

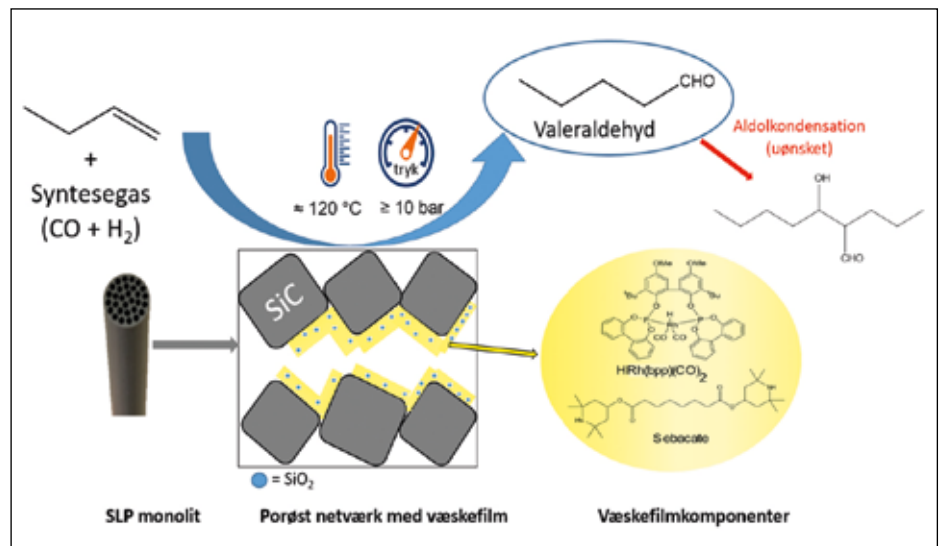
MACBETH:

Banebrydende reaktorsystem gør industriel kemikalieproduktion mere bæredygtig

Anvendelse af en ny type katalytisk membranreaktor giver 70 procent øget energieffektivitet samt store CO₂-besparelser for den kemiske industri i produktionen af storskalakemikalier.

Af Leonhard Schill, seniorforsker, Mahtab Madani, ph.d.-studerende, Rasmus Fehrmann, professor emeritus og Anders Riisager, professor, DTU Kemi

Den kemiske industri bidrager betydeligt til drivhusgasudledningen i EU. I MACBETH-projektet udvikles en innovativ løsning til mere klimavenlig produktion af organiske aldehyder med et "Supported Liquid Phase (SLP)"-materiale i en katalytisk membranreaktor. Langtidstests med reaktorsystemet udføres i et industrielt demonstrationsanlæg til at producere valeraldehyd (n-pentanal). Valeraldehyd er et storskalakemikalie og indgår som bestanddel i en række produkter i for eksempel medicinal-, fødevarer- og plastindustrien.



Figur 1. SLP-katalysatorsystem til hydroformylering af 1-buten til valeraldehyd.

Heterogen Katalyse	Homogen Katalyse
<ul style="list-style-type: none"> + Let produktadskillelse - Lav aktivitet - Lav selektivitet - Mindre kontrol over reaktive sites - Tit under barske reaktionsforhold 	<ul style="list-style-type: none"> + Høj aktivitet + Høj selektivitet + Høj grad af kontrol over reaktive sites + Milde reaktionsbetingelser - Dyr katalysatoradskillelse
<p>Supported Liquid Phase (SLP)</p> <p>væskefase katalysator fast bærermateriale</p>	
<ul style="list-style-type: none"> • SLP system → et eksempel på en heterogeniseret homogen katalysator • Væsker som indeholder homogen katalysator er spredt over et fast bærermateriale • Forener fordelene ved både homogen og heterogen katalyse 	

Boks 1. Fordele og ulemper ved homogen og heterogen katalyse samt princippet for SLP-katalyse.

Drivhusgasudledning fra kemisk industri

De fleste danskere er meget bevidste om nødvendigheden af en grøn omstilling i energiproduktionen og transportsektoren. Der er mindre fokus på klimavenlige teknologier til den kemiske industri, selvom sektorens udledning af drivhusgasser i EU i 2021 var 125 millioner tons CO₂-ækvivalenter [1], hvilket svarer til næsten tre gange Danmarks samlede årlige udledning [2].

