



KEMISKE UDFORDRINGER VED CO₂-FANGST

Fangst af CO₂ direkte fra luften og fra røggasser bliver et vigtigt værktøj til at nedbringe atmosfærens indhold af CO₂ i fremtiden. Effektiviteten af de materialer – såkaldte sorbenter – som CO₂ skal binde sig til og efterfølgende frigives fra igen, er helt afgørende for mulighederne i denne teknologi. Derfor arbejder kemikere hårdt på at udvikle nye og bedre sorbenter.

Om forfatterne:

Aleksa Petrovic er ph.d.-studerende og arbejder med at udvikle nye sorbenter til brug i Post Combustion Capture, som tackler de væsentlige begrænsninger ved eksisterende sorbenter.
ap@chem.ku.dk

Anders Grundtvig Utzon er ph.d.-studerende og arbejder med at udvikle nye sorbenter til Direct Air Capture.
agu@chem.ku.dk

De er begge tilknyttet lektor Ji-Woong Lee's forskningsgruppe ved Kemisk Institut, Københavns Universitet.



De to forfattere.

Før den industrielle revolution var koncentrationen af CO₂ i atmosfæren omkring 0,028 % (280 ppm) – i dag er den 0,042% (420 ppm) og stigende. Hvis vi vil undgå, at den høje koncentration af CO₂ får den globale temperatur til at stige mere end 1,5-2 °C, må vi have denne udvikling vendt. På sigt er det derfor nødvendigt at indfange CO₂ direkte fra atmosfæren. Selvom koncentrationen af CO₂ er den højeste nogensinde, udgør CO₂ som allerelevanter nævnt ikke nogen stor andel af atmosfæren. Faktisk er kun 1 ud af 2400 molekyler i luften CO₂, hvilket

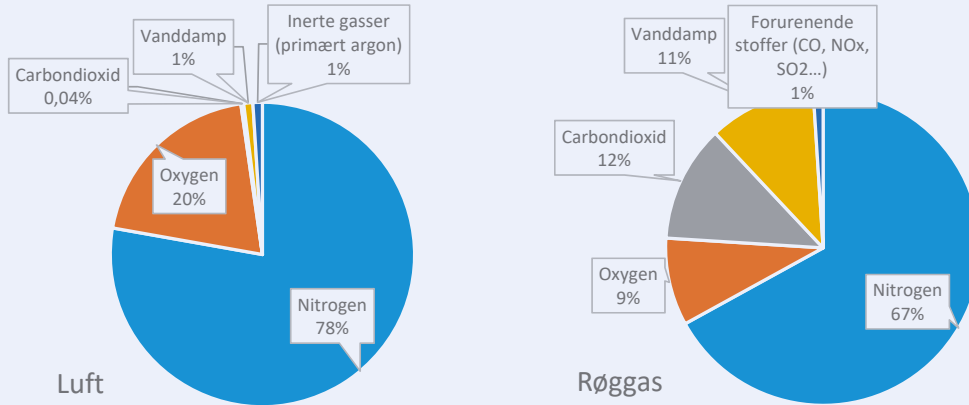
kan få CO₂-fangst fra atmosfæren – på fagsproget kaldet Direct Air Capture (DAC) – til at synes som en proces, der kan sammenlignes med at finde en nål i en høstak.

Direct Air Capture er en samlebetegnelse for processer, der sigter på at opsamle CO₂ fra atmosfæren så effektivt som muligt. I praksis eksponerer man luft for specialiserede materialer, kaldet *sorbenter*, som selektivt kan binde sig til CO₂ og dermed adskille det fra luftens øvrige komponenter som nitrogen, oxygen, argon, mv. Når materialet har indsamlet en tilstrækkelig stor

mængde CO₂, kan CO₂'en frigives på en kontrolleret måde ved at varme materialet op, hvilket samtidig gør materialet klar til en ny indsamlingscyklus. Den frigivne CO₂ kan derefter lagres i for eksempel underjordiske CO₂-lagre eller anvendes i den kemiske industri.

