende energibehov. Dette har medført en fantastisk teknologisk udvikling, men er kommet med en pris. Slutproduktet af forbrændingsreaktionen af fossile brændstoffer er nemlig CO₂, som sammen med andre drivhusgasser i atmosfæren får klodens temperatur til at stige.

Det giver anledning til en række klimaforandringer, som vi i disse år begynder at mærke effekterne af. Derudover har vi begrænsede reserver af fossile brændstoffer, hvilket ikke kun har betydning for vores fremtidige energiforbrug. De færreste tænker over, at en perlerække af produkter fra plastikflasker og bildæk til alskens industrielle kemikalier er produceret ud fra råolie. Alene dette faktum betyder, at vi bliver nødt til at tænke i alternative strategier – ligegyldigt om man anerkender klimakrisen eller ej.

Først og fremmest er der kommet fokus på overgangen til bæredygtige

og vedvarende energiteknologier som sol og vind. Samtidig har der de seneste år været en stigende interesse for, hvordan man kan omdanne CO₂ til værdifulde produkter. Forestil dig det drømmescenarie, at vi i fremtiden ikke ser CO₂ som en uønsket drivhusgas, men i stedet som en attraktiv carbon-kilde, der kan bruges som byggekloks for en lang række industrielt relevante produkter som brændstof, plastik, rengøringsmidler og medicin.

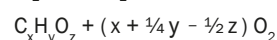
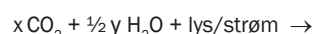
Katalytisk omdannelse af CO₂

I virkeligheden er en kemisk omdannelse af CO₂ ikke spor banebrydende, tværtimod. Det er en af de vigtigste reaktioner, som kendes fra naturen, og tilmed eksistensgrundlaget for hele dyreriget. Reaktionen kendes fra fotosyntesen, hvor CO₂ og vand omdannes til oxygen og plantemateriale ved hjælp af sollys. Det er netop denne proces, vi gerne vil efterligne ved at lave kunstig fotosyntese. Vi forsøger ikke at lave en tro kopi af naturens processer, men at udvikle processer, hvor resultatet er det samme: omdannelse af CO₂, som det ses ved følgende reaktioner:

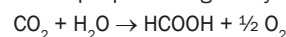
Naturlig fotosyntese:



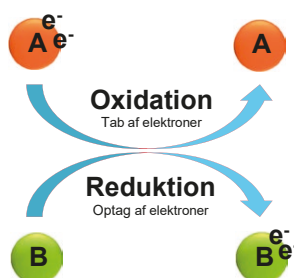
Kunstig fotosyntese:



Eksempel på kunstig fotosyntese:



Kunstig fotosyntese har et stort potentiale, idet CO₂ i røggasblandinger fra kraftværker og anlæg potentielt



I en oxidation afgives elektroner, mens der i en reduktion optages elektroner. Det totale antal af elektroner skal være bevaret, og derfor kan de to processer ikke ske uafhængigt af hinanden. Vi vil gerne omdanne CO₂ gennem reduktion, mens eksempelvis vand oxideres til oxygen.

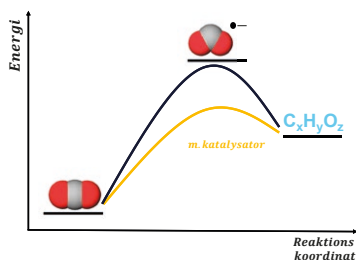
Om forfatterne



Sara Frank er specialestuderende i nanoscience ved Aarhus Universitet.



Nina Lock er uddannet kemiker og er lektor ved Institut for Ingeniørvidenskab ved Aarhus Universitet.
nlock@eng.au.dk



Forsimpleret energidiagram over omdannelsen af CO_2 til forskellige relevante produkter på formen $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, eksempelvis CO eller CH_4 . Jo lavere energi et molekyle har, des mere stabilt er det. Reaktionen forløber oftest gennem dannelsen af den vinklede radikalanion $\text{CO}_2^{\bullet-}$, som har en høj aktiveringsbarriere. Denne aktiveringsbarriere kan sænkes ved at tilføje en katalysator, som faciliterer en alternativ reaktionsvej og dermed øger reaktionshastigheden. Figuren er inspireret af Yun Zheng et al. (2017) og Andrea Álvarez et al. (2017).

kan omdannes helt eller delvist, inden den lukkes ud i atmosfæren.