En betydelig del af udledningen af drivhusgasser i kemisk produktion - herunder specielt CO₂ - skyldes anvendelse af energitunge enhedsoperationer som for eksempel destillation til at afdampe vand og adskille væskeblandinger. Et godt eksempel på dette er storskala-

produktionen af valeraldehyd. Hvert år produceres der op mod 7 millioner tons valeraldehyd, som primært bruges til at lave plastblødgørere, gummiprodukter og smags- og aromastoffer. I de kommende år forventes produktionen at vokse yderligere, da markedet for disse produkter er stødt stigende.

Aldehyd-produktion med hydroformylering

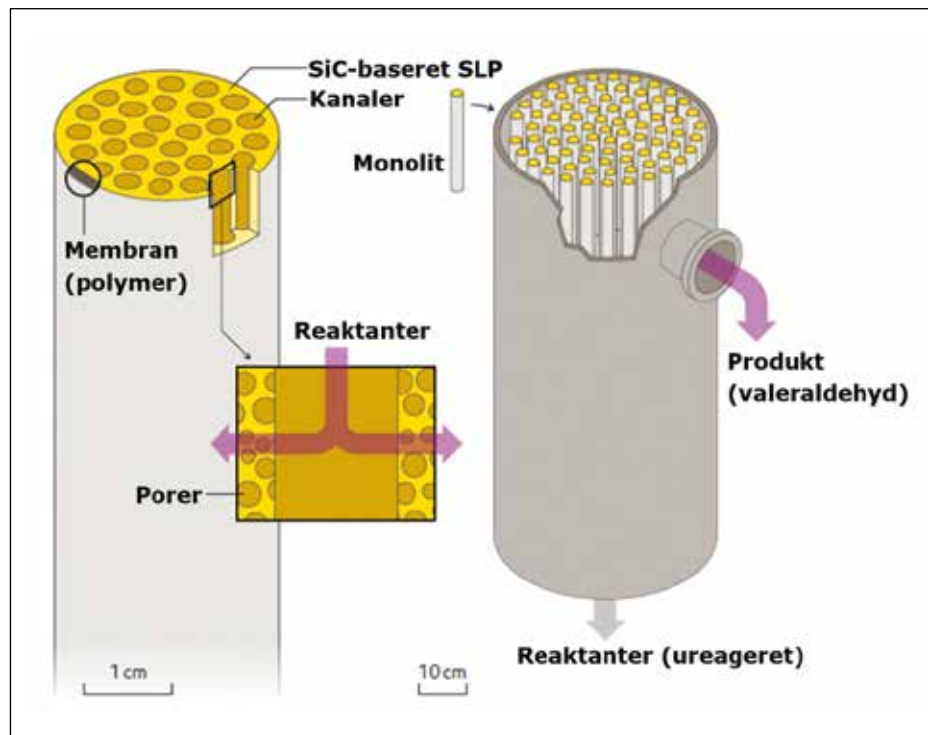
Valeraldehyd fremstilles industrielt ved hydroformylering, som er en reaktion, der omdanner olefiner (alkener) med syntesegas (CO og H₂) til aldehyder. Reaktionen foregår normalt under betingelser, hvor et katalytisk aktivt metalkompleks (typisk Rh-kompleks) er opløst i et organisk opløsningsmiddel. Efter reaktionen forbliver valeraldehyd opløst i selvsamme opløsningsmiddel, og det nødvendiggør den energitunge adskillelse ved destillation. Denne type produkt/katalysator adskillelse er en meget generel metode benyttet for homogent katalyserede reaktioner, se boks 1.

Klimaaftrykket fra destillation kunne i princippet reduceres ved brug af varmepumper eller andre typer af systemer, som benytter grøn energi, men der findes også alternative muligheder for at reducere energiforbruget og dermed klimaaftrykket, og det er netop sådan en løsning, der udvikles i det EU-støttede projekt MACBETH (Membranes And Catalysts Beyond Economic and Technological Hurdles) [3].

MACBETH-teknologien

I MACBETH benyttes en teknologi, der består af to dele. For det første bruges der en såkaldt "Supported Liquid Phase" (SLP)-katalysator, som er en speciel type fast homogen katalysator [4]. Her drages nytte af fordele fra både heterogen- og homogen katalyse, idet produkt/katalysator separation muliggøres (typisk for heterogen katalyse), uden at gå på kompromis med høj aktivitet og selektivitet ved relativt lave temperaturer (typisk karakteristika for homogen katalyse).