En beslægtet strategi for CO₂-fangst kaldes Post Combustion Capture (PCC), som går ud på at fange CO₂ fra punktkilder, dvs. hvor den produceres, før den når op i atmosfæren. Herved reducerer man altså emissionerne. Eksempelvis kan man fange CO₂ fra røggasser, der

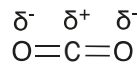
Energiomkostninger ved CO₂-fangst



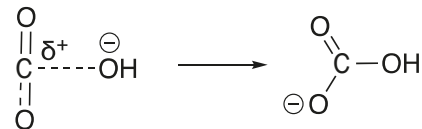
Figuren viser sammensætningen af henholdsvis atmosfærisk luft (tv) og røggas (th). Termodynamikkens love dikterer, at det i udgangspunktet er mere energikrævende at adskille CO₂ fra en fortyndet kilde (såsom luft) sammenlignet med en koncentreret kilde (som røggas). De nøjagtige værdier for energiomkostningerne afhænger af en række forskellige faktorer, men groft sagt kræver det minimum 20 kJ/mol at adskille CO₂ fra luft og 7 kJ/mol fra røggas. I praksis er energiomkostningerne dog langt højere for begge processer. Det kræver f.eks. enorme mængder energi at frigive CO₂ igen fra sorbenterne efter fangsten – for et system til Post Combustion

Capture kræves i størrelsesordenen 80-100 kJ/mol. Denne høje værdi skyldes dels den høje bindingsenergi mellem CO₂- og sorbentmolekylerne, og dels vands varmekapacitet. Varmekapacitet er et udtryk for, hvor meget energi, der kræves for at hæve temperaturen af et stof. For eksempel kræver det 4,19 kJ at hæve temperaturen på 1 kg vand med 1 °C, mens olivenolie kun kræver 1,97 kJ. Den mest udbredte sorbentblanding brugt i Post Combustion Capture består af 30% (w/w) monoethanolamin (MEA) og 70% vand, hvorfor det meste af energien til at frigive CO₂ går til at bringe det vandige opløsningsmiddel til kogetemperatur.

ellers var blevet udledt i atmosfæren. Da koncentrationen af CO₂ er meget højere fra punktkilder end i atmosfæren, er det billigere og mere gennemførligt med kendte teknologier.



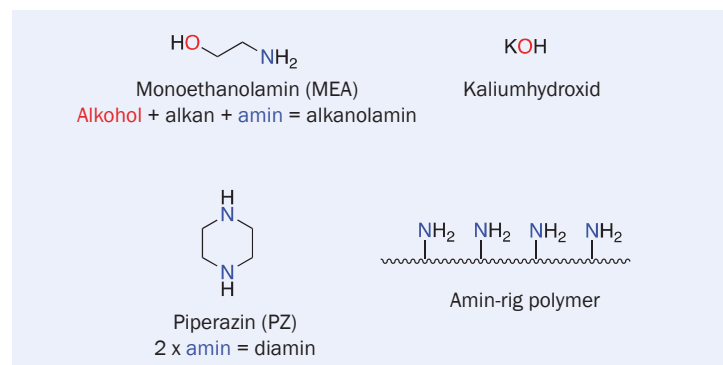
Elektronegativitet af C: 2,55
Elektronegativitet af O: 3,44



2. Molekylær struktur af CO₂ og dets reaktion med hydroxid.

Kemien i CO₂-fangst

De fleste sorbenter fanger CO₂ via en mekanisme, der kan sammenlignes med tiltrækningen mellem modsatrettede poler på en magnet. Et CO₂-molekyle har en lineær struktur, hvor carbonatomet er placeret midt mellem to oxygenatomer (figur 2). Da carbon er mindre elektronegativt end oxygen, kommer carbonatomet i CO₂ i elektronunderskud og bliver dermed delvis positivt ladet. Sorbenter er typisk basiske materialer, der indeholder et elektronrigt atom, som bærer en delvis eller fuld negativ ladning. Når et CO₂-molekyle og et sorbentmolekyle nærmer sig hinanden, binder det elektronrige atom i sorbenten sig til det elektronfattige atom i CO₂. Det er i det væsentlige på denne

