

# Er CO<sub>2</sub> løsningen på H<sub>2</sub>-problemet?

CO<sub>2</sub> kan være det ideelle lagringsmiddel til H<sub>2</sub>.

Af Martin Nielsen, lektor og Anders Riisager, professor, DTU Kemi

En ny metode, hvor CO<sub>2</sub> anvendes til at lagre H<sub>2</sub> som en let håndterbar væske, er blevet udviklet. Netop H<sub>2</sub> bliver et centralt molekyle i fremtidens energi- og transportsystemer, men det kommer med nogle praktiske udfordringer, da det er en brandfarlig gas. Ved at kombinere en katalysator, der kan aktivere H<sub>2</sub> med en såkaldt ionisk væske, der kan opfange CO<sub>2</sub>, kan væsken myresyre fremstilles i en mild og energieffektiv proces, som i fremtiden måske kan benyttes til at opbevare og transportere H<sub>2</sub> på en praktisk og anvendelig måde.

## Brintens rolle i den bæredygtige omstilling

I fremtiden vil det mindste af alle kendte molekyler, H<sub>2</sub> (brint), bidrage i større og større grad til den grønne omstilling på trods af, at H<sub>2</sub> ikke findes i fri form naturligt på jorden [1]. Hydrogen er derimod et grundstof, som er indeholdt i alt organisk materiale samt vand, og det kommer til at spille en central rolle i den bæredygtige produktion af vidt forskel-

lige materialer såsom stål, lægemidler, fødevarer, brændstof osv.

I dag er den grønne produktion af H<sub>2</sub> en relativ gennemprøvet og veludviklet proces, for eksempel ved bæredygtig elektrolyse af vand. Samtidig beskrives der nærmest dagligt nye processer, hvor brint udnyttes til at lave for eksempel materialer eller brændstof eller bliver omdannet til elektrisk energi i brændselsceller under mere og mere optimale betingelser. Den største udfordring i dag er derfor ikke, hvordan vi skal producere eller udnytte grøn H<sub>2</sub>, men derimod hvordan vi opbevarer og transporterer brinten [2].

## Brint skal opbevares og transporteres som en væske

Til store industrielle processer i EU vil der i fremtiden komme brint-rørføring, som vi kender det fra naturgas. Denne udbygning af et brint *grid* er allerede i gang, og den forventes at fortsætte de kommende årtier [3]. Men der vil også være en masse anvendelser, hvor det vil være mere praktisk, hvis brinten opbevares stationært og transporteres mobilt. Hvis dette gøres direkte med gasformig H<sub>2</sub>, vil den volumetriske energidensitet dog være så lav, at det ikke er generelt

brugbart. Det vil simpelthen kræve alt for store gastanke.

Metoder, hvor brinten komprimeres til mindre volumen ved højt tryk eller køles, løser delvist det volumetriske energiproblem, men det kræver et stort energiforbrug (figur 1). Hvis man derimod katalytisk omdanner brinten til en væske, som i sig selv har et langt mindre volumen, og dermed høj energidensitet, er det muligt at opnå en proces, der bruger meget lidt energi. Det er sådan et katalytisk system, som netop er udviklet på Kemisk Institut på DTU i samarbejde med Antwerp University i Belgien [4].

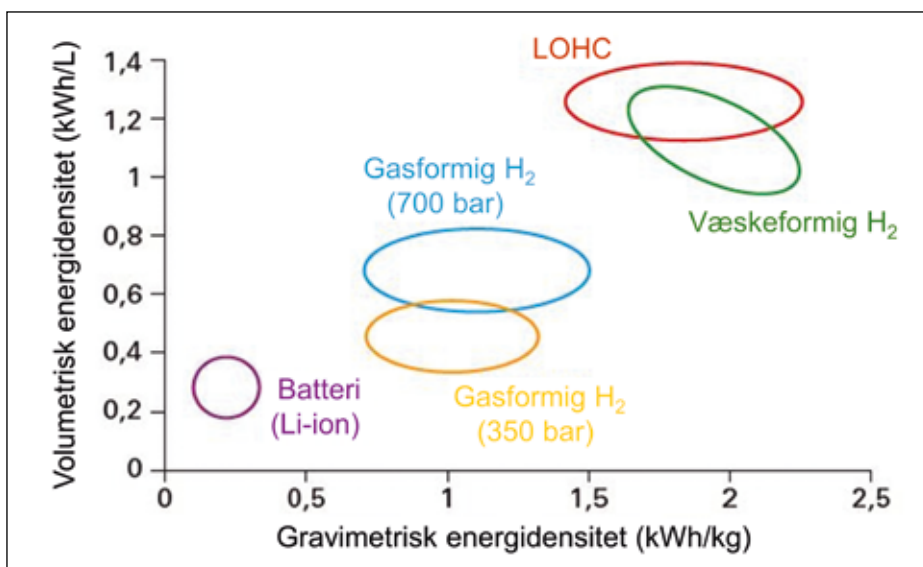
## Kemisk reaktion mellem kuldioxid og brint skaber ideelt bæremateriale

