

# Fremtidens bæredygtige samfund kan baseres på grøn metanol

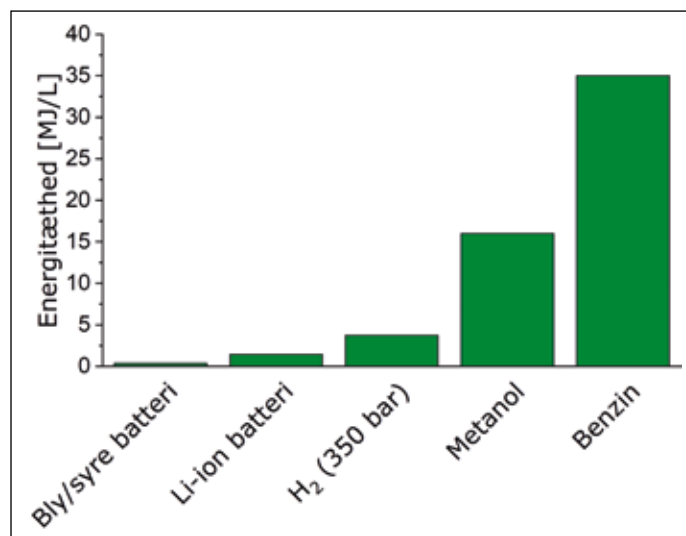
Voksende elproduktion fra fluktuerende, vedvarende energikilder kalder på en effektiv lagrings- og distributionsteknologi. Decentrale metanolanlæg, som fremstiller metanol fra vedvarende el og lokale CO<sub>2</sub>-kilder, vil kunne sikre effektiv energiudnyttelse, men det kræver udvikling af nye, mere aktive katalysatorer.



Foto: Colourbox

Af Niels Dyreborg Nielsen, Anker Degn Jensen og Jakob Munkholt Christensen, DTU Kemiteknik

Olie- og gasressourcerne er begrænsede, hvorfor fremtidens bæredygtige energiform er el fra vedvarende energikilder [1], men det rejser spørgsmålet, hvordan el kan lagres effektivt til brug på vindstille og overskyede dage med højt elforbrug? De ideelle lagringsmedie er effektivt til op- og afladning og besidder en høj energitæthed. Nutidens batteriteknologier er udfordrede på grund af deres lave energitæthed, mens lagring i form af brint dannet fra elektrolyse af vand også har en begrænset energitæthed. En mulig løsning er at anvende denne brint til produktion af flydende kemikalier som metanol med markant højere energitætheder som vist i figur 1.

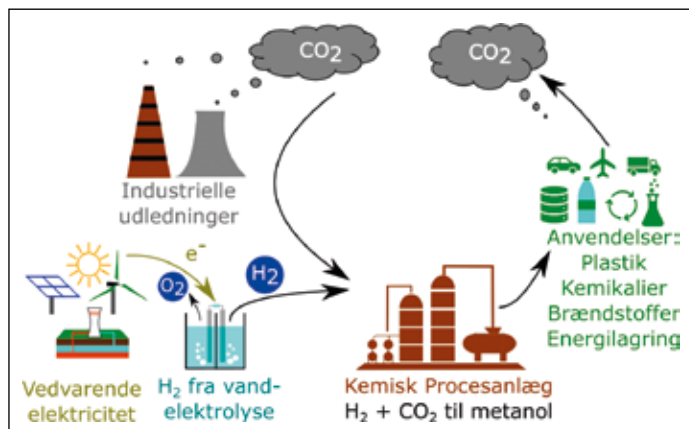
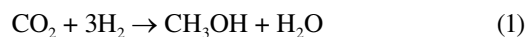


Figur 1. Energitæthed af forskellige kemikalier (nedre brændværdi, LHV, er anvendt) og batteriteknologier [2].

## Fremtidens bæredygtige metanolsamfund

Figur 2 illustrerer konceptet bag bæredygtig metanolproduktion baseret på en CO<sub>2</sub>-neutral cyklus. Energilagring som metanol inkluderer vandeletrolyse, hvor vedvarende el driver spaltning-

gen af H<sub>2</sub>O til O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>. Metanolsyntesen sker ved at reagere H<sub>2</sub> med CO<sub>2</sub>, se reaktion 1, opfanget fra industrielle anlæg og naturlige kilder. Reaktionen er velkendt fra industrien (80-90 millioner tons efterspørgsel i 2018 med 6 procent årlig vækst [3]) og accelereres af katalysatoren Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under 50-100 bars tryk ved 200-300°C [3].



Figur 2. CO<sub>2</sub>-neutral cyklus for bæredygtig metanolproduktion baseret på CO<sub>2</sub>-emissioner og H<sub>2</sub> fremstillet af vandelektrolyse, som drives af vedvarende elektricitet.

