

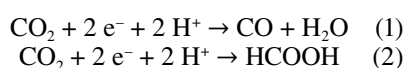
På vej mod selektiv CO₂-reduktion

Fra affaldsgas til værdifulde kemikalier.

Af Monica Rohde Madsen, Joakim Bøgelund Jakobsen, Kim Daasbjerg og Troels Skrydstrup, Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO), Aarhus Universitet

Med stigende koncentrationer af atmosfærisk CO₂ og en målsætning om at begrænse udledningen af denne drivhusgas er det oplagt at spørge, om forbrændingsgassen egentlig kan anvendes som kulstofkilde og derigennem skabe ny værdi. Heldigvis er svaret ja!

En mulighed er elektrokemisk CO₂-reduktion, hvor elektroner bruges til at reducere de stærke dobbeltbindinger i CO₂-molekylet. Den direkte 1-elektronreduktion af CO₂ til CO₂^{•-} er dog en energikrævende proces, men så snart reduktionen kobles med protoner, bliver reaktionerne mere termodynamisk favorable, idet produkter af højere stabilitet dannes. To mulige produkter er CO og HCOOH, der begge kan dannes i en 2-elektronreduktion af CO₂, som angivet i ligning 1 og 2:



Reduktionen af CO₂ faciliteres yderligere ved brug af katalysatorer. Idet den nuværende udledning af CO₂ finder sted på gigatonskala, er det vigtigt at anvende katalysatorer baseret på vidt tilgængelige grundstoffer for at muliggøre en bæredygtig opskalering af reduktionsprocesserne. Overgangsmetallerne i første række af det periodiske system (figur 1) hører til denne gruppe og anvendes ofte til at katalysere den elektrokemiske reduktion af CO₂, hvilket eksemplificeres i de følgende afsnit.

CO₂ som byggesten

Det første skridt mod at begrænse udledningen af CO₂ er, at gassen opsamles og isoleres effektivt fra gasblandinger. Dette kan gøres på flere måder, men den mest omkostningseffektive og færdigudviklede strategi involverer absorption i kemiske solventer [5]. Typisk anvendes vandige opløsninger af aminer, som selektivt binder CO₂’en fra forbræn-

dingsgassen, og senere vil drivhusgassen kunne frigives igen ved opvarmning. Denne teknologi er for nylig blevet implementeret på forbrændingsanlægget Amager Bakke, hvor et pilotanlæg på sigt forventes at kunne isolere 500 kt CO₂ årligt, der ellers ville være blevet udledt til atmosfæren [6].

Når den isolerede CO₂ frigives, kan den reduceres elektrokemisk eller med brint for at indgå i nye sammenhænge som kulstofkilde. Et reduktionsprodukt med mange anvendelsesmuligheder er CO, der benyttes i multimilliontons skala om året i blandt andet produktionen af eddikesyre (9,5 Mt/år) [7] og i hydroformyleringsprocessen (>12 Mt/år) [8]. Derfor er en række forskellige katalysatorer blevet udviklet med henblik på at optimere selektiviteten for denne gas. Heriblandt har jernporfyriner vist sig at være yderst effektive, og aktiviteten af disse kan tilmed forbedres ved at introducere funktionelle grupper (for eksempel hydroxyl, phenyl eller trimethylammonium) på porfyrinstrukturen (figur 2a, side 12) [9].

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Figur 1. Overgangsmetallerne i det periodiske system. Første række er fremhævet, da disse generelt er af højere forekomst end de øvrige overgangsmetaller og derfor er mere rentable at anvende som katalysatormateriale.

Kuldioxid og dets anvendelse

Drivhusgassen kuldioxid (CO_2) er et meget stabilt molekyle og den drivhusgas med størst indflydelse på den globale opvarmning som følge af dets høje koncentrationer og lange levetid i atmosfæren. Årligt udledes der så meget som 30-36 Gt CO_2 på verdensplan, og der er derfor stor interesse i at nedsætte den menneskeskabte CO_2 -udledning [1]. En lovende strategi for at mindske CO_2 -udledningen involverer kombineret opsamling og anvendelse af kulstof (engelsk: carbon capture and utilization, CCU), hvor CO_2 indgår som kulstofkilde i nye forbindelser. Eksempler på disse og deres anvendelsesmuligheder er:

- **Kulmonoxid (CO)**
 - Reaktant i Fischer-Tropsch-syntese (dannelse af kulbrinter), hydroformylering (dannelse af aldehyder) og alkoxykarbonylering (dannelse af estre) [2].
- **Myresyre (HCOOH)**
 - Antibakterielt tilsætningsstof til dyrefoder samt pH-regulator i tekstilindustrien. Reaktant i esterificering af alkoholer og formylering af aminer. En sikker transportform af H_2 , der er en grøn energikilde [3].
- **Ethylen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)**
 - Byggesten i mange polymerer, for eksempel polyethylen (plastik), polyester (tekstil) og polystyren (isolering) [4].

