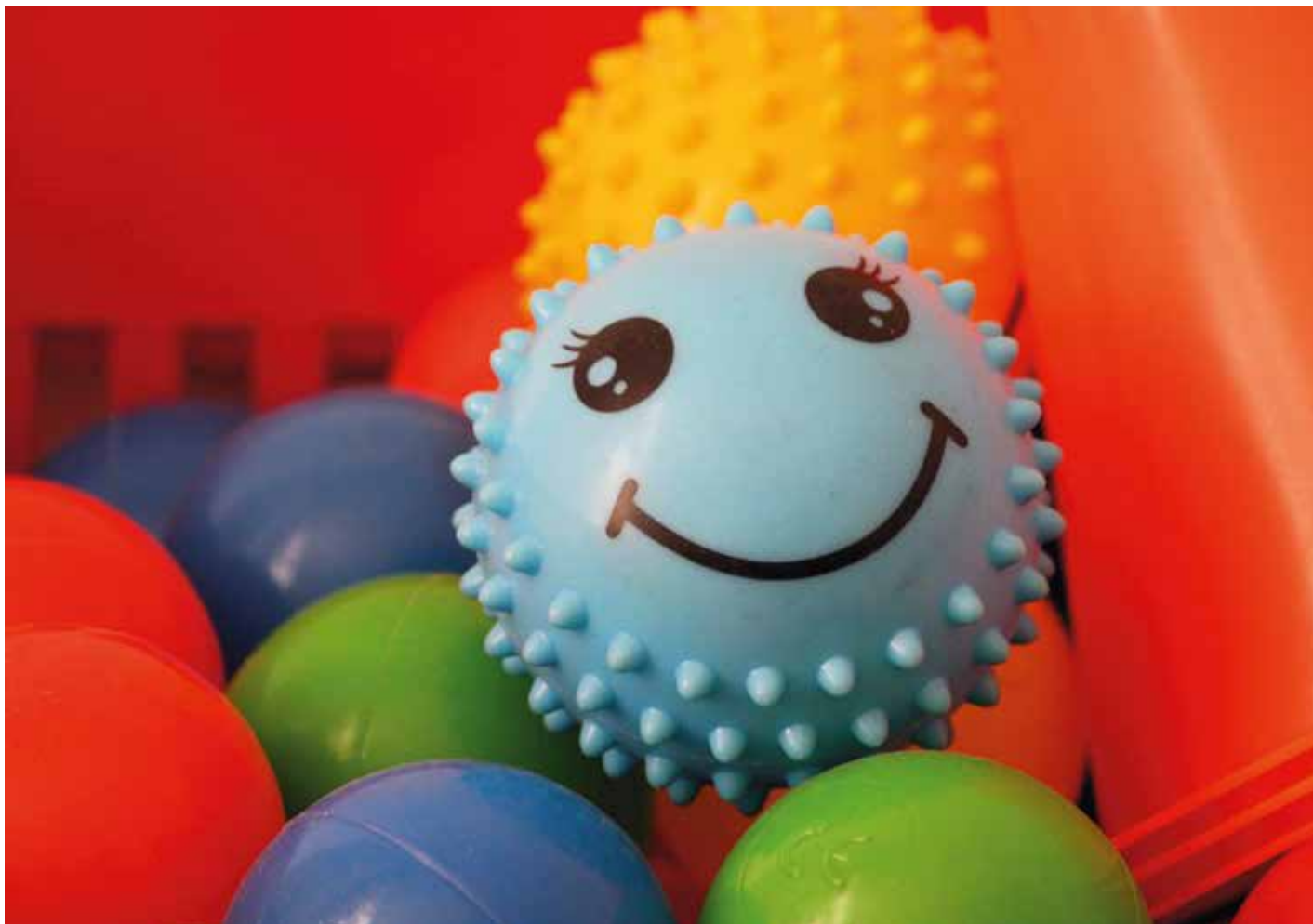




Grønnere plastikproduktion

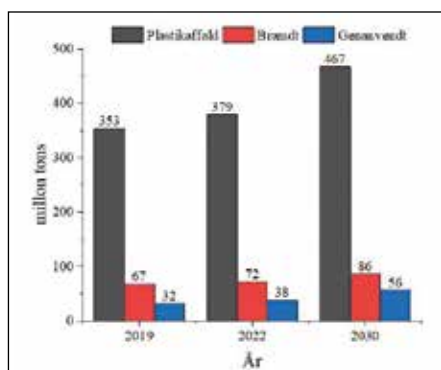
Opfanget CO₂ kan erstatte råmaterialer udvundet fra fossile ressourcer til plastikproduktion.