H<sub>2</sub> lagringsystemet, der er udviklet, er en kombination af to kendte systemer med høj stabilitet: Katalysatoren Ru-MACHO [5], som er kendt for at aktivere H<sub>2</sub> allerede ved stuetemperatur og meget lavt tryk af H<sub>2</sub>, og en særlig ionisk væske, som er kendt for at indfange CO<sub>2</sub> igennem en kemisk reaktion mellem væsken og CO<sub>2</sub> [6]. Dog er det første gang, at en ionisk væske bliver brugt til at bidrage aktivt i omdannelsen af CO<sub>2</sub>. Figur 2 illustrerer, hvordan både den ioniske væske og Ru-MACHO bruges aktivt som katalysatorer i omdannelsen af CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> til myresyre.

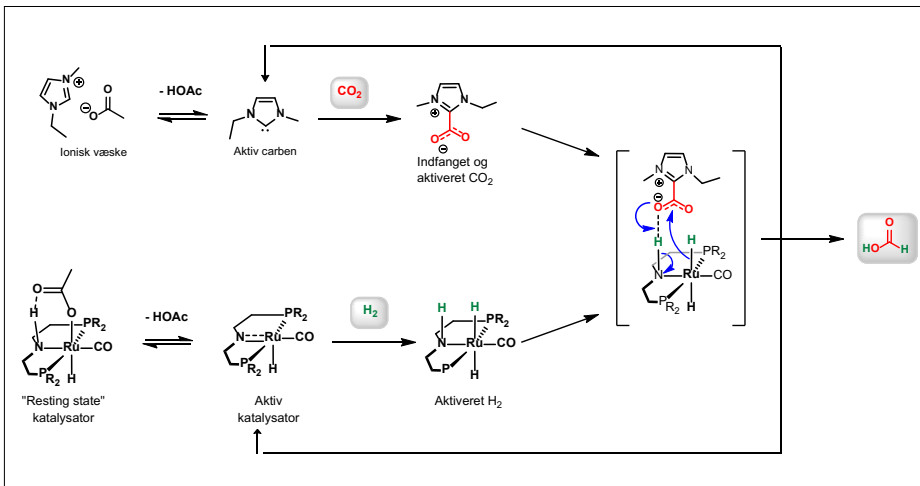
Når Ru-MACHO og den ioniske væske kombineres, kan omdannelsen af CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> til myresyre udføres ved stuetemperatur og helt ned til atmosfærisk tryk af de to gasser. I modsætning kræver andre lagringssystemer ofte meget mere ekstreme betingelser, såsom 80 bar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> og temperatur på 70°C eller mere. Dette giver selvsagt enorme perspektiver i forhold til anvendelser såsom inden for transportsektoren, hvor det bliver realistisk at indtænke kemisk lagret H<sub>2</sub> i især person- og lastbiler og eventuelt også skibe.

## Det bedste fra homogen og heterogen katalyse

Ru-MACHO-katalysatoren er et veldefi-



Figur 1. Oversigt over gravimetrisk og volumetrisk energidensiteter af forskellige energiløsninger.



Figur 2. Den ioniske væske er både opløsningsmiddel og kemisk indfanger af  $\text{CO}_2$ . Komplekset Ru-MACHO aktiverer  $\text{H}_2$  og overfører det til det indfangede  $\text{CO}_2$ . Både den ioniske væske og Ru-MACHO opererer katalytisk.

neret organometallisk kompleks, som er opløst i den ioniske væske. Den homogene katalysator har flere fordele overfor klassisk heterogen katalyse. Det er muligt at optimere katalytisk aktivitet og fin-tune den katalytiske selektivitet til at udføre præcist den ønskede omdannelse. Samtidig kan dette gøres under ikke særligt krævende betingelser, såsom stuetemperatur og atmosfærisk tryk. Alt dette er uhyre svært at opnå med heterogen katalyse, som dog alligevel ofte foretrækkes i industriel produktion af især proceskemikalier, da de heterogene katalysatorer ofte er meget stabile og nemme at adskille fra en reaktionsblanding eller produkt. Det er derfor særligt interessant, at Ru-MACHO/ionisk væske kombinationen giver et katalytisk system, der er stabilt i månedsvis og samtidig kan adskilles fuldstændig fra  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2$ .