Eksempelvis er den ammoniumsubstituerede jernporfyrin i stand til at reducere CO_2 til CO med faradisk effektivitet (FE) på 100% [10], svarende til at al tilført strøm er blevet brugt til elektrokemisk reduktion af CO_2 til CO. En anden interessant katalysator er kobolttetraphenylporfyrin, der har lav selektivitet for CO ($\text{FE}_{\text{CO}} = 50\%$), hvis den anvendes som katalysator opløst i et organisk solvent (homogen katalyse), mens selektiviteten forbedres betragteligt ($\text{FE}_{\text{CO}} = 91\%$), når den immobiliseres på elektrodeoverfladen (heterogen katalyse) og anvendes i vandig opløsning [11]. Sådanne katalysatorer har også fundet anvendelse i et setup, hvor den elektrokemisk genererede CO anvendes direkte i en efterfølgende karbonyleringsreaktion. I det specifikke tilfælde blev en jerntetraphenylporfyrin anvendt under katalytiske betingelser med henblik på at generere højeste mulige koncentrationer af CO for at optimere udbyttet af den CO-forbrugende kemiske reaktion [12]. Figur 2b illustrerer det beskrevne system, der tilmed blev koblet til en CO_2 -absorberende reaktion, hvilket gjorde det muligt at bruge CO_2 fra atmosfærisk luft direkte som byggesten i syntesen af antidepressivt moclobemid.

Liganden bestemmer selektiviteten

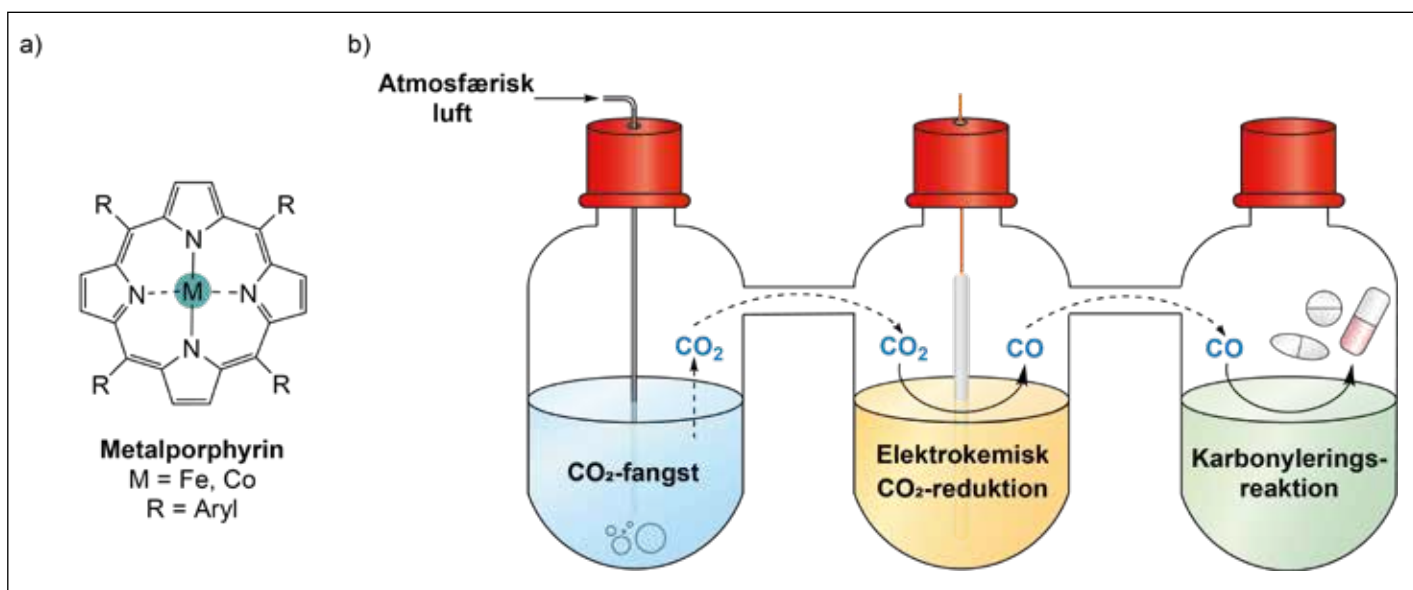
De porfyrinbaserede katalysatorer er ikke alene om at udvise høj selektivitet for CO i reduktionen af CO_2 . Mange bipyridinkomplekser har ligeledes vist sig at være effektive, hvor især rhenium og mangan har været anvendt som det katalytiske metalcenter [13,14]. Ligesom for porfyrinerne kan den katalytiske aktivitet af disse komplekser forbedres

