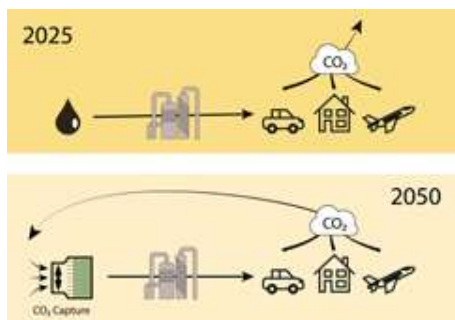


Van broeikasgas naar brandstof

Veel wetenschappers zijn het er over eens dat CO₂ in de lucht zorgt voor opwarming van de aarde. Een oplossing zou zijn om CO₂ uit de lucht te halen en om te zetten naar bruikbare stoffen, zoals transportbrandstof. Op die manier is theoretisch een circulaire brandstofcyclus te ontwerpen, en kunnen we de netto emissie van CO₂ flink verminderen.

De verbranding van transportbrandstoffen (benzine, diesel, kerosine) zorgt voor ongeveer een kwart van de menselijke CO₂-emissie. Het opvangen van deze CO₂ zou dus een grote bijdrage kunnen leveren aan de reductie van broeikasgas. CO₂ opvangen kan natuurlijk bij grote bronnen, zoals Tata of bij energiecentrales. Omdat de concentratie CO₂ daar hoog is (tot 10%, of 175 gram/m³), gaat dat relatief makkelijk. Een alternatief is het vangen van CO₂ uit de lucht, in het Engels Direct Air Capture, of DAC. In de lucht zit ongeveer 420 ppm CO₂ (0,8 gram/m³), dus directe afvangst is veel lastiger, omdat een heel groot volume lucht moet worden schoongemaakt.



Figuur 1. CO₂ in 2025 en 2050

Een kubieke kilometer lucht bevat 800 ton, de totale Nederlandse emissie in 2023 was 121 megaton, ofwel 330.000 ton per dag. We zouden dus per dag 414 km³ lucht moeten wassen om alle in Nederland geproduceerde CO₂ van die dag te verwijderen. Dat is nogal een opgave.

Voor het afvangen wordt in de huidige technologie een vloeibaar of vast absorbens gebruikt, dat bij lage temperatuur het CO₂ vangt en dan oplost of reageert tot een carbonaat. Als het absorbens volledig beladen is wordt het verhit, en komt de CO₂ weer vrij,

maar dan in een geconcentreerde stroom die kan worden opgeslagen in ondergrondse formaties, of worden ingezet als grondstof voor chemische processen. Het absorbtiedeel is conceptueel simpel te demonstreren met de standaardproef waarmee CO₂ wordt aange-toond met kalkwater.

CO₂ omzetten met Sabatier

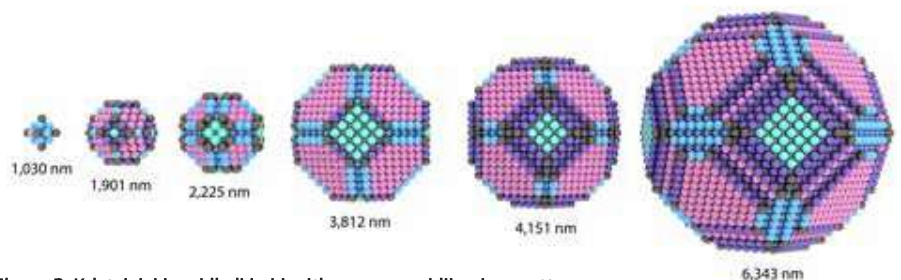
CO₂ zit thermodynamisch gezien helemaal in het afvoerputje. We moeten zeer veel energie toevoegen om er iets bruikbaars van te maken, we moeten de zuurstofatomen verwijderen en vervangen door waterstof-atomen om het weer brandbaar te maken. De simpelste reactie is dan om CO₂ met waterstof om te zetten naar methaan (de belangrijkste component in aardgas) en water. Die reactie is al rond 1900 uitgevonden door de Franse Nobelprijswinnaar Paul Sabatier. De reactievergelijking is $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Katalyse bij Sabatier