Af Michael T. Nikolajsen¹,
Jakob M. Christensen¹,
Martin Høj¹, Niels Christian
Schjødt² og Uffe Vie Mentzel²

¹ DTU Kemiteknik

² Topsoe A/S

Plastikmaterialer er alsidige, billige, holdbare og tilpasningsdygtige og spiller derfor en vigtig rolle i samfundets permanent skiftende behov og udfordringer. Årsproduktionen af plastik er siden 1950 steget fra omkring 2 til cirka 460 millioner tons verden over, og forventes at stige til 590 millioner tons per 2030 [1,2]. Grundstenene for hovedparten af



Figur 1. Den totale mængde plastikaffald genereret per år samt mængderne, der bliver brændt eller genanvendt, resten deponeres eller ender i naturen.

de plastikprodukter, der bliver fremstillet, er olefiner og aromatiske forbindelser, der produceres som et biprodukt fra olieaffinaderier gennem cracking af naturgas, nafta eller tung fuel olie [3].

Mange af disse plastikprodukter har en meget kort levetid, hvilket har medført enorme mængder plastikaffald, som skal håndteres. Direkte, mekanisk eller kemisk genanvendelse vil være at foretrække, men er desværre ikke muligt for alt plast, hvilket har forårsaget, at kæmpe mængder plastikaffald stadig bliver deponeret på lossepladser eller i naturen, hvor ingen værdi af plastikmaterialerne er genvundet [1]. Den sidste løsning er at brænde plastikaffaldet, hvor en del

af den energi, der gik til at fremstille plastikken, genvindes som el og varme. Grundet det fossile ophav af byggestene vil afbrændingen af plastikaffald have en betydelig negativ indvirkning på CO_2 -udledningen. De enorme mængder af plastikaffald genereret og som bliver brændt eller genanvendt, er afbilledet i figur 1.

Fremtidens grønnere plastikproduktion

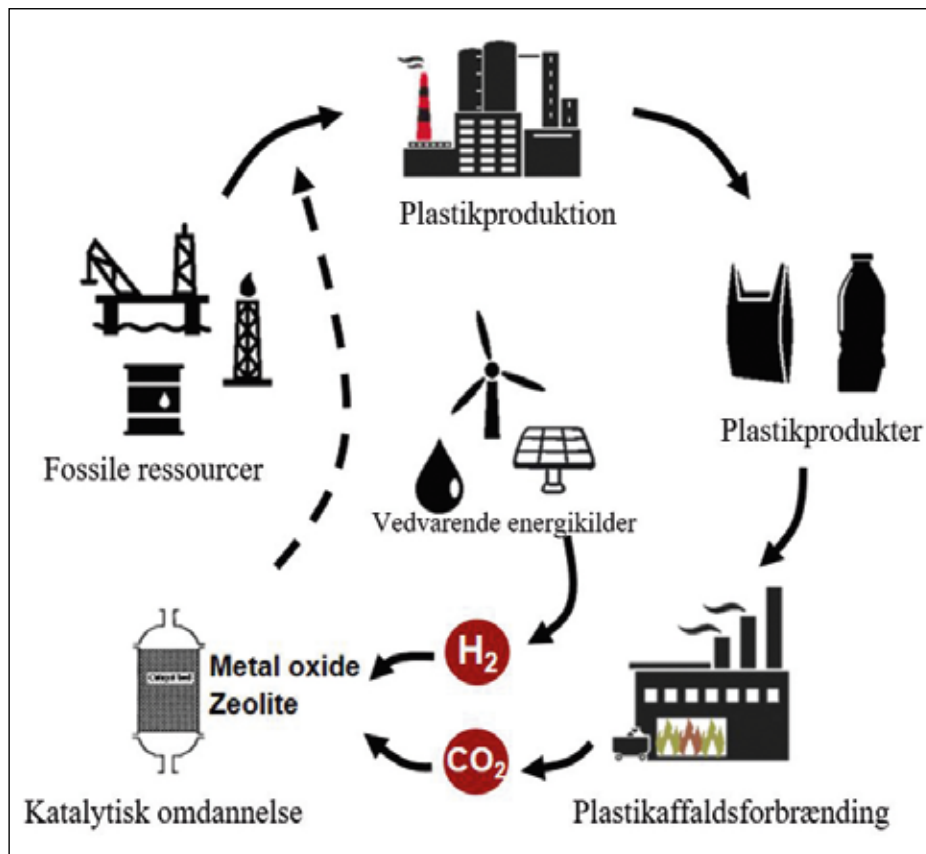
Figur 2 illustrerer princippet bag recirkulering af CO_2 fra affaldsforbrænding. CO_2 'en udledt fra forbrændingen kan opsamles og kombineres med brint produceret af vedvarende energi ved hjælp af elektrolyse. Disse føres sammen ind i en reaktor indeholdende to forskellige katalysatorer; et metaloxid og en zeolit. Herved kombineres metanolsyntese, som sker via metaloxidet, og metanol-til-kulbrinte-processen, som sker på syresites inde i de meget størrelsesspecifikke porer i zeolitten.