ved at introducere funktionelle grupper på liganden, og for mangankomplekserne har introduktion af store substituenters især forøget den katalytiske aktivitet [15]. Derudover spiller de funktionelle grupper en vigtig rolle for produktselektiviteten. Således har tilstedeværelsen af aminer kunnet inducere en selektivtetsændring fra CO til HCOOH (figur 3), der årligt anvendes på kilotonskala (760 kt/år) [16,17]. Årsagen hertil er, at aminerne transporterer protoner fra elektrolytopløsningen til metalcenteret, hvilket faciliterer dannelsen af et metalhydrid, der er essentielt for dannelsen af netop HCOOH . Den bedste selektivitet for HCOOH opnås derfor, når aminerne er placeret tæt på metallet, og tilmed fungerer tertiære aminer bedre end sekundære, da sidstnævnte reagerer med CO og derved begrænser transporten af protoner.

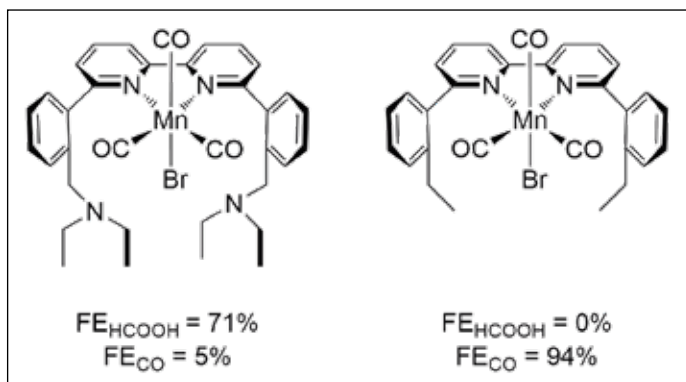
Videreudvikling af sådanne molekylære katalysatorer har store perspektiver, idet finjusteringer af strukturen muliggør avancerede processer, der ikke kan faciliteres af simple metalelektroder. Således vil de molekylære katalysatorer kunne fungere som små molekylære fabrikker, hvor der ikke alene er mulighed for at skifte mellem produkterne ved at inkorporere "on/off"-knapper i liganderne, men også at lave tandemreaktioner, altså at udføre processen i figur 2b på molekylært niveau.

Fremtidens katalysatorer

Omdannelsen af CO_2 via elektrokemisk reduktion har flere fordele. Disse processer finder typisk sted ved stuetemperatur og atmosfærisk tryk, og derudover kan den benyttede elektriske strøm nemt tages direkte fra grønne energikilder, for



Figur 2. a) Generel struktur af metalporfyriner. b) CO_2 -fangst, -reduktion og -udnyttelse til syntese af blandt andet lægemidler.



Figur 3. Bipyridinbaserede mangankatalysatorer med ligandafhængig produktselektivitet. Små mængder H_2 ($\text{FE} < 6.5\%$) blev detekteret for begge katalysatorer.

eksempel sol eller vind. Til trods for katalysatorernes mangfoldighed kræves der stadig en ambitiøs forskningsindsats, før seriøs opskalering er mulig. Typisk mister især homogene katalysatorer aktivitet over tid, og deres manglende stabilitet vanskeliggør således deres brug i industriel sammenhæng. Dog har immobilisering af molekylære katalysatorer vist sig at forøge stabiliteten betragteligt, og ved brug af porøst 3D-elektrodemateriale med stort overfladeareal vil der sandsynligvis samtidigt kunne opnås en aktivitetsforbedring ved anvendelse i et flowcelle-setup.