En central udfordring ved at omdanne CO_2 er, at CO_2 er termodynamisk meget stabilt. Det er den mest oxiderede form for carbon, og der skal tilføres energi til systemet for at reducere CO_2 . Desuden er CO_2 et lineært molekyle, og for at gøre det reaktivt, kræves der typisk, at molekylet fysisk bøjes ved at tilføre en elektron og danne en CO_2 -radikalanion, hvilket er meget energikrævende. Det giver anledning til en høj aktiveringsbarriere, dvs. en energi, der skal tilføres, før vi kan opnå værdifulde produkter. Denne energibarriere er så høj, at det i praksis ikke kan betale sig at tilføre den mængde energi, det vil kræve at reducere CO_2 . Derfor anvendes katalysatorer, som sænker aktiveringsenergien, uden at katalysatoren selv bliver forbrugt i processen.

Naturlige katalysatorer kender vi for eksempel fra enzymer i kroppen, og i industrien udnytter man katalysatorer i alt fra vaskepulver til produk-

tion af kunstgødning og rensning af udstødningsgas fra biler. Hver katalysator er udviklet til specifikt at katalysere én bestemt reaktion.

Der findes allerede i dag et utal af katalysatorer, som kan reducere CO_2 , men fælles for dem er, at aktiveringsbarrieren stadig er høj. Derfor forsøger vi at få bedre forståelse for, hvordan en god katalysator er opbygget og opfører sig under reaktionen for at udnytte det til at lave endnu bedre katalysatorer.

Udvikling af bæredygtige katalysatorer

Når der skal designes nye katalysatorer til CO_2 -reduktion er det vigtigt, at de bygger på materialer, som er både billige og skalerbare. Samtidig skal energitilførslen ske i form af vedvarende energi som sol- eller vindenergi. Brugen af lys eller strøm

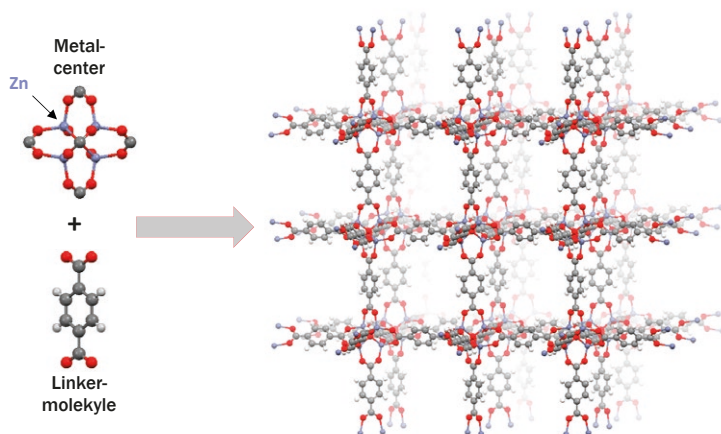
til at drive katalytiske processer kaldes henholdsvis fotokatalyse og elektrokatalyse.

Selvom ædelmetaller som platin og guld generelt anses som gode katalysatorer, vil vi gerne minimere brugen af disse, da deres forekomst i jordskorpen er lav, og dermed er de dyre. Det kan vi gøre ved at undersøge brugen af andre grundstoffer, der er lettilgængelige og samtidig har de krævede fysiske og kemiske egenskaber. Eller vi kan udnytte principper fra nanoscience, hvor vi eksempelvis optimerer brugen af metallerne i form af nanopartikler (dvs. partikler med stor overflade) eller udforsker potentialet af såkaldte hybrid-materialer bestående af både uorganiske metalcentre og organiske molekyler.

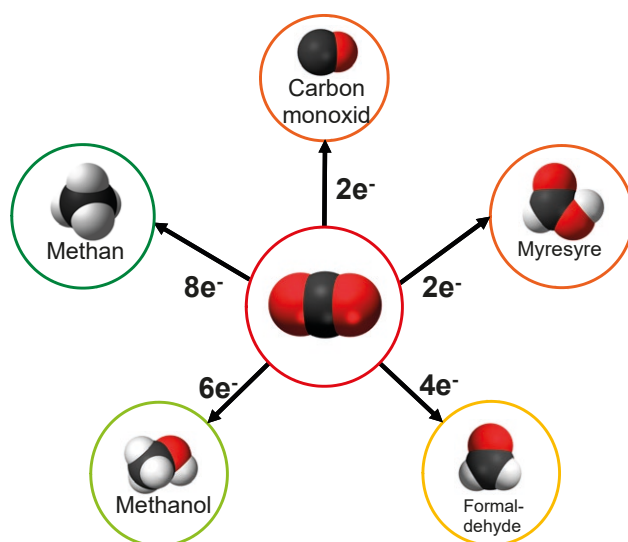
De aktive centre i katalytisk CO_2 -re-



Sara Frank i laboratorie ved Institut for Ingeniørvidenskab på Aarhus Universitet.
Foto: Nina Lock



Krystalstruktur af et metal-organisk netværk (MOF-5) opbygget af metalcentre forbundet af organiske linker-molekyler. Dette metal-organiske netværk indeholder zink (Zn) som det aktive metal. Strukturen er først publiceret af Hailian Li et al (1999).



