

Metanol som et bæredygtigt kemikalie og brændstof

Den grønne omstilling sætter fokus på elektrificering af kemikalieproduktion, der i dag sker med energi og råmaterialer fra fossile kilder. Bæredygtigt producerede kemikalier og brændstoffer kræver innovative løsninger, og her er metanol en vigtig brik.

Af Jonas Abitz Boysen, Anker Degn Jensen og Jakob Munkholt Christensen, DTU Kemiteknik

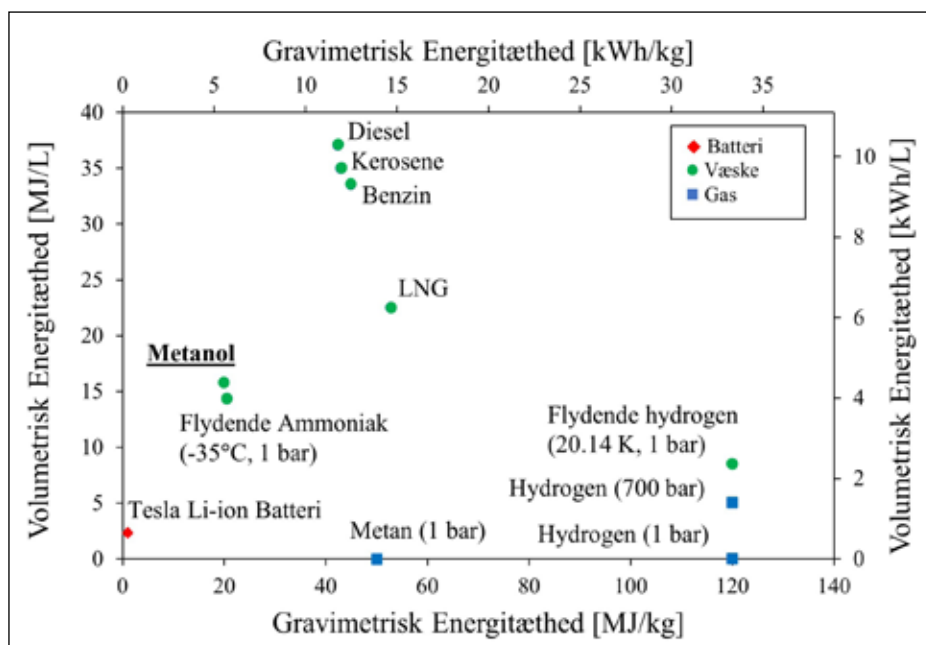
Klimaforandringer ses tydeligere år for år. Det er et globalt problem skabt af afbrændingen af fossile ressourcer som kul, olie og gas [1]. Udfasningen af disse kræver grønne innovative løsninger og samarbejde verden over.

I 2019 blev der globalt udledt cirka 37 milliarder tons kuldioxid (CO₂) fra menneskelig aktivitet, hvoraf sektorer som shipping står for cirka 3 procent, og den totale transportsektor står for cirka 9 procent [2]. Samme år blev der produceret cirka 100 millioner tons metanol til den kemiske industri, hvoraf omkring 99 procent blev produceret fra fossile kilder som kul og naturgas svarende til en CO₂-udledning på cirka 136 millioner tons [2]. Det forudsiges, at metanolproduktionen i 2050 stiger til 500 millioner tons per år [2].

Bæredygtig metanol er en vigtig brik for at gøre den kemiske industri og transportsektoren grønnere, da CO₂-udledningen kan reduceres med op til 98 procent sammenlignet med fossile brændstoffer [2].

Hvordan kan bæredygtig metanol reducere den enorme CO₂-udledning fra disse sektorer?

Uanset om metanol er fremstillet fra fossile eller bæredygtige kilder, er den kemiske struktur identisk, CH₃OH. Det betyder, at fossilt metanol kan erstattes af bæredygtig (CO₂-neutral) metanol én til én i den kemiske industri, hvor metanolen bruges som råvare til produktionen af kemikalier, materialer, plastik



Figur 1. Volumetrisk energitæthed som en funktion af gravimetrisk energitæthed af forskellige produkter.