Derudover er effektiviteten af opsamling og isolering af CO_2 en afgørende faktor for CCU-processens succes. Selvom der allerede i dag findes sådanne anlæg, er der stadig lang vej, før CO_2 -udledningen reduceres betragteligt. Heldigvis er anvendelsesmulighederne for CO_2 mange, hvilket giver incitament for yderligere forskning. Særligt er dannelsen af ethylen interessant, da den nuværende produktionsmetode indebærer forbrænding af fossile brændsler og dermed udledning af store CO_2 -mængder. Tilmed bruges ethylen årligt i megatonskala, og en opskalering af den elektrokatalytiske ethylenproduktion, der i dag er begrænset af lav selektivitet, vil kunne reducere CO_2 -udledningen med 260 Mt/år [18]. Videreudvikling af katalysatorer til denne reduktionsreaktion vil således være et naturligt næste skridt på vej mod selektiv CO_2 -reduktion.

E-mail:

Troels Skrydstrup: ts@chem.au.dk

Referencer

- Agency, I. E. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020/global-energy-and-co2-emissions-in-2020> (besøgt 6. august 2021).
- Peng, J.-B.; Geng, H.-Q.; Wu, X.-F., The Chemistry of CO: Carbonylation. *Chem* **2019**, 5, 526-552.
- Hietala, J.; Vuori, A.; Johnsson, P.; Pollari, I.; Reutemann, W.; Kieczka, H., Formic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2016**, 1-22.
- Wittcoff, H.A.; Reuben, B.G.; Plotkin, J.S., Chemicals and Polymers from Ethylene. In *Industrial Organic Chemicals*, Wittcoff, H. A.; Reuben, B.G.; Plotkin, J. S., Eds. John Wiley & Sons, Inc. : 2012; p 139-209.
- Cuellar-Franca, R.M.; Azapagic, A., Carbon Capture, Storage and Utilisation Technologies: A Critical Analysis and Comparison of Their Life Cycle Environmental Impacts. *J. CO₂ Util.* **2015**, 9, 82-102.
- ARC <https://a-r-c.dk/vi-fanger-den-foerste-co2-paa-amager-bakke/> (besøgt 4. august 2021).
- Cheung, H.; Tanke, R.S.; Torrence, G.P., Acetic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2011**.
- Börner, A.; Franke, R., *Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis*. 2016.
- Nielsen, D.U.; Hu, X.-M.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T., Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO_2 to CO with follow-up utilization to value-added chemicals. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 244-254.
- Azcarate, I.; Costentin, C.; Robert, M.; Saveant, J.-M., Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO_2 -to-CO Electrochemical Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 16639-16644.
- Hu, X.M.; Rønne, M.H.; Pedersen, S.U.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K., Enhanced Catalytic Activity of Cobalt Porphyrin in CO_2 Electroreduction upon Immobilization on Carbon Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6468-6472.
- Jensen, M.T.; Rønne, M.H.; Ravn, A.K.; Juhl, R.W.; Nielsen, D.U.; Hu, X.-M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T., Scalable carbon dioxide electroreduction coupled to carbonylation chemistry. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 489.
- Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesse, R., Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Mediated by $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (bipy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 328-330.
- Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., $[\text{Mn}(\text{bipyridyl})(\text{CO})_3\text{Br}]$: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO_2 Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9903-9906.
- Sampson, M.D.; Nguyen, A.D.; Grice, K.A.; Moore, C.E.; Rheingold, A.L.; Kubiak, C.P., Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5460-5471.
- Rønne, M.H.; Cho, D.; Madsen, M.R.; Jakobsen, J.B.; Eom, S.; Escoudé, É.; Hammershøj, H.C.D.; Nielsen, D.U.; Pedersen, S.U.; Baik, M.-H.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K., Ligand-Controlled Product Selectivity in Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Using Manganese Bipyridine Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 4265-4275.
- Drury, D.J.; Updated by, S., Formic Acid. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **2013**, 1-9.
- Tullo, A., The search for greener ethylene. *C&EN Global Enterprise* **2021**, 99, 20-22.

OTTO – DIGITAL SERVICE FRA BUSCH

OTTO overvåger dine vakuumpumper, overalt, når som helst. Se tilstanden af din proces eller vakuumpumper med vores digitale service. OTTO sender automatisk beskeder til Busch i tilfældet af forstyrrelser i din proces. Oplev fordelene af tilstandsovervågning.

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

BUSCH
VACUUM SOLUTIONS