



# JAGTEN PÅ DEN RENE CO<sub>2</sub>

**I Power-to-X kan CO<sub>2</sub> indgå som værdifuld ressource i fremstillingen af produkter som metanol og forskellige brændstoffer. Hvis der skal være god økonomi i denne produktion, kræver det dog, at CO<sub>2</sub>-strømmene er meget rene. Og det er en væsentlig udfordring.**

Om forfatterne



Morten Thellefsen er kemiingeniør, ph.d. hos Topsoe A/S, hvor han er projektleder for R&D aktiviteter med CO<sub>2</sub> rensning. Han har arbejdet i over 20 år med udvikling af teknologi til svovl fjernelse fra røg-gasser og produktion af svovlsyre. [mfn@topsoe.com](mailto:mfn@topsoe.com)



Martin Østberg er kemiingeniør, ph.d. hos Topsoe A/S. Han har arbejdet med teknologi og katalysatorer til fremstilling af hydrogen og syntesegas herunder P2X i over 20 år. Arbejder i R&D projektet for rensning af CO<sub>2</sub>. [mro@topsoe.com](mailto:mro@topsoe.com)

I Power-to-X (P2X) dækker "X" over en lang række kemiske produkter. Vi skelner imellem produkter, der ikke indeholder carbon som hydrogen og ammoniak (NH<sub>3</sub>), og carbon-holdige produkter som metan (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH) og carbonhydrid-baserede brændsler (benzin, flybrændstof, diesel). De sidste kræver, at der etableres et kredsløb af carbon. Dette kredsløb vil typisk indeholde carbondioxid (CO<sub>2</sub>) som en fødestrøm til produktion af X, der så ved forbrug gendannes til CO<sub>2</sub>. Den anden fødestrøm til de carbon-holdige produkter er hydrogen (H<sub>2</sub>). Det interessante ved disse carbon-holdige produkter er, at de har en høj energitæthed, og det er i høj grad relevant, da det er dyrt og besværligt at oplagre og til dels transportere store energi-mængder som

hydrogen, der har lav energitæthed, fordi det er på gasform.

Produktionen af disse carbonholdige kemikalier kræver en række katalytiske processer. Fælles for katalysatorerne, der benyttes til denne omdannelse af elektrisk energi (power) til kemisk energi i X, er, at de er følsomme over for kemiske stoffer, der påvirker deres funktion (katalysator-gifte) og derved begrænser katalysatorens funktion og levetid. En katalysator til et kemisk anlæg til Power-to-X forventes at have minimum et par års levetid. H<sub>2</sub> vil typisk produceres ved elektrolyse af vand (H<sub>2</sub>O) og vil være af relativ god kvalitet med hensyn til katalysatorernes følsomhed. Anderledes forholder det sig med CO<sub>2</sub>-strømmen til anlægget. Selv om der bruges en rensset CO<sub>2</sub>-fødestrøm

med 99,9% CO<sub>2</sub>, kan de sidste 0,1% eller endda de sidste 0,001% være meget kritiske for katalysatorerne i anlægget og være afgørende for, om processen kan forløbe. Vi vil her gennemgå en række forskellige CO<sub>2</sub>-kilder, der kan være en mulig fødestrøm til et P2X-anlæg og reddegøre for de kritiske stoffer, der kan stå i vejen for en succesfuld produktion af et carbon-holdigt produkt i anlægget.

Når vi omtaler CO<sub>2</sub>-kilder karakteriserer vi dem i dag som *bæredygtige* eller *ikke bæredygtige*. De bæredygtige er ofte bio-baserede og kan være CO<sub>2</sub> fra gæring og fermentering, CO<sub>2</sub> fra biogas-produktion, CO<sub>2</sub> fra biomasseforbrænding og endelig direkte CO<sub>2</sub>-fangst fra luften (direct air capture, DAC). Ikke bæredygtige CO<sub>2</sub>-strømme kan være

CO<sub>2</sub> fra cement- og metalproduktion, herunder stålværker, CO<sub>2</sub> fra forbrænding af fossile brændstoffer (kul, olie, naturgas), CO<sub>2</sub> fra kemisk produktion herunder produktion af hydrogen og ammoniak baseret på fossile fødestrømme. Forbrænding af affald vil resultere i en blanding af bæredygtig og ikke-bæredygtig CO<sub>2</sub> og er derfor svær at karakterisere.