Eksempler på mulige produkter for CO_2 -reduktion, som alle kun indeholder ét C-atom, repræsenteret sammen med antallet af elektroner involveret i hver reaktion. Jo flere elektroner, der er involveret, jo sværere er det generelt at få dannet produktet. Fælles for disse produkter er, at de er vigtige i industrien, og der bruges ressourcer på at lave dem.

duktion indeholder næsten altid metalatomer. Antallet af aktive metalatomer kan øges ved at lave såkaldte metal-organiske netværk. Et metal-organisk netværk er en porøs tre-dimensionel struktur, som bedst kan sammenlignes med en svamp. Det består af en række metalatomer forbundet af stive organiske molekyler. Materialet har små hulrum og kanaler (på nanometerstørrelse), som fører til et stort indre overfladeareal, der typisk er omkring $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Små molekyler som CO_2 kan diffundere ind i disse porer. Deponeres et metal-organisk netværk på en elektrisk ledende overflade, kan det anvendes som

katode-materiale i elektrokatalyse, hvor CO_2 kan bevæge sig inde i strukturen og derved blive omdannet direkte ved et af de utallige eksponerede metalatomer. Porøsiteten øger altså aktiviteten per metalatom betragteligt, og derved er der brug for mindre metal i sådanne katalysatorer sammenlignet med en solid metalklod. Udover metal-organiske netværk findes der også andre klasser af hybridmaterialer, herunder materialer bestående af to-dimensionelle lag eller én-dimensionelle kæder. Fælles for hybridmaterialerne er, at man kan skræddersy deres egenskaber igennem valget af metal og organisk

linker-molekyle. Det betyder, at vi kan optimere de fysiske og kemiske egenskaber, såsom elektrisk ledningsevne eller lysabsorption, ved at variere de molekulære byggesten, der indgår i katalysatoren.

CO_2 som byggesten i den kemiske industri

Produkter fra CO_2 -omdanning er byggesten for en række kemikalier, som vi i dag bruger ressourcer på at fremstille, blandt andet fra råolie. Designet af vores katalysator, herunder metallet der indgår, samt reaktionsbetingelserne, er afgørende for, hvad vi omdanner CO_2 til. Generelt er det sværere at designe en katalysator, som kan omdanne CO_2 til et produkt, hvor det kræver, at mange elektroner, hydrogen-, oxygen- og carbonatomer skal mødes.

Derfor omdannes CO_2 ofte til carbonmonoxid (CO) eller myresyre (HCOOH), der begge er eksempler på en to-elektronreduktion. Disse produkter kan vi allerede i dag danne med høj effektivitet. CO kan bruges i blandt andet den såkaldte Fischer-Tropsch-proces, hvor det reagerer med hydrogen og omdannes til flydende brændstof. Desuden kan CO anvendes i medicinalindustrien. Myresyre anvendes til fremstilling af blandt andet farvestoffer, pesticider og medicin.

CO_2 kan også omdannes til formaldehyd (HCHO), som er en vigtig byggesten i en lang række af materialer og kemiske reaktioner. Det er især brugt i træ-komposit materialer til møbler og i byggeindustrien.

Methanol og methan, der er andre mulige produkter fra CO_2 -omdanning, kan anvendes direkte som brændstof i eksisterende teknologier, både i forbrændingsmotorer og til produktion af strøm i brændselsceller. Methanol er som væske let at opbevare og transportere, mens methan er den primære bestanddel i naturgas. Når methan eller methanol forbrændes omdannes det til CO_2 , som man vil kunne reducere igen og i princippet udnytte i en uendelig cyklus.

Bæredygtig omdannelse af CO₂ ved brug af lys eller strøm

Omdannelse af CO₂ kræver, selv med en katalysator, at der skal tilføres nok energi til at passere en aktiveringsbarriere for reaktionen. Hvis energien for at overvinde denne kommer fra sollys, kaldes processen for fotokatalyse, og hvis energien kommer fra strøm, kaldes den elektrokatalyse. Processerne bygger overordnet set på samme princip, men med en central forskel i, hvorvidt oxidations- og reduktionsreaktioner sker på to adskilte elektroder (elektrokatalyse) eller typisk på overfladen af samme materiale (fotokatalyse). I konventionel produktion anvendes termisk katalyse, hvor energi tilføres i form af varme.