Ved at variere på porestørrelsen, mængden af syre-sites og driftsbetingelser kan produktionen af relevante produkter, såsom ethen, propen og aromater, delvist styres. Nævnte produkter er produkter, der kan gå videre i den cirkulære produktion af plastikprodukter. Tidligere har Henrik Wenzel, forsker i cirkulær økonomi fra Syddansk Universitet, udtalt, at plastikfremstilling af opfanget CO_2 og brint vil være en vigtig del af fremtidens grønne affaldssystem og genanvendelse af plast [4].

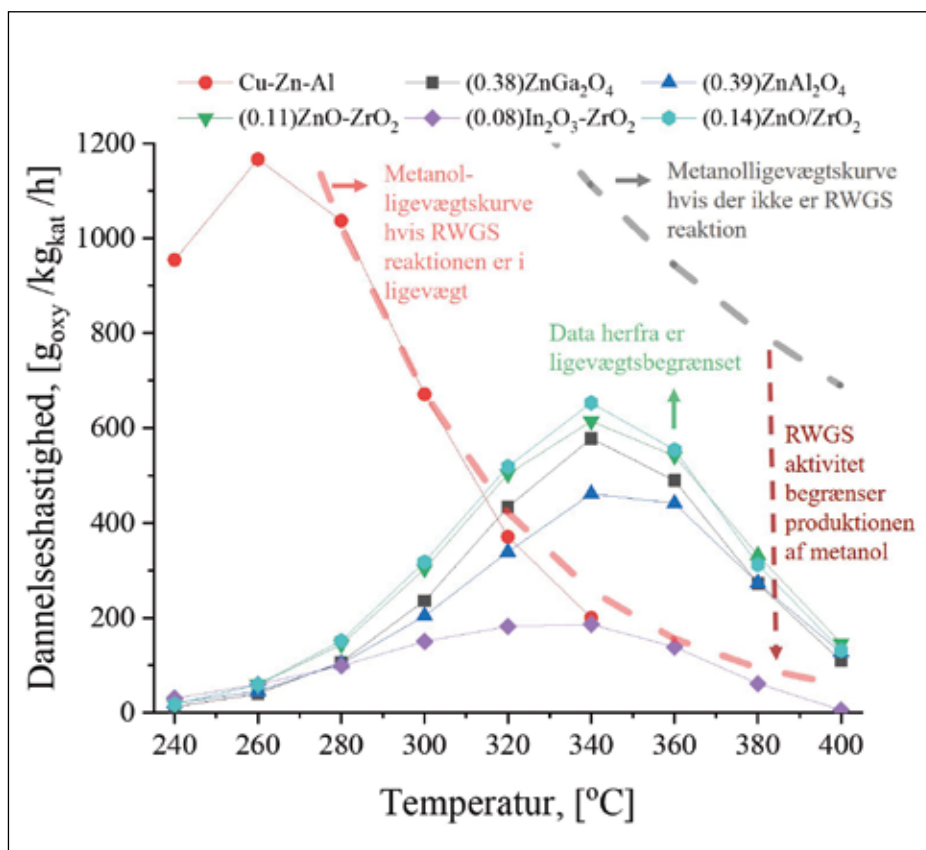
Katalysatorsystemet

Industriel produktion af metanol fra CO_2 og brint sker i dag ved højt tryk omkring 50-70 bar og temperaturer omkring 220-260°C, hvorved de optimale betingelser med hensyn til katalysator-aktivitet og kemisk ligevægt er opnået. Zeolitter omdanner metanol til kulbrinter ved 10-30 bar og temperaturer omkring 300-400°C, som er i stærk kontrast til de optimale metanolproduktionsbetingelser. Ved at kombinere de to katalysatorer i samme reaktor er det dog muligt at forskyde metanolligevægten gennem fjernelse af metanolen ved omsætning i zeolitten. Derved er det muligt at operere det kombinerede system ved lavt tryk og høj temperatur og her omdanne CO_2 til kulbrinter [5,6]. ISSN: 2155-4353; abstrakt: Transformation of syngas (H_2/CO).