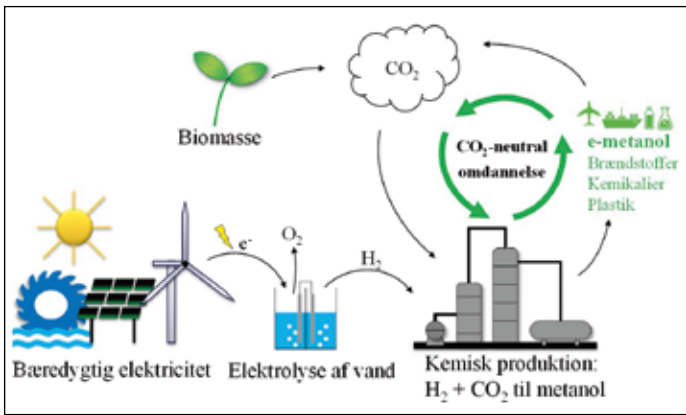
og tekstiler. Derudover kan metanol også bruges som brændstof inden for shippingindustrien eller opgraderes til flybrændstof, da disse sektorer på nuværende tidspunkt ikke kan elektrificeres på samme måde som personbilen grundet den lave energitæthed i moderne batterier [2].

Metanol forventes at blive et dominerende brændstof i shippingindustrien, da det er en væske ved stuetemperatur og atmosfærisk tryk; kan transporteres i den nuværende infrastruktur; er nemt at producere og har en relativ høj energitæthed. Figur 1 illustrerer den volumetriske og gravimetrisk energitæthed for forskellige brændstoffer.

Men hvordan fremstiller vi CO₂-

neutrale kemikalier og brændstoffer til den kemiske industri samt de skibe og fly, der ikke umiddelbart kan elektrificeres? Her kan man bruge de såkaldte Power-to-X processer, hvor man udnytter vedvarende elektricitet fra for eksempel sol, vind og vandkraft (power) til at producere brint (H₂) dannet fra elektrolyse via spaltning af vand (H₂O). Denne brint kan reagere direkte med CO₂ (reaktion R1), fanget fra luften eller fra forbrænding af biomasse, og omdannes til et syntetisk brændstof eller kemikalie med højere energitæthed (X); her e-metanol (elektrificeret-metanol).

Gennem Power-to-X processer kan vi skabe en cirkulær kemisk produktion

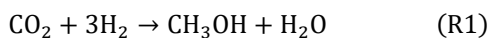


Figur 2. Bæredygtig metanolproduktion baseret på genanvendt CO₂ fra luften eller biomasse og H₂ fra elektrolyse af vand drevet af bæredygtig elektricitet, for eksempel sol, vind eller vandkraft.

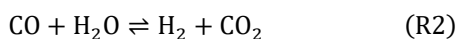
baseret på CO₂-neutral omdannelse til bæredygtig metanol, som vist i figur 2.

Bæredygtig metanolproduktion sætter nye krav til katalysatoren

Metanol produceres i dag primært fra naturgas, der omdannes til syntesegas (en blanding af CO, CO₂ og H₂) med et betragteligt indhold af CO. Metanolsyntesen foregår ved brug af en Cu/ZnO/Al₂O₃ katalysator, hvor CO₂ og H₂ reagerer på katalysatoroverfladen under højt tryk og temperatur (P = 50-100 bar, T= 200-300°C) og danner metanol og H₂O, ved reaktion R1 [3].



Vand har en inhiberende effekt på katalysatoren [4]. Her kommer brugen af syntesegas med et højt indhold af CO til sin ret, eftersom CO fjerner vandet via water-gas-shift reaktionen ved at danne mere reaktant, CO₂ og H₂ (reaktion R2) [5].



Bæredygtig metanol skal dannes ud fra en fødestrøm bestående af kun CO₂ og H₂, hvilket stiller større krav til katalysatoren for at modstå den inhiberende effekt fra vand. Det betyder, at yderligere forskning i forståelsen af det katalytiske aktive site er vigtig for at optimere processen.

Den industrielle metanolkatalysator består af nanopartikler af Cu (den aktive komponent), samt ZnO og Al₂O₃ (bærematerialer). Det er tidligere blevet vist, at reaktionshastigheden i Cu-katalyseret hydrogenering af CO₂ til metanol skalerer lineært med Cu overfladearealet [6,7], hvilket tyder på, at reaktionen sker på hele Cu-overfladen. Derudover har bærematerialet, ZnO, en helt afgørende rolle, da aktiviteten af hvert Cu overfladesite øges med en størrelsesorden relativt til ren kobber, når kobberpartiklerne er i kontakt med ZnO [5]. Denne synergi mellem Cu og ZnO er endnu ikke forstået og en øget forståelse og kontrol med denne effekt kan være nøglen til bedre katalysatorer.