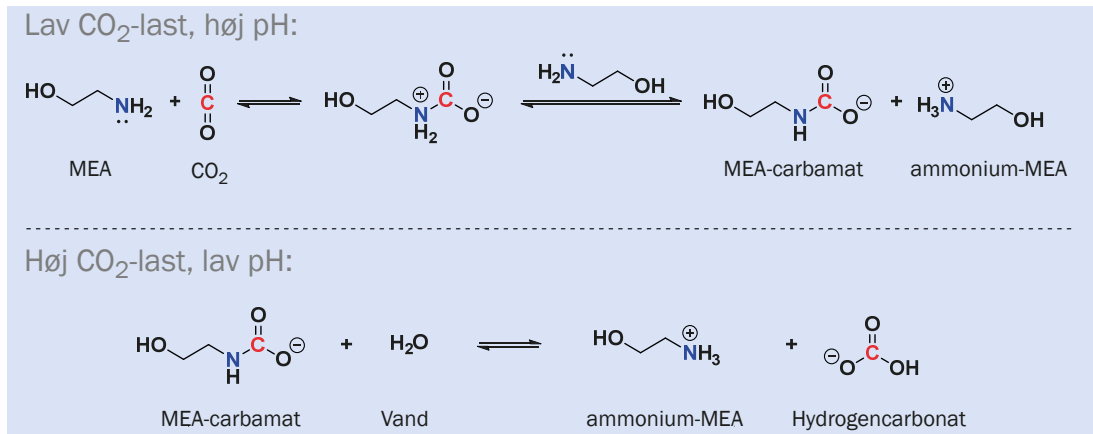


3. Almindeligt brugte sorbenter til Post Combustion Capture og Direct Air Capture.

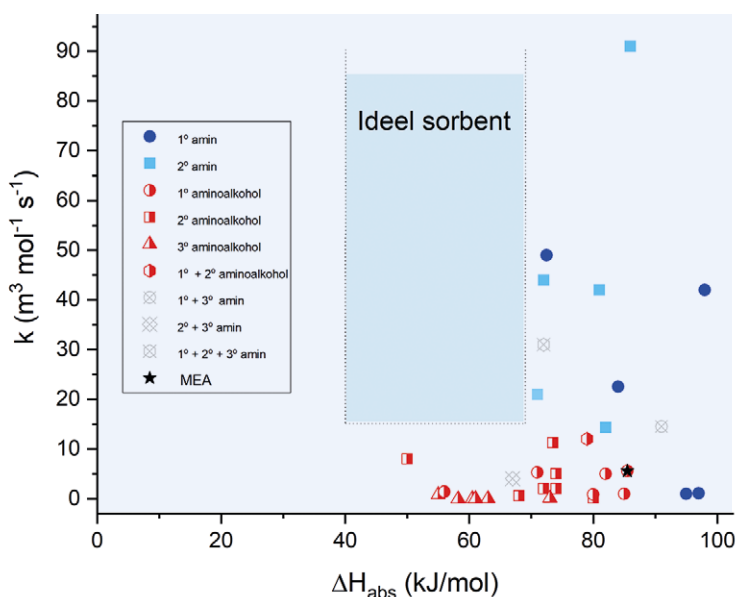
måde, at sorbenter "fanger" CO₂.