De kobberbaserede metanolsyntese-katalysatorer, som i dag er den industrielle standard, kan dog ikke direkte blive brugt i disse kombinerede systemer. Det høje vanddamptryk, grundet dannelse af



Figur 2. CO_2 -neutral produktion af plastik baseret på CO_2 -emissioner og brint fremstillet af vandeletrolyse, som drives af vedvarende elektricitet.

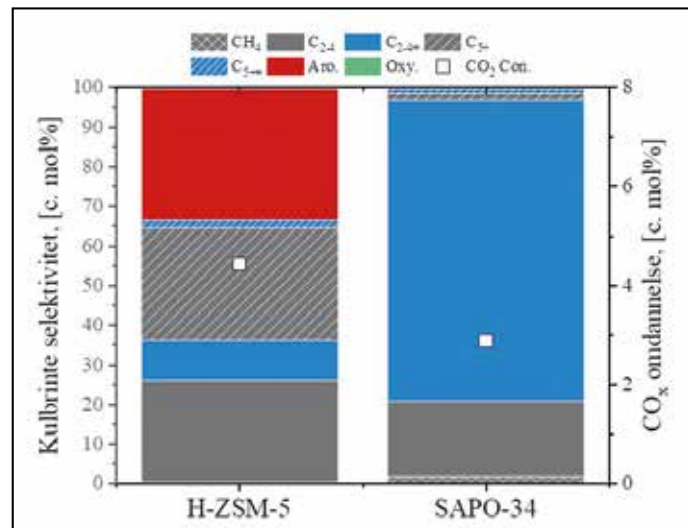


Figur 3. Metanoldannelseshastigheden for forskellige metaloxider ved temperaturer fra 240 til 400°C. Numrene i parentesen er molbrøk ($\text{Zn}/(\text{Me}+\text{Zn})$) af zink til den totale mængde metalatomer i katalysatoren (fundet ved ICP). RWGS står for reverse-water-gas-shift. Reaktionsbetingelser: 50 bar, 31,2 NL/h, katalysatormængde 0,75 g.

vand fra metanolsyntesen og fra metanol dehydrogenering til kulbrinter, og de høje temperaturer, reducerer overfladen af det aktive metalliske kobber markant hurtigere. Herudover har metallisk kobber også vist høj aktivitet for omdannelse af olefiner til paraffiner, som er et langt mindre værdifuldt produkt [7]. Det har derfor været nødvendigt at undersøge metaloxider for deres metanolaktivitet ved temperaturer fra 300 til 400°C for at finde gode kandidater for det kombinerede system. Metanoldannelseshastigheden for forskellige kandidater er afbildet i figur 3 på side 21.

