



# Kan vi få CO<sub>2</sub>-neutral benzin?

**Vha. højtemperaturolektrolyse kan man producere relativt billigt syntetisk brændstof uden udledning af CO<sub>2</sub> og uden at ændre den eksisterende energi-infrastruktur**

*Af Sune D. Ebbesen, Søren H. Jensen, Anders Smith og Mogens Mogensen, Afdelingen for Brændselsceller og Faststofkemi, Risø DTU*

Det lyder næsten som magi: Benzin fremstillet af vand og CO<sub>2</sub> fra atmosfæren med vindmøllestrøm som energikilde. Det er ikke desto mindre perspektivet i anvendelsen af højtemperaturolektrolyse – en ny og lovende teknologi, der er under udvikling på Risø DTU. Højtemperaturolektrolyse er baseret på keramiske elektrolyseceller. Ved at sætte en spænding over cellen spaltes vand og kuldioxid, så der dannes syntesegas. Syntesegasen kan ved velkendte metoder omdannes katalytisk til en række forskellige syntetiske brændsler som f.eks. metan (naturgas), metanol, dimethylether, benzin eller diesel.

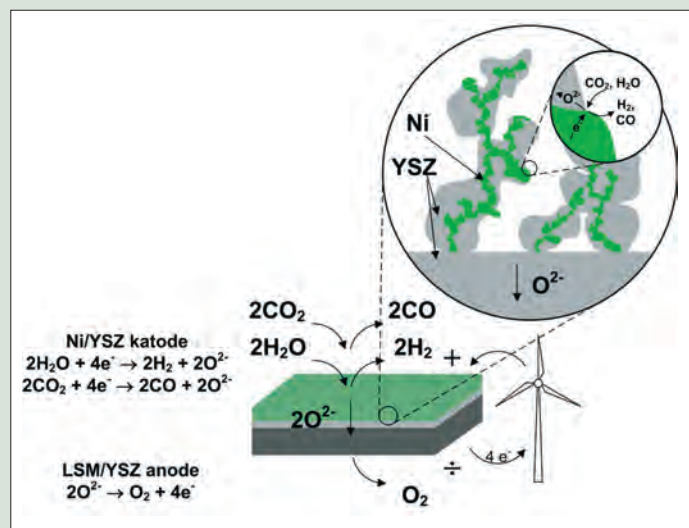
Der findes i dag på forsøgsstadiet effektive metoder til at indfange CO<sub>2</sub> fra luften. Ved at bruge denne CO<sub>2</sub> til elektrolyse gøres produktionen af de syntetiske brændsler CO<sub>2</sub>-negativ, dvs. der fjernes CO<sub>2</sub> fra luften. Dette kræver imidlertid, at elektriciteten er produceret fra vedvarende energikilder, dvs. uden CO<sub>2</sub>-udledning. Når det syntetiske brændstof afbrændes, vil den indfangede CO<sub>2</sub> frigives igen. Anvendelsen af syntetisk brændstof er derfor samlet set CO<sub>2</sub>-neutral. Det syntetiske brændstof kan benyttes i eksisterende forbrændingsmotorer, og højtemperaturolektrolyse bliver dermed en måde til at undgå CO<sub>2</sub>-produktion uden ændringer i den eksisterende energi-infrastruktur.

## Syntetisk brændstof fra overskudsstrøm

Vedvarende energikilder som vind, sol, bølge- og vandkraft kritiseres ofte for at være upålidelige, fordi elproduktionen ikke altid passer til forbrugernes behov. Problemet opstår, når produktionen ændres som vinden blæser eller solen skinner, mens behovet ikke følger samme mønster. Et gennemgribende skift fra fossilt brændstof til vedvarende energi kræver derfor metoder til at lagre den vedvarende energi. Dette kan gøres ved at omdanne energien til syntetisk brændstof. Det er værd at bemærke, at overskuddet vokser hastigt i takt med den vedvarende energis udbredelse. Selvom den installerede kapacitet fra vindmøller svarer til ca. 20% af det danske elforbrug har vindenergi i de seneste år kun bidraget med under ti procent af elforbruget. De resterende 10% er solgt billigt til især Norge og Tyskland.