Sorbenter kan enten være væsker eller faste stoffer og anvendes ofte i en vandig opløsning eller aflejres på et porøst, fast stof. De mest udbredte sorbenter til Post Combustion

tion Capture er vandige opløsninger af alkanolaminer og diaminer (figur 3). Til Direct Air Capture er det mere almindeligt at bruge vandige opløsninger af alkalimetallhydroxider (for eksempel KOH eller NaOH) eller porøse faste materialer, der inde-



4. Kemiske reaktioner ved CO₂-fangst med monoethanolamin (MEA).



5. Figuren viser, hvordan forskellige sorbenter placerer sig i et plot baseret på deres bindingsstyrke til CO₂ (1.-aksen) og den hastighed, hvormed de opfanger CO₂ (2.-aksen). Værdierne for hastighed er i høj grad en funktion af mange parametre og skal blot forstås som en omtrent værdi. Selvom plottet giver et simplificeret billede, tjener det som en rå guide til, hvad kemikere stræber efter, når de designer nye sorbenter.

Illustration: Eugenio Gandolfo

holder en høj densitet af amino-grupper.

Reaktionen mellem vandig monoethanolamin (MEA) og CO₂ er den mest udbredte kemiske reaktion i forbindelse med Post Combustion Capture (figur 4). I denne reaktion danner det elektronrige nitrogenatom i MEA en binding til det elektronfattige carbonatom i CO₂. Produktet af denne reaktion er kendt som et carbamat. "MEA-carbamatet" kan derefter reagere med vand, hvilket giver ammonium-MEA og hydrogencarbonat.

Reaktionen kan vendes ved at opvarme opløsningen til 115 °C. Opvarmningen svækker tiltrækningskræfterne mellem CO₂ og sorbenten, hvilket frigiver CO₂. Derved regenereres MEA samtidig til en ny cyklus.

Kemikernes udfordringer

Vores opgave som kemikere er nu at designe og syntetisere nye og bedre sorbenter samt at demonstrere, at disse kan fange CO₂ i laboratorieforsøg. For at være egnet som sorbent skal et materiale hurtigt og effektivt opfange CO₂ samtidig med, at energiforbruget til at frigive CO₂ og regenerere materialet skal minimeres. Derudover skal materialet være billigt, være muligt at masseproducere og have en lang levetid under de barske forhold, som det kan blive budt i den daglige drift. Desuden skal sorbent-materialet designes specifikt til opgaven – altså om det skal bruges til Direct Air Capture eller Post Combustion Capture.

Uanset, om CO₂-kilden er luft eller røggas, er det en stor udfordring for

kemikere at designe et sorbent, der opfanger CO₂ hurtigt og samtidig forbruger en minimal mængde energi under regenerering. Det skyldes, at de fleste sorbenter, der hurtigt opfanger CO₂, også binder CO₂ meget kraftigt, hvilket betyder at det kræver tilsvarende mere energi at frigive CO₂ igen. Kemikere forsøger derfor at identificere den "perfekte" sorbent, der fanger CO₂ hurtigt, men som ikke binder det for stærkt (figur 5).

I denne jagt anvendes grundlæggende kemiske principper kombineret med computermodellering til at styre designet af mere effektive sorbenter, der balancerer energiforbruget ved regenerering og fangsthastigheden samt andre vigtige egenskaber. På den måde har kemikere blandt andre identifi-

ceret fire lovende forbindelser som kandidater til næste generation af sorbenter (figur 6).