Katalyse gebeurt op het oppervlak van katalysatordeeltjes. Het metaaloppervlak adsorbeert reactanten (in ons geval CO₂ en H₂) die dan op het oppervlak worden geactiveerd (naar geadsorbeerd CO of C-species en O- en H-atomen) die weer met elkaar reageren tot producten (CH₄ en H₂O) die vervolgens de-

sorberen. De metaaldeeltjes in katalysatoren zijn vaak erg klein (een paar nanometer), omdat bij kleine deeltjes de oppervlakte/volume ratio gunstiger is (kleine deeltjes hebben dus relatief meer actieve oppervlakte-atomen). Toch is het niet zo dat de activiteit per gram metaal blijft toenemen als de deeltjes kleiner worden: er blijkt een optimum te zijn. Dat komt onder meer omdat metaaldeeltjes als ze erg klein worden niet meer als bolletje zijn te beschrijven, maar juist oppervlakken hebben die gedefinieerd worden door specifieke kristaloppervlakken. Uit quantummechanische berekeningen gecombineerd met microkinetische modellen blijkt dat die specifieke kristaloppervlakken niet allemaal even actief zijn, maar ze zijn ook niet altijd in dezelfde verhouding aanwezig. Als functie van de deeltjesgrootte verandert de samenstelling van het oppervlak, en dus de waargenomen activiteit.

We kunnen CO₂ weer brandbaar maken maar is het ook wenselijk?



Figuur 2. Kristalvlakken bij nikkeldeeltjes van verschillende groottes

Vragen voor leerlingen

"Microsoft heeft met het bedrijf IPointFive een contract gesloten om in 2030 'carbon negative' te worden. Daarbij wordt met Direct Air Capture 500.000 ton CO₂ verwijderd", zie QRC A. Hierna volgen suggesties voor vragen aan leerlingen. Zo kan wellicht tegenwicht worden geboden tegen de trend van deprimerend veel negatief klimaatnieuws.

1 In het contract van Microsoft met IPointFive staat dat de afgevangen CO₂ niet voor de productie van brandstof mag worden gebruikt. Wat kan de reden zijn voor deze clausule?

2 Microsoft kocht 500.000 ton CRC's (Carbon Removal Credits). Wat zijn CRC's en hoe worden ze verhandeld?

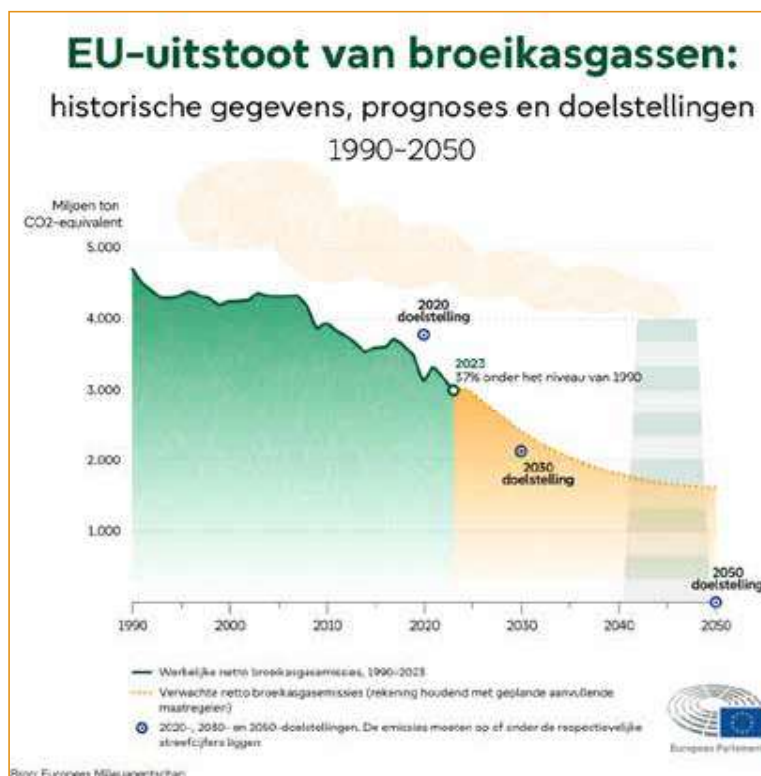
3 Hoe is 'carbon negative' gedefinieerd en hoe word je als bedrijf 'carbon negative'?

4 Hoe werkt het Europese ETS, Emissions Trading System, voor CO₂? Zie QRC B

5 Wat is de stand van zaken met betrekking tot de EU-doelstelling om de uitstoot van CO₂ van 1990 met 55% terug te brengen in 2030 en met 100% in 2050? Zie de infografieken bij QRC C

6 Climeworks is een Zwitsers bedrijf dat op IJsland het DAC-systeem The Mammoth heeft ontwikkeld. Ze werden in 2024 wereldmarktleider DAC met 36.000 ton CO₂ per jaar. CO₂ wordt uit de lucht gehaald en reageert met basalt tot een nieuw mineraal. Welke scheidingen en reacties treden op? QRC D en QRC E

7 Welke technologieën stimuleert de Nederlandse overheid bij bedrijven om tot CO₂-reductie te komen? Op de site rvo.nl staan voorbeelden van onderzoeksprojecten en praktijkprojecten. QRC F



De QR-codes staan onderaan op pagina 14. De antwoorden staan bij dit artikel op de NVON-website. RS, red.