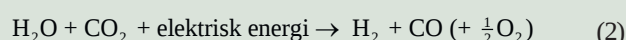
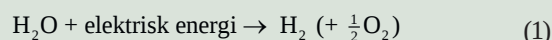
## Elektrolyse

Lavtemperaturolektrolyse er baseret på en flydende elektrolyt, hvad enten den er på vandig form eller består af et flydende salt. F.eks. findes der kommercielt tilgængelige elektrolyseanlæg baseret på en alkalisk elektrolyt (KOH i vandig opløsning), der kan anvendes til fremstilling af brint ved elektrolyse af vand som vist ved reaktion 1. Alkalisk elektrolyse af vand forløber ved forholdsvis lave temperaturer (70-130°C) og giver i praksis nogle begrænsninger i virkningsgraden, som ofte ligger omkring 60%. Elektrolyse ved højtemperaturer (750-1000°C) åbner muligheden for at få virkningsgrader omkring 90% (af højere brændværdi), og samtidig bliver det muligt ikke bare at elektrolysere vand, men også CO<sub>2</sub>. Ved elektrolyse af en blanding af vand og CO<sub>2</sub> dannes syntesegas der er en blanding af brint og kulilte (vist ved reaktion 2). Syntesegas er bygge-



Figur 1. Principskitse af en keramisk elektrolysecelles virkemåde: Ved katoden (Ni/YSZ) spaltes vand og kuldioxid til brint og kulilte samt iltioner under tilførsel af elektroner. Iltionerne passerer gennem den gastætte elektrolyt, og ved anoden (LSM/YSZ) kombineres de til ilt, mens de overskydende elektroner afgives. Processen drives af den eksterne spændingskilde, her en vindmølle. Det forstørrede billede viser den porøse struktur af katoden. Reaktionen foregår ved de såkaldte trefasegrænser, hvor YSZ (yttriumoxidstabiliseret zirkoniumoxid, som også elektrolytten består af), nikkel og gasfase mødes.

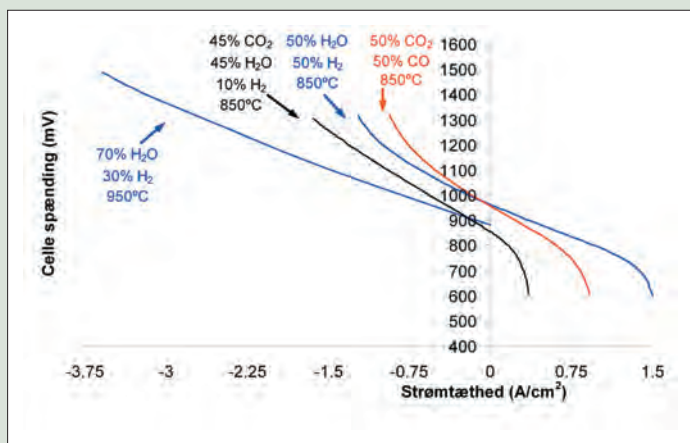
stenen til mange bulk-kemikalier og et vigtigt mellemprodukt i fremstillingen af syntetiske brændsler (se nedenfor).



## Højtemperaturolektrolyse i keramiske elektrolyseceller

En keramisk elektrolysecelle består af en elektrolyt på fast form og to elektroder. Elektrolytten er et keramisk materiale, der er gastæt, men tillader passage af iltioner (O<sup>2-</sup>). På hver side af elektrolytten findes porøse, kompositte elektroder. Princippet i cellens virkemåde er skitseret i figur 1. Når vanddamp og/eller CO<sub>2</sub> ledes til den negative elektrode (katoden) og en spænding påtrykkes mellem den negative og den positive elektrode, så dannes der en blanding af H<sub>2</sub>, CO og negativt ladede iltioner. Iltionerne tvinges af den elektriske spænding gennem den gastætte elektrolyt til den positive elektrode (anoden), hvor de omdannes til ilt.

En vigtig del af udviklingsarbejdet fokuserer på materialevalg til komponenterne. Visse ædelmetaller som f.eks. platin kan anvendes som elektroder, men det er ikke attraktivt pga. prisen. Derfor anvendes stoffer som nikkel, lanthan, strontium, mangan, yttrium og zirkonium i udviklingen af keramiske elektrolyseceller. Elektroderne er porøse for at skabe en stor overflade, da det sikrer de bedste betingelser for elektrolysereaktionerne.



Figur 2. Karakteristik for keramisk Ni/YSZ-celle produceret på Risø DTU. Cellen er opereret som både elektrolysecelle (negativ strømtæthed) og som brændselscelle (positiv strømtæthed).