At bæredygtig metanolproduktion, figur 2, er praktisk mulig, er bevist af virksomheden Carbon Recycling International (CRI) fra Island, hvor man har favorable betingelser grundet stor kapacitet og god tilgængelighed af vedvarende energikilder som geotermi og vandkraft. Udnyttelse af geotermisk energi udleder CO<sub>2</sub>, som opfanges og indgår i cyklussen for metanol til gavn for både industrien (CRI) og samfundet. CRI's anlæg beviser, at grøn metanol kan være økonomisk rentabelt, hvis rigeligt med CO<sub>2</sub> let kan indfanges og billig vedvarende el er tilgængeligt. Udover mulighederne for lagring af vedvarende energi er metanol et vigtigt kemisk råmateriale, der anvendes til fremstilling af maling, plastik, kemikalier og brændstoffer m.m. [3]. Samtidigt bidrager processen til reduktion af CO<sub>2</sub>-koncentrationen i atmosfæren, hvilket gør det til en fremragende byggesten for fremtidens bæredygtige samfund.

Den tidligere nobelprisvinder i kemi Richard Smalley studerede udfordringerne omkring fremtidens energiforsyning og konkluderede, at for at indfase fremtidige løsninger er det nødvendigt, at lagringen af den bæredygtige el kan ske i lokale, decentrale anlæg [1]. Hvis metanolsyntesen skal udføres i decentrale anlæg med brint fra elektrolyse og CO<sub>2</sub> fra lokale kilder eller atmosfæren, er det ønskværdigt, at processen kan udføres ved mildere betingelser (lavere tryk og temperatur), end der anvendes i den nuværende industrielle proces. Mildere betingelser gør dog metanolsyntese fra CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> ugunstigt fra et kinetisk synspunkt. Følgelig er det nødvendigt at udvikle mere

**CollyFLOWTECH**  
INNOVATIV FLOWTEKNIK

## Stort udvalg af Single-Use produkter

Se **Unikke Flasker, Carboys og Waste-systemer** fra Foxx Life Science  
det enorme udvalg af **Slanger** fra Saint Gobain og **Koblinger** fra CPC

Spørg hvordan vi kan **lave et assembly af jeres ønskede produkter**

Prøv vores **Revolutionerende Magnetiske Pumpe** fra Levitronix

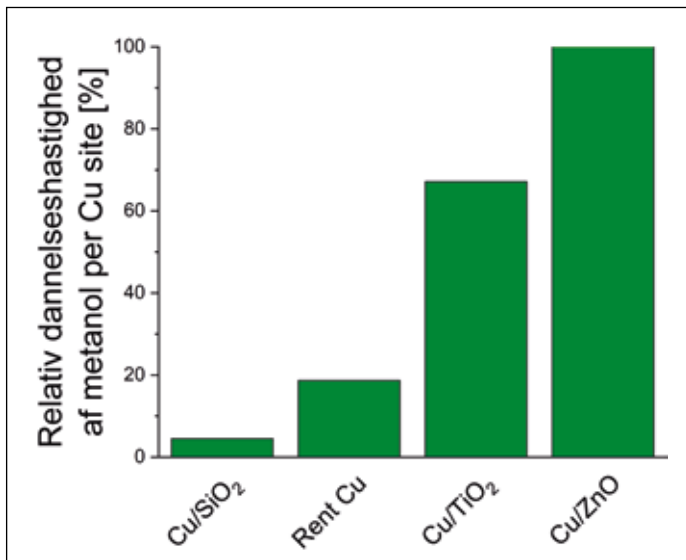
Test vores **Pinch Valves** fra Acro-Bimba eller se **Ventilsystemerne** fra ARTeSYN  
eller blot deltag i vores **lille konkurrence**

Se mere på [www.collyflowtech.se](http://www.collyflowtech.se)

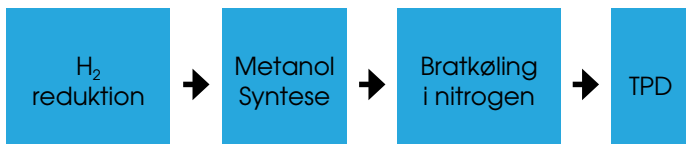
aktive katalysatorer til drift ved mildere betingelser, hvilket igangværende arbejde på DTU Kemiteknik bidrager til.

## Hvad er de katalytisk aktive sites?

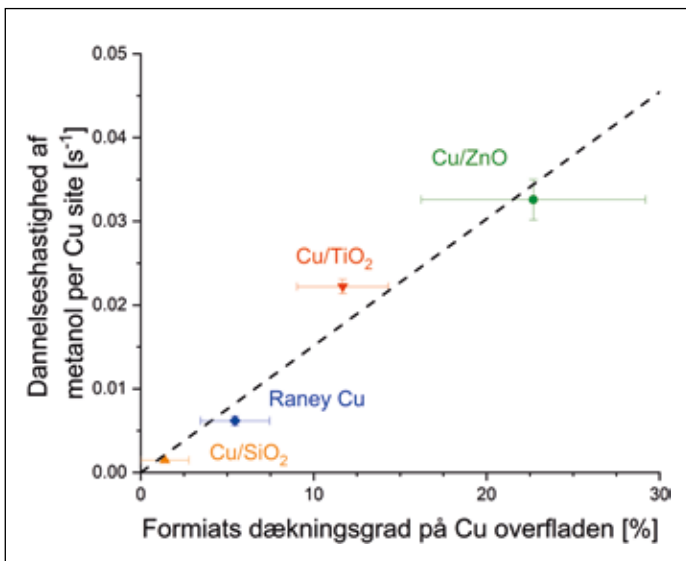
Gennem øget forståelse af den konventionelle katalysators evne til at katalysere reaktionen mellem  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2$  ønsker vi at bidrage til og guide optimeringsarbejdet. Produktionen af me-