I dag er det sådan, at hvis et P2X-produkt skal anses for at være grønt (bæredygtigt) skal CO<sub>2</sub>-kilden være bæredygtig.

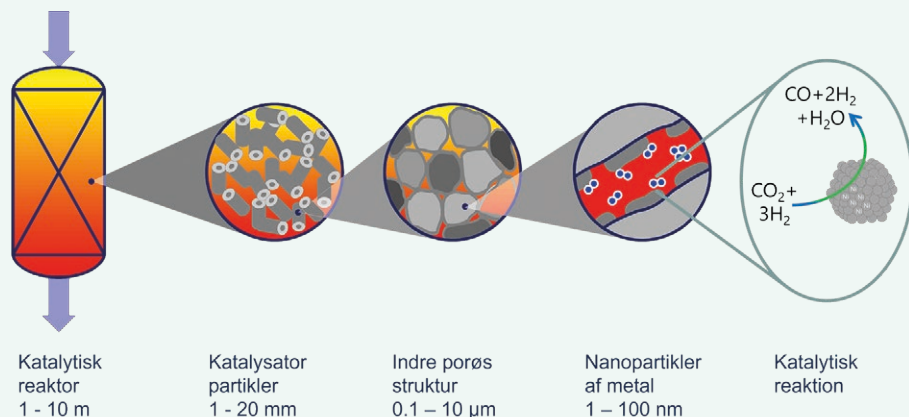
### CO<sub>2</sub> fra fermentering

En af de mulige fødestrømme, som anses for at være temmelig "ren" er CO<sub>2</sub> fra fermentering. Den indeholder svovlkomponenter som hydrogensulfid (H<sub>2</sub>S), dimethylsulfid ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)) og muligvis andre i ppm-niveauer (dvs. omkring 0,0001 %). Det er lavt nok til brug af CO<sub>2</sub>'en til fødevarer, for eksempel sodavand, men det er for højt niveau for katalysatorer. CO<sub>2</sub> fra fermentering vil også indeholde etanol (op til 0,01 vol %) og metanol. Og der vil være spor af andre carbonhydrider (aldehyder, etylethanoat, ketoner samt BTX (benzen, toluen, xylene)). Da der tilføres luft til fermenteringen (aerob fermentering), giver dette også spor af NO<sub>x</sub> og SO<sub>2</sub>.

Katalysatorerne kræver, at niveauet af svovlkomponenter kommer ned på cirka 10 ppb (0,000001 %) Andre stoffer kan accepteres i ppm-niveau (0,0001%). Da denne CO<sub>2</sub>-strøm som nævnt er ren nok for fødevarerproduktion, vil den have en højere værdi end andre CO<sub>2</sub>-strømme, der kræver rensning. Men selv med denne renhed skal der til et P2X-anlæg yderligere rensning til for at fjerne primært svovlkomponenterne.

Svovlniveauet stiger markant, hvis CO<sub>2</sub>-kilden kommer fra en anaerob fermentering, for eksempel biogasproduktion. Biogas indeholder foruden metan cirka 35 – 45 vol% CO<sub>2</sub>. Her kan være op til 0,1-1,0 vol% svovlkomponenter, primært

## Katalysatorer til Power-to-X

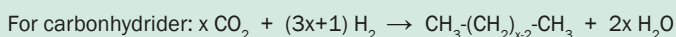
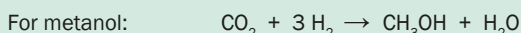
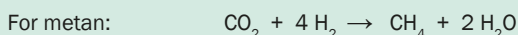


Der bruges ofte nikkel-baserede katalysatorer til at omdanne CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> til den gas, der kan danne metanol og carbonhydrider. Nikkel er fordelt som nano-partikler i en porøs bærer af keramik, hvor reaktanter kan adsorberes på nikkeloverfladen, og den katalytiske reaktion kan finde sted. Svovl sætter sig (adsorberer) også på nikkeloverfladen, hvilket medfører en kraftig reduktion af muligheden for, at den katalytiske reaktion kan forløbe. Faktisk bestemmes det katalytiske overfladeareal af en nikkel-baseret katalysator ud fra mængden af svovl, katalysatoren kan binde til sig. Det kaldes svovl-kapacitet.