For at opnå en høj aktivitet i elektroderne skal de både kunne lede iltioner og elektroner. Derfor består eksempelvis katoden af en blanding af små nikkelpartikler, der leder elektroner, og små keramiske partikler, der er iltionledende. De keramiske partikler er ofte lavet af YSZ (yttriumoxidstabiliseret zirkoniumoxid). Afdelingen for Brændselsceller og Faststofkemi på Risø DTU har i det sidste årti arbejdet på at udvikle billigere og bedre keramiske elektrolyseceller. Arbejdet bygger til dels på afdelingens omfattende udviklingsarbejde inden for keramiske brændselsceller (solid oxide fuel cell – SOFC), da elektrolysecellen (solid oxide electrolysis cell – SOEC) i en vis forstand blot er en brændselscelle, der kører ”baglæns”.

### Risø DTU-rekord

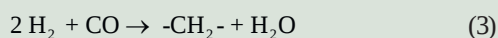
I forbindelse med udviklingen af keramiske elektrolyseceller har Risø DTU opnået den hidtil højeste rapporterede brintproduktion pr. celleareal. Ved en celledspænding på kun 1.48 V nåede strømtætheden op på  $-3.6 \text{ A/cm}^2$ . Det svarer til en brintproduktion på  $630 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{dag pr. m}^2$  celleareal. Celledspændingen som funktion af strømtætheden ved forskellige arbejdsbetingelser er vist i figur 2. Den keramiske elektrolysecelle kan, som nævnt, også fungere som en brændselscelle.

Når strømtætheden er positiv (brændselscelle, produktion af el), omdannes  $\text{H}_2$  og CO til vand og  $\text{CO}_2$ , og når strømtætheden er negativ (elektrolysecelle, forbrug af el), omdannes vand og  $\text{CO}_2$  til  $\text{H}_2$  og CO.

For at teknologien skal få et kommercielt gennembrud, er det nødvendigt med høje strømtætheder. De anvendte celler er imidlertid endnu ikke holdbare nok ved meget høje strømtætheder, og derfor forskes der for tiden intensivt i netop denne problemstilling på Risø DTU. Det har allerede givet resultater, idet vi for få måneder siden opnåede en stabil test af 10 celler i serie (en stak) med en strømtæthed på  $-0.75 \text{ A/cm}^2$ .

### Produktion af syntetiske brændsler fra syntesegas

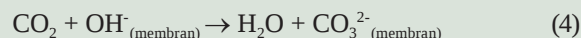
Produktion af syntetiske brændsler fra syntesegas via Fischer-Tropsch-syntese er en velkendt teknologi, der blev udviklet i 1920'erne. Den anvendes bl.a. til at omdanne kul (via syntesegas) til en lang række syntetiske brændsler. Alt efter produktionsbetingelserne er produktet kulbrinter med varierende kulstofkæde-længde; fra syntetisk naturgas ( $\text{CH}_4$ ) op til benzin ( $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) og diesel ( $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{38}$ ):



### CO<sub>2</sub>-opsamling fra atmosfæren

For at realisere visionen med CO<sub>2</sub>-neutral benzin kræver det

måder at opsamle atmosfærens CO<sub>2</sub> på. Vi har i dag på Risø DTU et samarbejde med forskere på The Earth Institute på Columbia University i USA, hvor forskere under ledelse af Klaus Lackner har udviklet en meget effektiv metode til at opsamle CO<sub>2</sub> fra atmosfæren. I denne teknologi bindes CO<sub>2</sub> i anionbyttermembraner og frigives efterfølgende som følge af ændringer i luftfugtighed:



Ved at anvende ændringerne i luftfugtigheden sænkes energiforbruget til kun en tiendedel af energiforbruget ved andre teknologier. Derved sænkes prisen på den opsamlede CO<sub>2</sub> til en brøkdel (ca. 150 kr. pr. ton CO<sub>2</sub> i ørkenområder) af prisen ved tilsvarende teknologier. Sådanne enheder vil være på størrelse med en skibscontainer og være i stand til at opsamle 1 ton CO<sub>2</sub> om dagen. I figur 3 er det overordnede CO<sub>2</sub>-neutrale energikredsløb med syntetisk brændstof skitseret.