Figur 3. Dannelseshastighed af metanol per Cu site relativt til den mest aktive katalysator (Cu/ZnO). Hastigheden per Cu site defineres som hastigheden, hvormed metanol dannes per Cu site i  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  ved  $T = 250^\circ\text{C}$  og  $P = 50$  bar.



Figur 4. Eksperimentel procedure for undersøgelse af bærer-effekten. Dækningsgraden af formiat udregnes på basis af desorberet  $\text{CO}_2$  under det fjerde trin, som er temperaturprogrammeret desorption (TPD).



Figur 5. Dannelseshastigheden af metanol per Cu site som funktion af formiats dækningsgrad på Cu efter metanolsyntese i  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  ved  $T = 250^\circ\text{C}$  og  $P = 50$  bar og bratkøling i nitrogen.

tanol skalerer generelt lineært med Cu-overfladearealet [4,5] for katalysatorer som  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , hvorfor Cu beskrives som den aktive komponent, mens ZnO og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  udgør bærer-materialerne. Interessant nok spiller bærer materialet dog en afgørende rolle for aktiviteten af hvert Cu overfladesite [5], som vist på figur 3.

Mekanismen bag bærer-effekten undersøges i et forsøg bestående af fire trin, som skitseret i figur 4.

Efter aktivering af katalysatoren i  $\text{H}_2$  udsættes den for industrielt relevante betingelser ( $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  ved  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 50$  bar), hvor gasmolekylerne via en række delreaktioner på katalysatoroverfladen omdannes til metanol. Et vigtigt mellemprodukt er formiat ( $\text{HCOO}^-$ ) [6], som delvist dækker Cu-overfladen under metanolsyntese og kan være en afgørende brik i forståelsen af bærer-effekten. Bratkøling med flydende nitrogen under metanolsyntesen fastholder formiats dækningsgrad på Cu-overfladen, som efterfølgende kvantificeres ved programmeret opvarmning, kaldet temperaturprogrammeret desorption (TPD), hvor formiaten nedbrydes til  $\text{CO}_2$  og brint omkring  $140\text{-}170^\circ\text{C}$  [7]. Figur 5 viser en lineær sammenhæng mellem dannelseshastigheden af metanol per Cu site og formiats dækningsgrad på Cu overfladen uafhængigt af bærer materialet.

Bærer materialet regulerer derfor aktiviteten af overflade Cu sites sandsynligvis gennem bærer-metal interaktioner, som endnu ikke er belyst.

## Fremtidigt arbejde

Opklaring af mekanismen bag bærer-effekten, der påvirker metanolaktiviteten på Cu, kan bane vejen for udvikling af mere aktive metanol-katalysatorer selv ved mildere reaktions-betingelser. Hvis lokale og økonomisk rentable metanolanlæg kan virkeliggøres, da vil visionen om et bæredygtigt og  $\text{CO}_2$ -neutralt metanolsamfund kunne realiseres.

Dette projekt er en del af Villum Centeret for Videnskaben bag Bæredygtige Brændstoffer og Kemikalier (V-SUSTAIN). Stor tak skal lyde til Villum Fonden for bevilling 9455, der muliggjorde dannelsen af dette center.

E-mail:

Jakob Munkholt Christensen: [jmc@kt.dtu.dk](mailto:jmc@kt.dtu.dk)

## Referencer

1. R.E. Smalley, "Our Energy Challenge," in Energy and Nanotechnology: Prospects for Solar Energy in the 21st Century, 2005.
2. H.H. Larsen and L.S. Petersen, "DTU International Energy Report 2013: Energy storage options for future sustainable energy systems," 2013.
3. J. Sehested, "Industrial and scientific directions of methanol catalyst development," J. Catal., no. 371, pp. 368-375, 2019.
4. C. Baltès, S. Vukojević, and 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., vol. 258, no. 2, pp. 334-344, 2008.
5. M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, and M. Muhler, "Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis," Catal. Letters, vol. 86, no. 1-3, pp. 77-80, 2003.
6. S.G. Neophytides, A.J. Marchi, and G.F. Froment, "Methanol synthesis by means of diffuse reflectance infrared Fourier transform and temperature-programmed reaction spectroscopy," Appl. Catal., vol. 86, pp. 45-64, 1992.
7. S. Fujita, M. Usui, H. Ito, and N. Takezawa, "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ ," J. Catal., vol. 157, no. 2, pp. 403-413, 1995.