Zink oxid på zirconia (ZnO/ZrO_2) har vist sig at være en lovende kandidat for metanolsyntesekomponenten i de kombinerede systemer, da den besidder høj metanoldannelseshastighed og stabilitet ved de højere temperaturer, hvor en zeolit kan katalysere den videre omdannelse af metanolen til kulbrinter.

Kombination af ZnO/ZrO_2 sammen med zeolitterne SAPO-34 eller ZSM-5 gør det muligt at producere henholdsvis lette olefiner som ethen og propen eller aromatiske produkter som benzen, toluen og xylene, som ses på figur 4. Der er dog stadig vigtige udfordringer, der skal overvindes. Udfordringerne er, at stabiliteten af zeolitten skal sikres, samt at selektiviteten til de ønskede produkter og CO_2 -omdannelsen skal øges, for at disse systemer bliver relevante for industrien. Dette forsøges optimeret ved hjælp af driftsbetingelser, blandingsforhold mellem metaloxidet og zeolitten, deres indbyrdes placering i reaktoren samt promotering af zeolitten.



Figur 4. CO_2 -omdannelsen til kulbrinter over kombinationer af ZnO/ZrO_2 med ZSM-5 og SAPO-34. CO_x -conversion beskriver den samlede omdannelse af CO_2 og CO til kulbrinter og er angivet med en hvid firkant. CH_4 , C_{2-4} og C_{3+} beskriver kulbrinteselektiviteten af metan, paraffiner med to til fire kulstofatomer og paraffiner med mere end fem kulstofatomer. Ligeledes beskrives olefinfraktionerne efterfulgt af tegnet =. Aromatiske forbindelser og oxygenater er angivet med Aro. og Oxy. Reaktionsbetingelser: 10 bar, 10 NL/h, katalysatormængde 2 g blandet 4:1 metaloxid:Zeolit ved temperatur på 320°C (HZSM-5) eller 380°C (SAPO-34).

Samarbejdet mellem DTU Kemiteknik og Topsoe A/S

Siden 2021 har DTU Kemiteknik og Topsoe A/S samarbejdet om projektet *CO₂ to Monomers* med det overordnede mål, at udvikle nye katalysatorer og katalytiske systemer som effektivt og selektivt kan omdanne CO_2 og brint til olefiner og aromater med et udbytte relevant for industriel anvendelse. Målet er at opnå cirka 15 procent CO_2 -omdannelse per katalysatorpas-sering (uomsat CO_2 , CO og H_2 føres tilbage til reaktoren) med en selektivitet på 80 procent til olefiner eller aromater blandt de dannede kulbrinteprodukter. Viden om sammenhængen mellem katalysatorstruktur og aktivitet vil være med til at guide fremtidige forbedringer for disse katalysatorer og katalytiske systemer.

E-mail:

Martin Høj: mh@kt.dtu.dk

Referencer

1. R. Geyer, J.R. Jambeck, and K.L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 25-29, 2017.
2. OECD, "Global Plastics Outlook: Plastics use by region - projections," *OECD Environment Statistics (database)*, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1787/913b14f3-en>. [Accessed: 22-Sep-2022].
3. M. Yang and F. You, "Process design and analysis of ethylene and propylene manufacturing from shale gas," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 61, pp. 1561-1566, 2017.
4. M.B. Kristensen, "Professor : Plastproduktion af opfanget CO_2 er vejen frem," *WasteTech PRO*, pp. 1-5, 2021.
5. X. Liu *et al.*, "Tandem Catalysis for Hydrogenation of CO and CO_2 to Lower Olefins with Bifunctional Catalysts Composed of Spinel Oxide and SAPO-34," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 15, pp. 8303-8314, 2020.
6. X. Liu *et al.*, "Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa_2O_4 and SAPO-34," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 2, pp. 140-143, 2017.
7. D.L.S. Nieskens, J.D. Lunn, and A. Malek, "Understanding the Enhanced Lifetime of SAPO-34 in a Direct Syngas-to-Hydrocarbons Process," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 1, pp. 691-700, 2019.



Foto: Wikimedia.