### Økonomisk potentiale for CO<sub>2</sub>-neutrale syntetiske brændstoffer

Der er i øjeblikket meget fokus på at lagre CO<sub>2</sub> i undergrunden (Carbon Capture and Storage, CCS) for at bremse udledningen af CO<sub>2</sub> til atmosfæren. Dette vil måske kunne begrænse de klimaændringer, vi er vidne til i dag, men det vil også være en betydelig økonomisk udgift. Produktion af syntetisk brændstof fra CO<sub>2</sub> vil være et attraktivt alternativ til lagring af CO<sub>2</sub> i undergrunden. I første omgang vil CO<sub>2</sub>-opsamling fra store industrielle kilder såsom kræftværker eller andre værker, der udleder store mængder CO<sub>2</sub> kunne udnyttes. På lang sigt vil produktion af syntetisk brændstof fra CO<sub>2</sub> opsamlet fra

**DHI**

Rådgivning om kemikalier

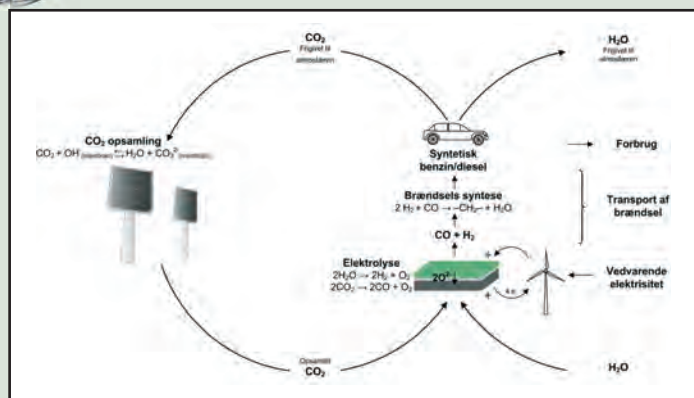
REACH, GHS og CLP

Software

Kurser

DHI har Danmarks stærkeste tværfaglige videnmiljø på kemiske stoffer og deres effekt på mennesker og miljø.

DHI Center for Miljø og Toksikologi Agern Allé 5 2970 Hørsholm  
Tel: 4516 9200 [www.reach.dhigroup.com](http://www.reach.dhigroup.com) [www.dhi.dk](http://www.dhi.dk)



Figur 3. CO<sub>2</sub>-neutralt energikredsløb ved produktion af syntetisk brændstof. CO<sub>2</sub> opsamles fra atmosfæren og benyttes ved elektrolyse af vand og CO<sub>2</sub> til fremstilling af syntesegas. Syntesegasen omdannes efterfølgende til syntetisk brændstof ved f.eks. Fischer-Tropsch-syntesen. Det syntetiske brændstof kan f.eks. anvendes i eksisterende forbrændingsmotorer, hvorved CO<sub>2</sub>'en frigives til atmosfæren igen.

atmosfæren reducere udledningen af CO<sub>2</sub>, og have potentialet til at blive økonomisk acceptabelt.

#### Input til beregning af produktionsprisen af brint, syntesegas og syntetisk benzin vha. keramiske elektrolyseceller

|                                                                        |                                            |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Driftstemperatur                                                       | 850°C                                      |
| Strømtæthed                                                            | -0.75 A cm <sup>2</sup>                    |
| Systempris for elektrolyseanlæg baseret på keramiske elektrolyseceller | 28000 kr. per m <sup>2</sup> celle         |
| Elpris                                                                 | 32 øre/kWh†                                |
| Pris på H <sub>2</sub> O                                               | 12 kr. per m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O |
| Pris på CO <sub>2</sub> - opsamlet fra atmosfæren                      | 150 kr. per ton CO <sub>2</sub>            |
| Rentesats                                                              | 8%                                         |
| Energital som følge af varmevekslere                                   | 10%                                        |
| Levetid for elektrolyse anlæg baseret på keramiske elektrolyseceller   | 15 år                                      |
| Produktion af syntetisk benzin fra syntesegas                          | 7 kr. / GJ††                               |

† gennemsnitlig elpris for industrielle kunder i Europa i 2007.

†† baseret på data for Fischer-Tropsch-syntesen

Med keramiske elektrolyseceller med en ydelse som vist i figur 3, og med realistiske økonomiske estimater for anlægsomkostninger m.v. (se tabellen), vil et højtemperaturolektrolyseanlæg være i stand til at producere brint til en pris på ca. 1,2 kr./m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (14 kr./kg H<sub>2</sub>). Denne pris er inden for målet sat af US Department of Energy på 10 til 15 kr./kg H<sub>2</sub>. De beregnede produktionsomkostninger for brint fremstillet vha. keramiske elektrolyseceller er ca. dobbelt så store som produktionsomkostningerne for brint ved dampreforming af naturgas (7-10 kr./kg H<sub>2</sub>).