SLP-type katalysatorer baseret på saltsmelter benyttes allerede industrielt til flere vigtige processer (for eksempel svovlsyreproduktion) under høje reaktionstemperaturer og specielle betingelser [5]. I MACBETH udvikles en anderledes lav-temperatur SLP-katalysator indeholdende et Rh-phosphit metalkompleks opløst i en ikke-flygtig amin (sebacate), som smelter ved 85°C. Denne væske har et ubetydeligt lavt damptryk ved den typiske tempera-



Figur 2. Illustration af monolit SLP-katalysator med membran og reaktordesign (modificeret med tilladelse fra [6]).

tur for industriel hydroformylering på 110-130°C.

Væsken indeholdende metalkomplekset er fordelt på et keramisk materiale udformet som en monolitisk struktur, se figur 1. Monolitten består af siliciumkarbid (SiC) pålagt silica (SiO₂) nanopartikler. Dette lag har en multimodal porestørrelsesfordeling, hvor mindre porer (2-30 nm) giver det nødvendige overfladeareal til spredning af væsken, mens de større porer (cirka 15 µm) sikrer effektiv transport af de gasformige reaktanter og produkter til og fra væsken. Makroskopisk er katalysatoren (monolitten) derfor en fast fase, mens reaktanter og produkter befinder sig i gasfasen under reaktionsbetingelserne, hvilket eliminerer behovet for den energikrævende adskillelse af valeraldehyd fra katalysatorsystemet.

En udfordring med SLP-katalysatoren er, at en del af valeraldehyd-produktet kan undergå reaktion med sig selv og danne højtstående aldol-produkter. Disse molekyler kondenserer delvist i monolittens porøse netværk og deaktiverer katalysatoren over tid. For at reducere aldol-dannelsen kommer den anden del af teknologien i spil. Her kombineres den katalytiske reaktion i monolitten med kontinuerlig fjernelse af produktet under reaktionen gennem en membran, der er pålagt monolitten udvendigt. Dette danner en såkaldt katalytisk membranreaktor. Denne kombination fører således til effektiv fjernelse af valeral-

dehyd fra monolitten, hvilket nedsætter aldol-dannelsen betydeligt.

Optimering af SLP-katalysatoren og membranen

I projektet er det porøse netværk i monolit-katalysatoren blevet optimeret ved at justere både mængden og størrelsen af de mindre porer (2-30 nm) i silica-laget. En speciel termisk forbehandling af monolitten resulterede også i betydelig reduktion af de højtstående aldol-produkter og en tilsvarende forbedring af katalysatorens stabilitet [4]. Denne optimering blev udført af to danske partnere i projektet, som stod for hhv. fremstilling og modifikation af monolitten (LiqTech, Ballerup) samt optimering og evaluering af de katalytiske egenskaber i et minipilotanlæg (DTU Kemi).

Membranen i systemet er et polymermateriale, monteret på monolittens ydre overflade, se figur 2. For at opnå god vedhæftning af membranen på overfladen skal monolitten være glat. Dette blev i projektet opnået ved at belægge monolitten med et ekstra tyndt lag af små SiC-partikler (< 1 µm). Belægningen blev introduceret under monolitfremstillingen (LiqTech), mens membranudviklingen blev foretaget af en tysk partner (Helmholtz-Zentrum Hereon, Hamborg).

Test i demonstrationsanlæg

Et vigtigt skridt mod kommercialise-

ring af MACBETH-teknologien for hydroformylering er at demonstrere, at systemet også fungerer under industrielle forhold. Til dette formål er et demonstrationsanlæg opført i tilknytning til et fuldskala valeraldehyd produktionsanlæg hos en anden tysk partner (Evonik Oxeno, Marl), se figur 3a. Anlægget er det første i verden, som benytter en SLP homogen katalysator til denne reaktion på TRL (Technology Readiness Level) niveau 7.