En af de aktuelle teorier omkring synergieffekten går på, at ZnO reduceres og skaber en messinglegering (CuZn-legering) på overfladen med højere aktivitet [8]. Vi undersøgte reduktionens effekt på synergien igennem eksperimenter, hvor den industrielle katalysator aktiveres (reduceres) i 0,05 bar H₂ eller 0,095 bar CO ved 175°C. Herefter måles dannelseshastigheden af metanol ved milde reaktionsbetingelser (T = 135°C, P = 1 bar, H₂/CO₂ = 4/1) med lav omsætning (figur 3, side 20).

Hvis katalysatoren reduceres i H₂, ses en positiv effekt på reaktionshastigheden i forhold til reduktion i den mere reducerende gas, CO. Reduktionen af Cu/ZnO/Al₂O₃ katalysatoren i CO er kendt for at danne CuZn-legeringer [9]. Hvis en sådan legering (som det var formodet i [8]) var væsentlig for den katalytiske aktivitet, burde den kraftigere CO-reduktion være positiv. Dog kan overreduktion forekomme og danne bulk CuZn-legering, hvilket har en negativ effekt [10]. Dette kræver en væsentlig højere temperatur under reduktionen i CO [11], hvorfor dette heller ikke kan forklare den negative effekt, CO har på reaktionshastigheden. Resultaterne i figur 3 tyder på, at det ikke er selve reduktionen af ZnO, der øger aktiviteten, men derimod tilstedeværelsen af H₂. Forståelsen af den industrielle Cu/ZnO/Al₂O₃ katalysators høje aktivitet synes stadig ufuldstændig, hvilket kræver yderligere forskning i håb om at kunne opnå en bedre forståelse og udnyttelse af synergien.

Fremtidigt arbejde

Aktiviteten af denne Cu-baserede katalysator bliver påvirket positivt af synergien mellem Cu, ZnO og tilstedeværelsen af H₂. Disse interaktioner skal undersøges yderligere ved hjælp af spektroskopiske teknikker som XAS og XPS, der kan detektere faseændringer i katalysatorstrukturen og dens overflade. På denne måde kan vi detektere CuZn-legeringer i bulkstrukturen samt overfladen og sammenligne denne med aktiviteten i figur 3. Igennem en bedre forståelse af fænomenet er det muligt at designe og udvikle fremtidens katalytiske proces til produktionen af bæredygtig metanol.

ET CENTRALT VAKUUMSYSTEM. UTALLIGE FORDELE.

Afhængig af applikationen kan energibesparelser på op til 70 % opnås med et centralt vakuumsystem. Dette er ikke den eneste fordel. Sammen med dig kan vi identificere mange andre fordele, du kan opnå baseret på dine krav.

Lad vores eksperter rådgive dig!

Busch Vakuumenteknik A/S
87 88 07 77
info@busch.dk
www.buschvacuum.com

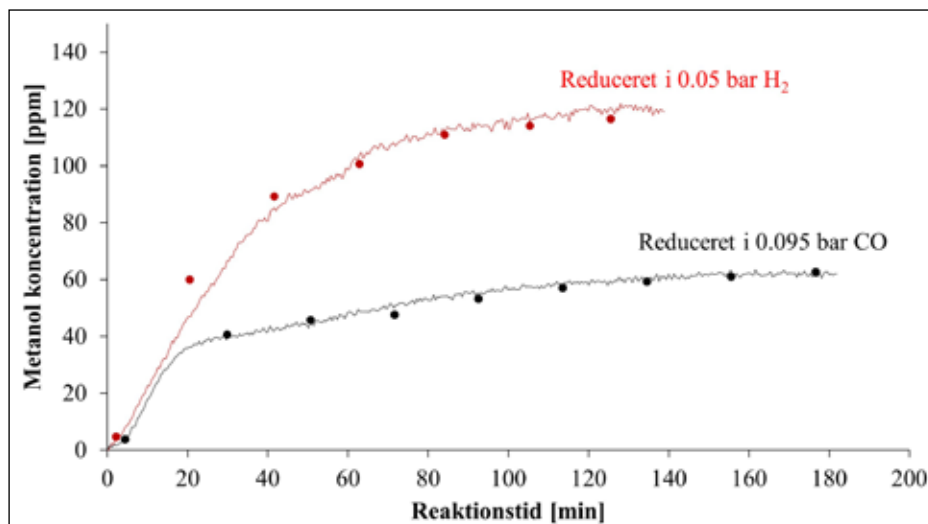
BUSCH
VACUUM SOLUTIONS

Dette projekt er en del af Villum Centeret for Videnskab bag Bæredygtige Brændstoffer og Kemikalier (V-SUSTAIN). Forfatterne takker Villum Fonden for bevilling 9455, der muliggjorde dannelsen af dette center.