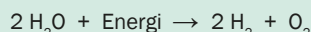
Grundstrukturen er en keramisk struktur med små kanaler (porer), der hjælper til at give en meget stor overflade (op til 200 m<sup>2</sup>/g svarende til 28 fodboldbaner per kg). Det hjælper til at opnå en stor overflade, hvor der kan være mange nano-partikler og dermed en stor nikkeloverflade.

## Katalytiske processer

Den katalytiske proces, der producerer et carbonholdigt produkt, er kendetegnet ved en af følgende kemiske reaktioner:



H<sub>2</sub> laves ud fra elektrolyse af vand, der kan skrives således:



En stor del af energimængden, der benyttes til fremstillingen af H<sub>2</sub>, går til at fjerne oxygen fra CO<sub>2</sub>-molekylet, hvorved vand gendannes. Derfor taber vi en del af energien, når den elektriske energi konverteres til kemisk energi.

hydrogensulfid (H<sub>2</sub>S). Det kræver, at der foretages en grovrensning, der reducerer niveauet ned til cirka 1 ppm før en finrensning fjerner resten af svovlkomponenterne ned til det ønskede niveau på under 10 ppb. Der vil også være ammoniak i gassen, men denne er ikke kritisk for katalysatorerne, da det typisk reagerer (dekomponerer) til H<sub>2</sub> og nitrogen (N<sub>2</sub>) på katalysatoren, hvor

H<sub>2</sub> er en af reaktanterne og N<sub>2</sub> er inert for den katalytiske proces. Carbonhydrider omsættes effektivt i fermenteringen, og niveauet af andre carbonhydrider vil være minimalt (dvs. ikke målbart).

### CO<sub>2</sub> fra røggasser

CO<sub>2</sub> kan også opsamles fra røggasser fra forbrændingsprocesser. For delen er, at røggasser indeholder





Et luftfoto af et olieraffinaderi ved nattetide. Mon det afløses af anlæg der håndterer CO<sub>2</sub> og P2X i fremtiden? Foto: Shutterstock.

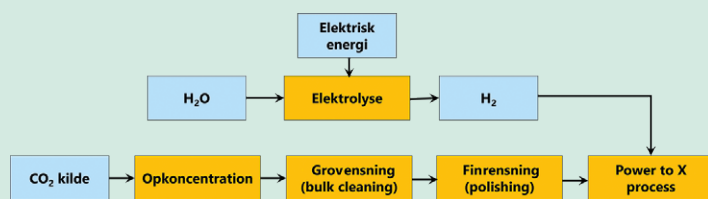


Illustration af power to X processer fra CO<sub>2</sub> kilde til produkt.

## Farven af H<sub>2</sub>

H<sub>2</sub> er i virkeligheden en farveløs gas, men den gives "farver" for at skelne mellem oprindelsen. Kemisk set er der ikke forskel. H<sub>2</sub> dannet ud fra naturgas eller anden carbonhydrid med damp reformering kendetegnet som **sort** H<sub>2</sub>, da der udledes betydelig mængder CO<sub>2</sub> ved processen. Disse anlæg kan designes, så den producerede CO<sub>2</sub> opsamles, så omtaler vi den producerede H<sub>2</sub> som **blå** H<sub>2</sub>. Endelig er der produktion af helt CO<sub>2</sub>-fri H<sub>2</sub> f.eks. ved elektrolyse af vand eller ud fra biobaserede kilder. Dette omtales som **grøn** H<sub>2</sub>.

betydelig mængder CO<sub>2</sub>, så det er lettere at opnå en høj koncentration end ved at opsamle CO<sub>2</sub> fra atmosfærisk luft. Røggasser vil ofte have CO<sub>2</sub>-koncentrationer på mellem 10 og 15 vol% CO<sub>2</sub>, og ved at tilføre beriget luft eller endda ren dioxygen (O<sub>2</sub>) til forbrændingen kan koncentrationen øges betydeligt. Ved afbrænding i ren O<sub>2</sub> fås i princippet en gas kun bestående af H<sub>2</sub>O og CO<sub>2</sub>, hvorfra vandet kan kondenseres, og

man derved kan opnå en tæt ved 100% CO<sub>2</sub>-gasstrøm. Det er dog dyrt at producere rent O<sub>2</sub>, og høje forbrændingstemperaturer stiller store krav til konstruktionsmaterialer af brænder og brandkammer.