Figuur 2 laat een aantal verschillende nikkel-deeltjes zien, met verschillende kleur-gecodeerde kristalvlakken. De deeltjes zijn van links naar rechts oplopend in diameter. De kleurcodering is automatisch gedaan door een computer-script dat de omringing van elk atoom vergelijkt met 'vingerafdrukken' van verschillende kristalvlakken. Het is duidelijk dat bijvoorbeeld het relatief kleine verschil in grootte tussen 3,8 en 4,1 nm leidt tot sterk verschillend geëxposeerde atomen, en dus tot verschillende activiteiten. De kunst is nu om deze uit de computer verkregen kennis om te zetten tot een effectieve katalysator. Door verschillende bereidingsstrucs kunnen we de grootte van de deeltjes goed beïnvloeden. Zo kunnen we met hulp van fundamentele studies op de schaal van atomen en moleculen, processen ontwikkelen die uit het waardeloze broeikasgas CO₂ het waardevolle methaan maken. Methaan kan nu als brandstof worden verstoekt (aardgas is in essentie methaan), of verder worden omgezet naar andere chemicaliën.

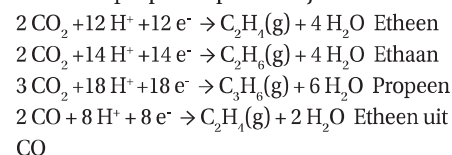
Filmpjes laten zien dat het reactieverloop op verschillende kristalvlakken verschillend is. Er zijn vier kristalvlakken berekend: 100, 110, 111, en 211. Het 110 vlak is het actiefst, dus we zoeken naar het optimum in de deeltjesgrootte waar het 110-vlak het prominentste vlak is. Voor de filmpjes, zie QRC 1 t/m 3 onderaan dit artikel.

De conversie van CO (uit CO₂ gemaakt) en waterstof naar langere koolstofketens is in het eerste artikel (zie het maartnummer) al genoemd: het Fischer-Tropsch-proces kan worden gestuurd met katalysatoren gebaseerd op ijzer (voor olefinen en benzine) of kobalt (voor diesel en wassen). CO₂ wordt met waterstof omgezet tot de belangrijkste bestanddelen van benzine, diesel, en vliegtuigbrandstoffen, en zo wordt een belangrijk deel van de brandstoffen circulair gemaakt. Deze oplossing is één van de voorbeelden waarbij een molecuul met één koolstofatoom wordt omgezet tot een koolwaterstof met meerdere koolstofatomen. De vorming van koolstof-koolstofbindingen is daarbij natuur-

lijk cruciaal, en daarbij komen uiteraard weer katalysatoren kijken. De andere C₁-grondstoffen zijn CO en methanol.

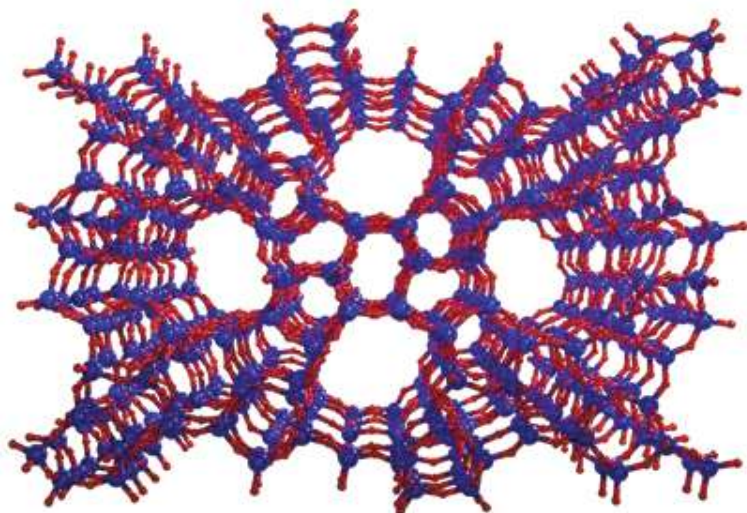
Elektrochemisch omzetten

Het elektrochemisch omzetten van CO₂ of CO naar langere koolwaterstofketens is voornamelijk lastig. Het is niet lastig de gewenste halfreacties voor de conversie van CO₂ naar etheen of propaan op te schrijven:



Het probleem zit hem in de steeds grotere hoeveelheid elektronen die worden gebruikt, en het grote aantal reactiestappen dat nodig is om de verschillende koppingsreacties te bewerkstelligen. In de praktijk is het daarom nog niet echt mogelijk om een economisch interessante elektrochemische route te ontwikkelen van CO₂ naar hogere koolwaterstoffen.