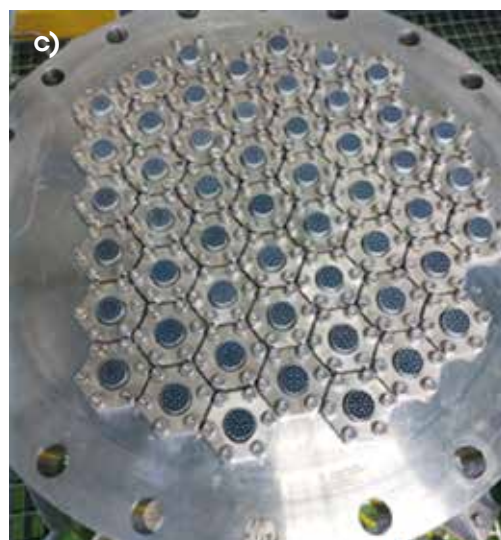
Demonstrationsanlægget er opbygget af moduler, hvilket er et design, der gør anlægget fleksibelt og flytbart - noget som den kemiske industri generelt stræber efter. Den katalytiske membranreaktor i anlægget indeholder 54 monolitter ($2,5 \times 118$ cm), se figur 3b og c. Reaktoren har to udtag: et til den gasstrøm, som passerer gennem membranen (permeat), og et til den gasstrøm, som tilbageholdes og ikke passerer gennem membranen (retentat). Da membranen er designet til at have stor gennemtrængelighed for aldehyder, er permeatet beriget med valeraldehyd. Retentatet er derimod rigt på ureageret olefin, da membranen er mindre gennemtrængelig for olefiner. Retentatet med ureageret olefin og syntesegas kan efterfølgende sendes igennem membranreaktoren igen, så der opnås effektiv olefin omdannelse.

SLP-monolitterne med membran-systemet er blevet testet på demonstrationsanlægget i flere tusinde timer med en industriel olefin fødestrøm af teknisk kvalitet, som også indeholder urenheder. Disse tests er altafgørende for at vise systemets og processens stabilitet og det kommercielle potentiale. Indtil nu ser resultaterne både lovende ud, hvad angår stabilitet og den katalytiske dannelse af valeraldehyd.

Bred anvendelse af teknologien

Reaktorkonceptet i MACBETH udvikles også for tre andre reaktionstyper, som alle danner produkter med stor efterspørgsel og markedspotentiale i den kemiske industri. Disse omfatter produktion af brint fra biogas ved damp-reformering (steam-reforming), produktion af propen fra propan ved dehydrogenering samt produktion af fedtsyrer og deres alkylesterderivater ud fra vegetabiliske olier. De første to processer benytter kemiske katalysator-systemer, mens den sidste anvender en biokemisk katalysator.

Alle reaktionerne i MACBETH deler det fælles træk, at den katalytiske membranreaktor muliggør brugen af



Figur 3. a) Modulært SLP demonstrationsanlæg til hydroformylering i tilknytning til valeraldehyd produktionsanlæg hos Evonik Oxeno, Marl, Tyskland. b) Den katalytiske membranreaktor. c) De 54 monolitter monteret i reaktoren set ovenfra.

mindre produktionsanlæg med betydelige energibesparelser. Ud over mindre CO₂-udledning forventes således reduktioner i kapitaludgifter (CAPEX) på op til 50 procent og driftsudgifter (OPEX) på op til 80 procent. Dette vil bidrage til at styrke konkurrenceevnen for en væsentlig del af den kemiske industri i Europa betydeligt.

Forfatterne ønsker at takke den Europæiske Kommission for økonomisk støtte inden for Horizon2020-SPIRE-projektet MACBETH under bevillingsaftale nr. 869896.

E-mail:

Anders Riisager: ar@kemi.dtu.dk
Leonhard Schill: leos@kemi.dtu.dk

Referencer

1. Cefic, the European Chemical Industry Council (17.01.2024): <https://cefic.org/a-pillar-of-the-european-economy/facts-and-figures-of-the-european-chemical-industry/environmental-performance>.
2. European Environment Agency (17.01.2024): <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>.
3. MACBETH-projektet (17.01.2024): <https://www.macbeth-project.eu>.
4. M. Madani, L. Schill, N. Zahrtmann, R. Portela, L. Arsenjuk, R. Franke, R. Fehrmann, A. Riisager, *Top. Catal.* 2023, 66, 1440-1450.
5. Supported liquid catalysts. A. Riisager, R. Fehrmann, P. Wasserscheid, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), 2. udgave, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, Kap. 2.4.11, 631-644.
6. K. Hübner, Enter Macbeth, *Elements* 2/2021, 45-49 (30.08.2023): https://elements.evonik.com/wp-content/uploads/2021/07/EVMAG_0221_EN_WEB_K2.pdf.