Hvis det afbrændte materiale er biomasse, får man som tidligere nævnt en bæredygtig CO<sub>2</sub>-strøm. Processerne til at opsamle/opkoncentrere CO<sub>2</sub> en afhænger ikke af,

hvad der brændes af. Her udnytter man, at CO<sub>2</sub> er en sur gas, som kan opsamles af en basisk væske, oftest en amin-opløsning, eller basisk materiale som brændt eller læsket kalk (CaO / Ca(OH)<sub>2</sub>). Typisk vaskes røggassen med den basiske væske, der fanger CO<sub>2</sub>'en sammen med andre sure komponenter, for eksempel SO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub>. Ved ændring af tryk (lavere) og/eller temperatur (højere) i et andet apparat kan CO<sub>2</sub>'en frigives fra væsken, som så kan recirkuleres og opsamle nyt CO<sub>2</sub> fra røggassen. Den rene CO<sub>2</sub>-strøm kan så bruges til P2X-formål eller pumpes ned i undergrunden. For faste stoffer, der danner et karbonat som kalk (CaCO<sub>3</sub>), skal der ofte varmes en del mere op for at kalcinere (frigive CO<sub>2</sub>) og gendanne oxidet (CaO).

Ved produktion af cement kalcineres en stor mængde CaCO<sub>3</sub>, der udover røggassens CO<sub>2</sub> fra det brugte brændsel, bidrager til en røggas med et højt CO<sub>2</sub>-indhold. Aalborg Portlands cementfabrik er derfor kendt som den største CO<sub>2</sub>-udleder i Danmark. Røggassen er med sit høje CO<sub>2</sub>-indhold meget attraktiv at opkoncentrere. Den er dog ikke bæredygtig, heller ikke CO<sub>2</sub> fra kalk regnes som værende bæredygtig, da det er deponeret CO<sub>2</sub>, der gendannes.

Kvaliteten (renheden af CO<sub>2</sub>-strømmen) afhænger meget af, hvad der renses for i processen specielt af SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO og HCl. Der vil også være spor af metaller som kviksølv, arsen og selen, som også er giftige for en katalysator. Derfor kan der være store udfordringer med at opnå den ønskede renhed til brug i en katalytisk proces af denne CO<sub>2</sub>-strøm.

Der er også en lang række metalproducerende anlæg (stålværker mm.), der producerer lignende CO<sub>2</sub>-strømme, når metalmalmen skal omdannes til flydende rent metal. Denne proces kræver, at man tilføjer carbon i form af koks, som under høj temperatur vil omdanne malmen til rent metal under

| CO <sub>2</sub> - kilde                               | Bæredygtig            | Brugbarhed til P2X | Kommentar                                                                                          |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fermentering (aerob)                                  | Ja                    | **/**              | Nogle kræver kun finrensning                                                                       |
| Fermentering (anaerob)                                | Ja                    | **                 | Indeholder meget svovl kræver både bulkrensning og finrensning                                     |
| Røggas (biobrændsel)                                  | Ja                    | *                  | Afhængigt af brændsel, indeholder mange komponenter                                                |
| Røggas (fossilt)                                      | Nej                   | *                  | Afhængigt af brændsel, indeholder mange komponenter                                                |
| Oxyfuel forbrænding                                   | Nej (ja ved biomasse) | */**               | Dyr pga. ren oxygen, kan være relativt ren                                                         |
| Cement                                                | Nej                   | */**               | Mange komponenter, men høj CO <sub>2</sub> -koncentration                                          |
| Metal produktion                                      | Nej                   | *                  | Mange komponenter                                                                                  |
| Direkte fra luft (Direct air capture)                 | Ja                    | **                 | Renheden meget afhængigt af lokation. Dyr proces                                                   |
| Kemisk produktion af H <sub>2</sub> / NH <sub>3</sub> | Nej                   | ***                | Svovlfri og høj koncentration                                                                      |
| Kemisk produktion af etylenoxid                       | Nej                   | **                 | Indeholder alkener, oxygen-holdige carbon-hydrider og klorider. Høj CO <sub>2</sub> -koncentration |