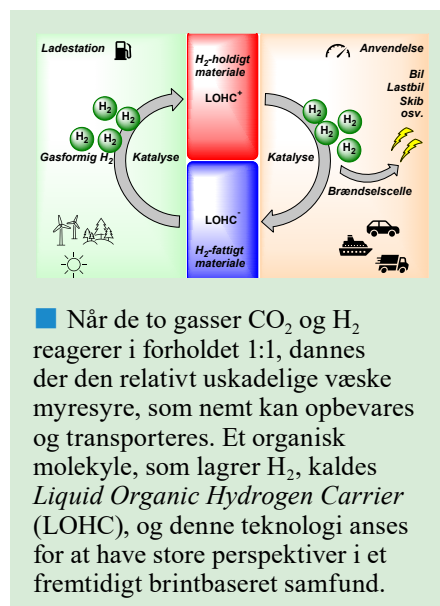
### Katalysatoren henter inspiration fra lægemiddelsyntese

Strukturen i katalysatoren Ru-MACHO er opbygget med overgangsmetallet ruthenium centralt placeret, og med en såkaldt PNP-pincer ligand som den vigtigste ligand. Pincer-liganden gør komplekset ekstraordinært stabilt, og samtidig indeholder en PNP-pincer en aminogruppe ( $\text{N}$ 'et i PNP), der aktivt samarbejder med ruthenium til at aktivere  $\text{H}_2$  på samme måde, som man ser det i Noyori-type katalysatorer, der bruges til at hydrogenere organiske molekyler til at syntetisere lægemidler under milde betingelser (Nobelprisen i 2001). Det er denne kombination af en meget stabil type ligand og en  $\text{H}_2$ -aktiveringsgruppe, der gør Ru-MACHO så effektiv til både at hydrogenere og dehydrogenere, og derfor anvendelig til disse formål.

Kemisk set sker der en heterolytisk spaltning af  $\text{H-H}$  bindingen i  $\text{H}_2$ , hvorved en  $\text{H}^+$  og  $\text{H}^-$  dannes. Denne polarisering aktiverer additionen af  $\text{H}_2$  til især polariserede dobbeltbindinger som  $\text{C=O}$ . Udfordringen med  $\text{CO}_2$  er dog, at molekylet består af to fuldstændigt symmetriske  $\text{C=O}$ -enheder ( $\text{O=C=O}$ ), som derved udjævner hinandens polarisering og gør molekylet meget ureaktivt. Denne manglende reaktivitet kan dog ændres af den ioniske væske.

### Den ioniske væske: flydende salt

Systemets opløsningsmiddel, den ioniske væske, er et flydende salt, som fundamentalt set opfylder samme principper som bordsalt - det består udelukkende af ioner. Ioniske væskers ioniserede former bevirker, at væskerne praktisk talt ikke har noget damptryk og at de er nemme at isolere fra de fleste



andre substanser. Samtidig er de også meget stabile, hvilket muliggør processer på industrielt niveau.

I modsætning til bordsalt ( $\text{NaCl}$ ) som består af simple uorganiske natrium-kationer og klorid-anioner, består den anvendte ioniske væske af mere komplekse organiske imidazoliumkationer og acetat-anioner, hvilket giver mulighed for at finjustere væskens egenskaber. I dette tilfælde er imidazolium-kationen designet til at indfange  $\text{CO}_2$  ved kemisk at binde til det og derved forårsage en lavere symmetri i molekylet. Acetat-anionen deprotonerer myresyren, hvilket får termodynamikken til at drive reaktionen mod produktsiden.

### Perspektiverne er grønne

Det beskrevne system er patenteret og videreudvikles mod kommercialisering i samarbejde med en international kemisk virksomhed. Samtidig arbejdes der på at udvikle et næstgenerationssystem, hvor både lagringen af  $\text{H}_2$  med  $\text{CO}_2$  til myresyre og frigivelsen af  $\text{H}_2$  fra myresyre er hurtigere. Indfangning af  $\text{CO}_2$  forventes også at kunne effektiviseres yderligere, hvilket giver endnu flere nye anvendelsesperspektiver.

E-mail:

Martin Nielsen: [marnie@kemi.dtu.dk](mailto:marnie@kemi.dtu.dk)

Anders Riisager: [ar@kemi.dtu.dk](mailto:ar@kemi.dtu.dk)

#### Referencer

1. *Hydrogen - a carbon-free energy carrier and commodity*. A. van Wijk in partnership with Hydrogen Europe **November 2021**.
2. *Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy - Review and discussion*. P.T. Aakko-Saksaa, C. Cook, J. Kiviaho, T. Repo, J. Power Sources **2018**, 396, 803-823.
3. *How a dedicated hydrogen infrastructure can be created*. A. Wang, K. van der Leun, D. Peters, M. Buseman, European Hydrogen Backbone **2020**, 24.
4. *Versatile  $\text{CO}_2$  hydrogenation-dehydrogenation catalysis with a Ru-PNP/ionic liquid system*. L. Piccirilli, B. Rabell, R. Padilla, A. Riisager, S. Das, M. Nielsen, J. Am. Chem. Soc. **2023**, 145, 5655-5663.
5. *Catalytic hydrogenation of esters. Development of an efficient catalyst and processes for synthesising (R)-1,2-propanediol and 2-(1-menthoxy)ethanol*. W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, Org. Process Res. Dev. **2012**, 16, 166-171.
6. *Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids*. G. Gurau, H. Rodríguez, S.P. Kelley, P. Janiczek, R.S. Kalb, R.D. Rogers, Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, 50, 12024-12026.