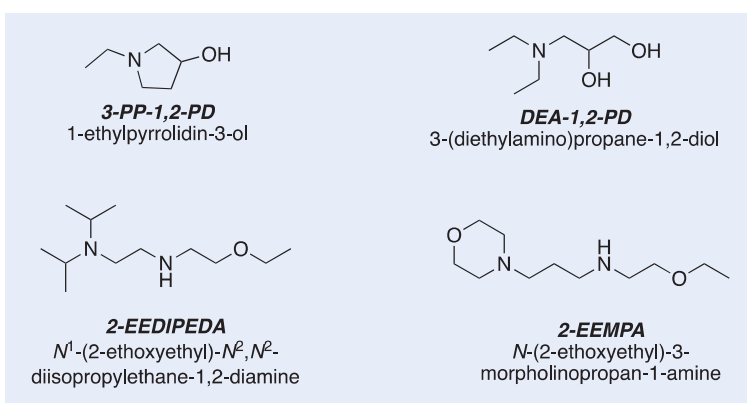
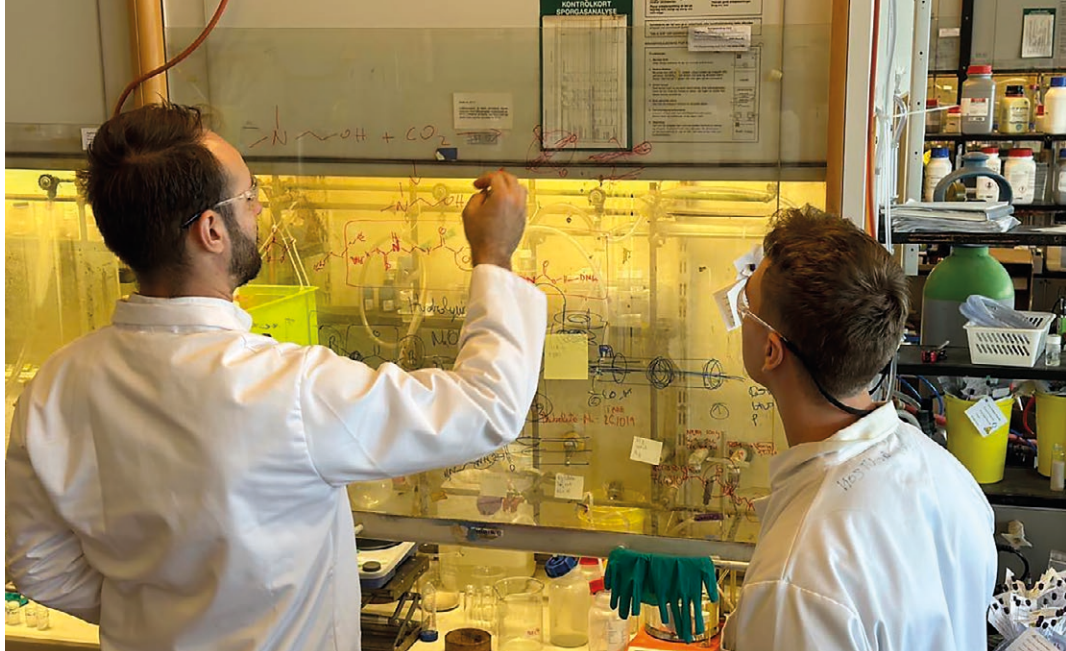
Alle disse materialer er designet til at minimere omkostningerne og maksimere CO₂-opsamlings effektiviteten. For eksempel er den ene af disse sorbenter, 2-EEDIPEDA, en væske, der kan laves ud fra billige udgangsmaterialer og regenereres ved kun 87 °C (sammenlignet med 115 °C for MEA). Disse egenskaber gør dette materiale til en lovende kandidat til Post Combustion Capture.

En alternativ tilgang til at håndtere energiforbruget forbundet med regenerering er at udvikle sorbenter, der kan regenereres på anden måde end ved at varme det op. Det kan for eksempel være ved hjælp af redoxprocesser, pH-varianter, trykvarianter eller ændringer i luftens fugtighed (figur 7).