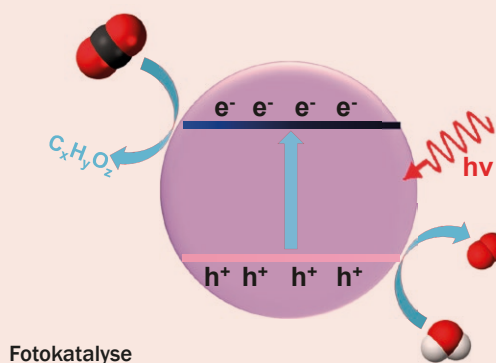
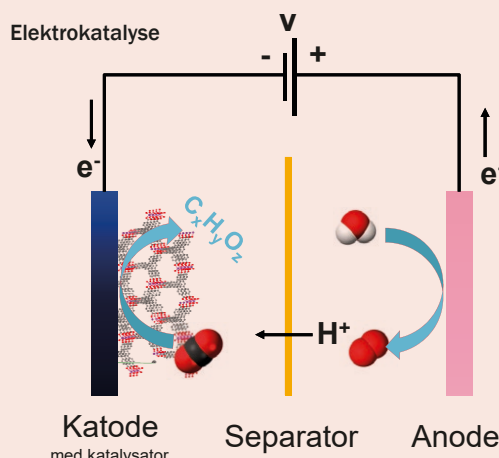
I elektrokatalyse anvendes to elektroder, en positiv anode og en negativ katode, en elektrolyt (opløsning af et salt), og en separator, som tillader, at ioner kan bevæge sig på tværs, men blokerer for transport af elektroner. Spændingsforskellen mellem katoden og anoden genereres ved hjælp af en strømforsyning, så det er altså her, vi betaler den energi, der skal til for at drive reaktionen. Det er selvfølgelig altafgørende, at energien stammer fra vedvarende energikilder, så der ikke brændes kul af på et kraftværk for at drive processen. Hvis elektrolytten er en vandig opløsning, og anoden er tilstrækkeligt positiv, kan vand (H₂O) oxideres til oxygen (O₂) under frigivelse af protoner og elektroner. Både protoner og elektroner transporteres til katoden, hvor vores katalysator er placeret og kan facilitere reduktionen af CO₂ til et værdifuldt produkt på formen C_xH_yO_z, eksempelvis CO eller CH₄.

I fotokatalyse udnyttes energien fra solen. Her er katalysatoren et halvledermateriale, som kan absorbere sollys og derved danne positive og negative ladninger (elektron-hul par). Ved at adskille de positive og negative ladninger, kan de bruges til henholdsvis oxidations- og reduktionsreaktioner på overfladen af katalysatoren. I en vandig opløsning eller suspension kan H₂O oxideres til O₂, mens CO₂ reduceres, ligesom i elektrokatalysen.



Forsøg med fotokatalyse i laboratoriet.

Foto: Ida Jensen, AU foto



Flere forskningsgrupper har på imponerende vis været i stand til direkte at omdanne CO₂ til produkter som indeholder flere carbonatomer. Dette er ekstremt lovende, da disse kan bruges som byggesten for polymerer til blandt andet tøjproduktion og plastik.

Teknologiske gennembrud er nødvendige

Der er uden tvivl et stort potentiale i kunstig fotosyntese og omdannelsen

af CO₂ til værdifulde produkter. Derfor er det også et forskningsfelt, hvor interessen er eksploderet! På trods af det, er der lang vej, før vi kan afløse fossile brændstoffer med ren CO₂. Omdannelsen af CO₂ er generelt for ineffektiv og koster for meget i energi til, at det i dag kan betale sig, medmindre vi kan koble det med overskudsenergi fra for eksempel vindmøller. Men som beskrevet i denne artikel vil nye og bedre katalysatorer kunne hjælpe med at gøre

processen mindre energikrævende, så vi kan omdanne CO₂ til produkter som brændstof, medicin, t-shirts, industrielle kemikalier eller bæredygtige havemøbler. Ja, hvis vi i Danmark skal opfylde en målsætning om at reducere CO₂-udledningen med 70 % inden 2030, kan det være tvingende nødvendigt at opnå denne form for teknologiske gennembrud. Den gode nyhed herfra er, at jagten på den helt rigtige katalysator allerede er i gang!

Videre læsning

Yun Zheng et al., Nano Energy, 40, 2017, 512-539, DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.08.049

Andrea Álvarez et al., Chem Phys Chem, 18, 22, 2017, 3135-3141, DOI: 10.1002/cphc.201700782.

Hailian Li, et al, Nature, 1999, 402, 276, DOI: 10.1038/46248