E-mail:
Jakob Munkholt Christensen:
jmc@kt.dtu.dk

Referencer

1. P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M. Jones, R. Andrew, L. Gregor, J. Hauck, C. Le Quéré, Global Carbon Budget 2022, Earth Syst. Sci. Data. 11 (2022) 4811-4900.
2. International Renewable Energy Agency (IRENA), Innovation Outlook: Renewable Methanol, 2021. <http://www.irena.org/>.
3. J. Sehested, Industrial and scientific directions of methanol catalyst development, J. Catal. 371 (2019) 368-375.
4. J. Thrane, S. Kuld, N.D. Nielsen, A.D. Jensen, J. Sehested, J.M. Christensen, Methanol-Assisted Autocatalysis in Catalytic Methanol Synthesis, Angew. Chemie - Int. Ed. 59 (2020) 18189-18193.
5. N.D. Nielsen, A.D. Jensen, J.M. Christensen, The roles of CO and CO₂ in high pressure methanol synthesis over Cu-based catalysts, J. Catal. 393 (2021) 324-334.
6. M. Schumann, M.R. Nielsen, T.E.L. Smitshuysen, T.W. Hansen, C.D. Damsgaard, A.C.A. Yang, M. Cargnello, J.D. Grunwaldt, A.D. Jensen, J.M. Christensen, Rationalizing an unexpected structure sensitivity in heterogeneous catalysis-CO hydrogenation over Rh as a case study, ACS Catal. 11 (2021) 5189-5201.



Figur 3. Metanolkoncentrationen i udgangsgassen som en funktion af reaktionstid ved milde reaktionsbetingelser ($T=135^{\circ}\text{C}$, $P=1$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$) over $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalysatoren reduceret i enten 0,05 bar H_2 eller 0,095 bar CO ved 175°C .

7. C. Balthes, S. Vukojević, F. Schüth, Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for methanol synthesis, J. Catal. 258 (2008) 334-344.
8. S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C.F. Elkjær, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis, Science. 352 (2016) 969-974.
9. P. Amann, B. Klötzer, D. Degerman, N. Köpfle, T. Götsch, P. Lömker, C. Rameshan, K. Ploner, D. Bikaljevic, H.Y. Wang, M. Soldemo, M. Shipilin, C.M. Goodwin, J.

- Gladh, J.H. Stenlid, M. Börner, C. Schlueter, A. Nilsson, The state of zinc in methanol synthesis over a $\text{Zn}/\text{ZnO}/\text{Cu}(211)$ model catalyst, Science. 376 (2022) 603-608.
10. T. Kandemir, F. Girgsdies, T.C. Hansen, K.D. Liss, I. Kasatkin, E.L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, InSitu study of catalytic processes: Neutron diffraction of a methanol synthesis catalyst at industrially relevant pressure, Angew. Chemie - Int. Ed. 52 (2013) 5166-5170.
11. K.D. Jung, O.S. Joo, S.H. Han, Structural change of Cu/ZnO by reduction of ZnO in Cu/ZnO with methanol, Catal. Letters. 68 (2000) 49-54.



Generalforsamling

Der indkaldes til generalforsamling i Dansk Selskab for Historisk Kemi

Mandag den 6. november 2023 kl. 17

KUB Nord på Frederik Bajers Plads, mødelokalet "KUB Lighthouse Zone 1"
(indgang gennem bibliotekets hovedindgang)

Dagsorden i henhold til vedtægterne.
Bestyrelsen ser meget gerne kandidater stille op til bestyrelsesvalget.
Før generalforsamlingen vil formanden, Asbjørn Petersen,

rapportere fra EuChems kemihistoriske møde i Vilnius i maj måned i år.
Efter generalforsamlingen kan deltagerne følges med bestyrelsen til spising på en nærliggende restaurant.

Ture Damhus (sekretær), turedamhus@outlook.dk