Tabellen viser en oversigt over CO<sub>2</sub> kilder, om de er regnet for bæredygtige eller ej. \*\*\* betyder at de er velegnet til katalytisk brug, \*\* moderat brugbare, mens \* er kompliceret at benytte til katalytisk produktion og derved mere omkostningstunge.

dannelse af CO<sub>2</sub>. Røggassen fra disse processer vil svinge i indhold af andre komponenter, som ligesom for cementanlæg kan vanskeliggøre finrensning til produktion baseret på katalytiske processer.

### CO<sub>2</sub>-fangst fra luft

Renheden af CO<sub>2</sub>-strømme, der laves ved at trække CO<sub>2</sub> ud direkte fra luft, vil faktisk afhænge af, hvor det foregår. Metoden svarer meget til, hvordan vi tager CO<sub>2</sub> ud af røggas, det vil sige vaske CO<sub>2</sub> ud af luften eller fange CO<sub>2</sub> på et fast stof. Vi ved, at der er forhøjet niveau af NO<sub>2</sub> i byer med meget biltrafik, ligeledes vil der være mere SO<sub>2</sub>, hvis der er industri, der udleder SO<sub>2</sub> i nærheden. Ligeledes gælder andre kemiske stoffer, der kan vaskes med ud af luften. På grund af den meget lave CO<sub>2</sub>-koncentration i atmosfæren, er det ret dyrt at danne CO<sub>2</sub>-strømme på denne måde.

Endelig produceres CO<sub>2</sub> som et biprodukt i flere kemiske anlæg

herunder produktion af hydrogen, ammoniak og etylenoxid. For de to første kan der produceres blå hydrogen og ammoniak ved at opfange CO<sub>2</sub>-produktion fra en traditionel fødestrøm (naturgas, nafta eller andet fossilt). Denne CO<sub>2</sub> er helt uden svovl, da det er fjernet ved den katalytiske proces og indeholder typisk ikke kritiske stoffer for katalysatorer.

I tabellen er der lavet en opsummering af mulige CO<sub>2</sub>-kilder til Power-to-X, der viser, at den bedste og billigste CO<sub>2</sub>-strøm er fra kemisk produktion af hydrogen eller ammoniak, da den allerede er rensset for de mest kritiske stoffer. Af de biologiske bæredygtige CO<sub>2</sub>-strømme, er den bedste fra aerob fermentering, men denne er også populær til andre anvendelser og kan derfor være højere i pris. Den produceres også kun få steder i verden (USA og Brasilien) i tilstrækkeligt store mængder til at danne grundlag for at bygge et P2X-anlæg.

Nogle af de store CO<sub>2</sub>-kilder, som fra cement- og stålproduktion, kræver meget rensning og medfører derfor også betydelige omkostninger at benytte i P2X-produktionen. Ligeledes vil CO<sub>2</sub> fra biomasseafbrænding være omfattet af høje omkostninger for opkoncentrering og oprensning. Selvom sidstnævnte er en bæredygtig CO<sub>2</sub>-kilde, som vil være attraktiv at benytte, kan det være bedre at sende den til oplagring i undergrunden, hvis der er bedre (ikke bæredygtige) kilder til rådighed.

Ud fra kortlægning af CO<sub>2</sub>-kilder og konkrete projekter arbejder vi på Topsoe A/S på at udvikle optimale processer til at udnytte CO<sub>2</sub> katalytisk til produktion af produkter som metan (naturgas), metanol, flybrændstof, benzin med mere. Håndtering (dvs. rensning) af CO<sub>2</sub> er en central del af disse anlæg og en vigtig faktor for at opnå en robust og økonomisk produktion. ■