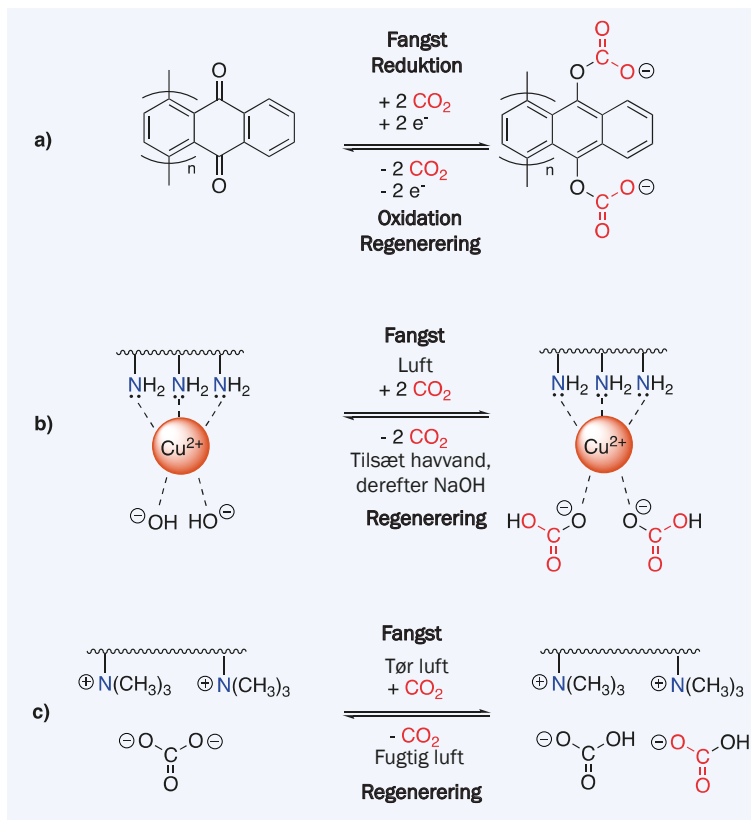
Den største faldgrube ved disse teknologier er, at de er relativt dyre i forhold til opvarmning og derudover er relativt vanskelige at skalere op. Men alle disse teknologier er stadig i deres vorden, og der er et stort potentiale for at videreudvikle dem.

Mål: Fang 1 gigaton CO₂ årligt
Ifølge det Internationale Klimapanel IPCC er det afgørende at fange mindst 1 gigaton CO₂ årligt gennem den kombinerede udnyttelse af Direct Air Capture og Post Combustion Capture. Men i dag er CO₂-opsamlings teknologier ikke så avancerede eller effektive, som de skal være for at kunne have en væsentlig global indflydelse. Så skal vi nå i mål med at fange 1 gigaton CO₂ årligt, kræver det udvikling af ny teknologi, og det haster.

Som det er fremgået af denne artikel, er det udvikling af nye og bedre sorbenter, der sætter grænsen for, hvor langt vi kan komme – og hvor hurtigt vi kan nå i mål – med Direct Air Capture og Post Combustion Capture. Derfor arbejder vi kemikere hårdt på at designe og teste den næste generation af sorbenter. ■



6. Fire forbindelser med optimerede egenskaber til CO₂-fangst



7. Figuren viser indfangnings-/regenereringscyklusserne for tre teknologier, der ikke skal varmes op for at regenerere: a) regenerering ved oxidationsreaktion; b) regenerering ved tilsætning af havvand og NaOH; c) regenerering ved udsættelse for fugtig luft.

Aleksa og Anders i laboratoriet. Foto: Gulbarg Hadaf.

Videre læsning:
En bog som relativt pædagogisk gør rede for mål og udfordringer ved at udføre Direct Air Capture ved brug af kemiske metoder: Direct Air Capture of CO₂ with Chemicals. (2011).

En god review artikel, som opsummerer stort set al forskning frem til 2017 inden for PCC ved brug af "vand-fattige" solventer: Heldebrandt, D. J., et al (2017). Water-Lean Solvents for Post-Combustion CO₂-Capture: Fundamentals, Uncertainties, Opportunities, and Outlook. In Chemical Reviews (Vol. 117, Issue 14, pp. 9594–9624). American Chemical Society. doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00768

En artikel, som diskuterer problemer ved opskalering af strukturelt komplicerede aminer: Bara, J. E. (2012). What chemicals will we need to capture CO₂? Greenhouse Gases: Sci Technol., 2(5), 162–171. doi.org/10.1002/ghg

En review artikel: Erans, M., et al (2022). Direct air capture: process technology, techno-economic and socio-political challenges. In Energy and Environmental Science (Vol. 15, Issue 4, pp. 1360–1405). Royal Society of Chemistry. doi.org/10.1039/d1ee03523a