Figuur 3. Synthetische zeoliet als katalysator

Maatschappelijk debat in de klas

Er is een energieprobleem en een klimaatprobleem. De oplossing van het ene probleem kan elders een ander probleem creëren. In de milieukunde wordt dit wel 'de wet van behoud van ellende' genoemd. Wellicht kan in de klas een debat worden gehouden over de wenselijkheid van het omzetten van CO_2 in brandstof. De vele alternatieve oplossingen kunnen dan naast elkaar worden gezet. Denk aan de al in gang gezette elektrificatie van transport, waterstof als brandstof, DAC = direct air capture (directe luchtafvang); CCS = carbon capture storage (koolstofafvang en -opslag); CCU = carbon capture utilisation (koolstofafvang en -benutting) en tot slot: MTO = methanol to olefins, methanol naar olefinen.

Opmerking: de actualisatie van de eindexamens introduceert de benadering van systeemdenken en ook dat kan een invalshoek opleveren.

RS, red.

Methaan en methanol naar koolwaterstoffen

De reactie van methaan naar aromaten gebeurt bij hoge temperatuur over een specifieke katalysator. Die katalysator is gebaseerd op een zeoliet. Zeolieten zijn mineralen, meer specifiek aluminosilicaten, die in hun kristalstructuren geordende microporiën hebben. Die microporiën zijn bijna net zo groot als de moleculen die we willen omzetten en/of maken, zodat de poriën en hun intersecties dienen als mini-reactoren op atoomschaal.

De omzetting naar aromaten (benzeen, toluen, xyleen) gebeurt in de synthetische zeoliet die in figuur 3 is weergegeven, met de codenaam ZSM-5. Deze zeoliet is bijzonder geschikt voor het maken van aromaten want de poriën van deze zeoliet (we kijken er in de figuur recht in) zijn bijna precies zo groot als een benzeenmolecuul (0,55 nm). De zeoliet wordt voor dit proces, dat bij hoge temperaturen plaatsvindt (700-800°C), aangepast door er molybdeen op aan te brengen.

Methanol kan ook met speciale zeoliet-ge-

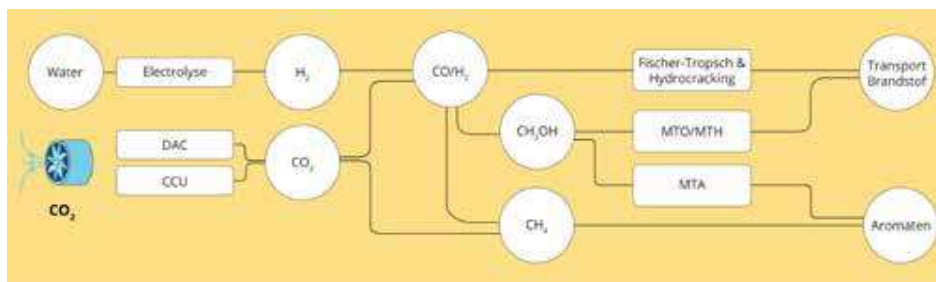
Een energieprobleem en een klimaatprobleem

baseerde katalysatoren worden omgezet naar olefinen, aromaten of andere koolwaterstoffen, en ook in dit geval is ZSM-5 de beste kandidaat als je aromaten wilt maken, maar in dit geval verloopt het proces bij veel lagere temperatuur (300-400°C). Voor methanol naar olefinen (MTO) en naar alkanen, (MTH, met H van 'hydrocarbons') wordt ook een andere zeoliet gebruikt, gebaseerd op het mineraal chabaziet.

We hebben dus verschillende opties om CO_2 (via CH_4 , CO of CH_3OH) met waterstof om te zetten tot de belangrijkste bestanddelen van benzine, diesel, en vliegtuigbrandstoffen, en we kunnen dus een belangrijk deel van de brandstoffen circulair maken. Omdat we heel wat energie in de activering van CO_2 moeten stoppen, werkt dit alleen als we de beschikking hebben over grote hoeveelheden goedkope waterstof gemaakt met zonne- of windenergie.

De bronnen en aanvullende informatie bij dit artikel staan op de NVON-website ●

Voor de filmpjes van de kristalvlakken zie:



Figuur 4. De verschillende routes van omzetting