Pga. den højere pris for CO<sub>2</sub> sammenlignet med H<sub>2</sub>O og den dårligere kinetik for CO<sub>2</sub>-elektrolyse i forhold til H<sub>2</sub>O-elektrolyse er prisen for syntesegas lidt højere end prisen på brint. Det optimale H<sub>2</sub>/CO-forhold ved syntese af benzin (-CH<sub>2</sub>-, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) ved Fischer-Tropsch-syntese er 2. Med dette H<sub>2</sub>/CO-forhold vil produktionsprisen for syntesegas være ca. 1,3 kr./m<sup>3</sup>. I kombination med Fischer-Tropsch-syntese vil processen kunne producere CO<sub>2</sub>-neutralt syntetisk benzin til en pris på ca. 4,6 kr./liter. Også spotprisen på benzin, som i dag er ca. 2,6 kr./liter, er kun det halve af prisen på syntetisk fremstillet benzin.

Elektriciteten udgør hovedparten af produktionsomkostningerne, og derfor er produktionspriserne for brint og benzin meget afhængige af elprisen. Elprisen anvendt for ovenstående estimat på 32 øre/kWh er den gennemsnitlige elpris for industrielle kunder i Europa i 2007. For at producere syntetisk benzin billigere end 2,6 kr./liter (spotpris på benzin), er det nødvendigt med en elpris på mindre end 17 øre/kWh. Hvis Danmarks satsning på vindmølleområdet bliver realiseret, og en stor andel af Danmarks elektricitet skal produceres fra vindenergi i fremtiden, vil elektricitet til en sådan lav pris muligvis være tilgængelig i perioder. Det skal også bemærkes, at benzinprisen er meget svingende. I 2008 var den således helt oppe på 4,5 kr./liter.

I takt med at prisen på CO<sub>2</sub>-kvoter stiger, som den må forventes at gøre, vil det blive mere attraktivt at fremstille CO<sub>2</sub>-neutralt syntetisk benzin. Der er med andre ord en fair chance for at kunne fremstille et relativt billigt syntetisk brændstof produceret fra vedvarende energi uden udledning af CO<sub>2</sub> og uden behov for ændringer i den eksisterende energi-infrastruktur. Risø DTU samarbejder med industripartnere i både Danmark og udlandet om at realisere denne vision.

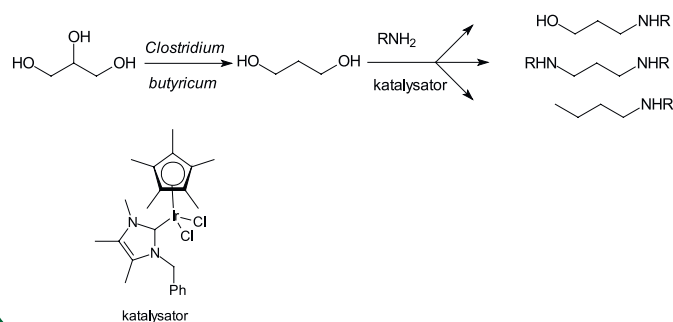
E-mail-adresse:

Sune D Ebbesen: SUEB@risoe.dtu.dk

## Nyt om...

### ... Glycerol – biprodukt fra biodieselfremstilling

Biodiesel fremstilles ud fra rapsolie. Det er nødvendigt at omesterificere de glycerolestre af fedtsyrerne, der findes



i rapsolien til methylestre for at kunne anvende olien som dieselsubstitut, herved dannes som biprodukt store mængder af glycerol. For at gøre fremstillingen af biodiesel rentabel må man finde en anvendelse for glycerolen. En sådan er reduktion til 1,3-propandiol, der er et vigtigt råstof for polymerindustrien. Det kan gøres mikrobiologisk med *Clostridium butyricum*; men man får imidlertid herved en fortyndet vandig opløsning, hvorfra det er vanskeligt at isolere propandiol. Det er nu lykkedes at kombinere den mikrobiologiske reduktion med en katalytisk proces, hvorved man kan fremstille sekundære aminer uden at skulle isolere og rense diolen.

Carl Th.

Adding value to renewables, *Chemical Communications*, 2009, side 2308.