

Scale-up of Electrochemical Reactors for High Pressure CO₂ conversion

Openbare samenvatting eindrapport

RVO Reference	TCCU 118009
TKI reference	TKI2019-CCUS-SUPER HIPE
Partners	TU Delft, Avantium, Mestverwerking Fryslan, Lsesturon (coordinator)
Project duration	1 June - 15 January 2021
Title	Scale-up of Electrochemical Reactors for High Pressure CO ₂ conversion
Acronym	Super-hipe
Date	30 March 2021

“Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.”

Introductie

Met betrekking tot de ontwikkelingen rond *Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS)* is de laatste jaren de nadruk komen te liggen op het hergebruik, utilisatie, van kooldioxide (CO_2). Een van de uitdagingen is om de vrijgekomen CO_2 , bijvoorbeeld nadat het is verwijderd uit rookgas, efficiënt her te gebruiken. Een interessante toepassing is om de CO_2 als grondstof te gebruiken voor de productie van C1 en C2 chemicaliën. Hiervoor zijn ruwweg twee mogelijkheden; de eerste optie is hydrogeneren van CO_2 via een directe reactie met waterstof, en de tweede optie, en dit wordt in dit project bestudeerd, is de omzetting via een elektrochemische reactie van CO_2 met water.

Er zijn verschillende C1 chemicaliën die op basis van CO_2 kunnen worden gemaakt, en wel koolmonoxide (CO), methaan (CH_4), mierenzuur (CH_2O_2), methanol (CH_3OH) en formaldehyde (CH_2O). Vooral formaldehyde is een interessant product omdat in industriële toepassingen gebruikt wordt gemaakt van een waterige oplossing met ongeveer 37 wt% formaldehyde. Dit betekent dat er maar een beperkte scheidingsstap nodig is om, na de elektrochemische reactie van CO_2 met water, de gewenste product specificaties, een concentratie formaldehyde van rond de 37 wt% te verkrijgen.

Daarnaast zijn er verschillende toepassingen waarbij formaldehyde wordt gebruikt. De belangrijkste eindproducten zijn textiel, spaanplaat, in cosmetica producten, met een geschatte wereldwijde formaldehyde markt van rond de 21 miljoen ton voor het jaar 2019.

Elektrochemische omzetting van CO_2 naar formaldehyde en glycolzuur

Het doel van het onderzoek is om de verschillende stappen die nodig zijn om CO_2 efficiënt om te zetten verder te optimaliseren. Het onderzoek is een combinatie van experimenteel en modelerend werk. Het belangrijkste aspect is om een efficiënte omzetting van CO_2 naar twee industrieel relevante producten te realiseren, en wel formaldehyde (Reactie 1) en glycolzuur (Reactie 2). Een van de toepassingen van formaldehyde is de reactie met methylformaat naar glycolzuur.

Een van de uitgangspunten van CO_2 utilisatie is dat, al dan niet tijdelijk, CO_2 wordt vastgelegd in een C1 of C2 koolwaterstof met een hogere markt waarde dan de kostprijs van CO_2 . Op basis van de reactie stochimetric en de mol massa van CO_2 ($M=44$ g/mol) en formaldehyde ($M=30$ g/mol) kan er voor elke ton geproduceerde formaldehyde rond de 1.5 ton CO_2 worden vastgelegd.

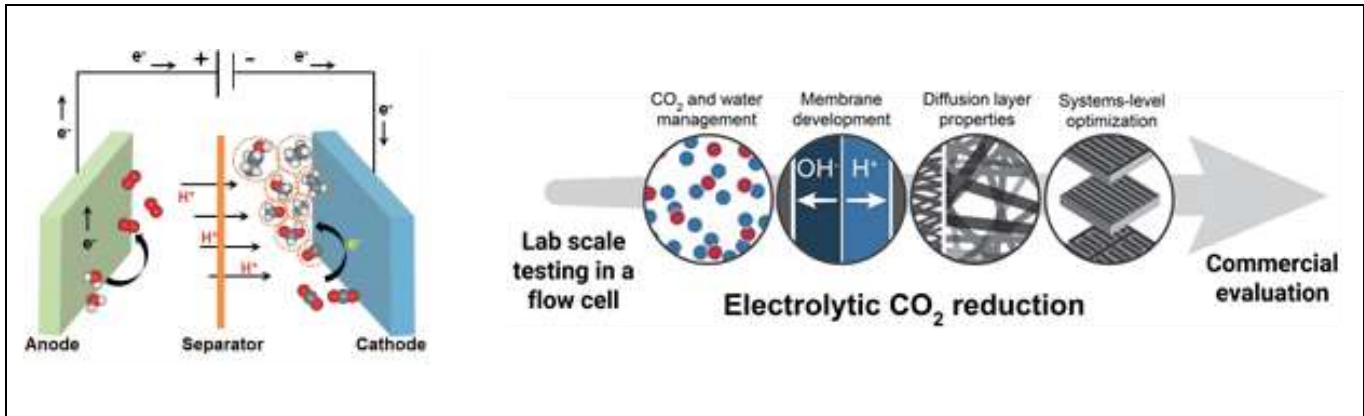
Principe van een elektrochemische reactor

Het basis principe van een elektrochemische reactor is elektrolyse, hierbij vindt onder invloed van een elektrische stroom een overdracht van elektronen plaats. In het geval van de elektrochemische reductie van CO_2 , wordt de CO_2 geactiveerd aan de kathode onder invloed van de elektrische stroom. Vervolgens vindt er een reactie plaats tussen het geactiveerde CO_2 en waterstofionen. De waterstofionen zijn gevormd op basis van het splitsen van water aan de kathode, de waterstofionen stromen naar de anode, op basis van diffusie door de elektrolyt oplossing(en) en het membraan, zie Figuur 1. Afhankelijk van het katalysator materiaal voor de kathode wordt het gewenste C1 product gevormd.

De belangrijkste activiteiten van het onderzoek zijn:

1. Het ontwerpen en modeleren van een hoge druk reactor voor de conversie van CO_2 naar hoogwaardige C1 en C2 chemicaliën.
2. Experimenteel onderzoek naar de omzetting van (i) CO_2 naar formaldehyde en (ii) CO_2 naar methylformaat en vervolgens de vorming van glycolzuur.

3. Analyse van de CO₂ footprint van de elektrochemische omzetting van CO₂ naar een hoogwaardig product, in dit geval formaldehyde, hiervoor is een *Life Cycle Analysis (LCA)* uitgevoerd.

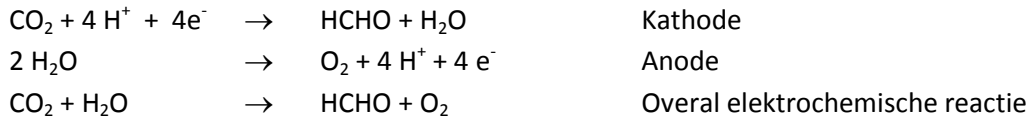


Figuur 1. Linkerkant: overzicht van een elektrochemische reactor, met aan de anode water splitsing in H⁺ en O₂ en aan de kathode de reactie van CO₂ naar een C1 product; Rechterkant: overzicht van de belangrijkste aspecten voor de ontwikkeling van een efficiënte elektrochemische reactor met reacties van water en CO₂, membraanontwikkeling, transporteigenschappen door het membraan, en de optimalisatie van de reactor en de conversie.

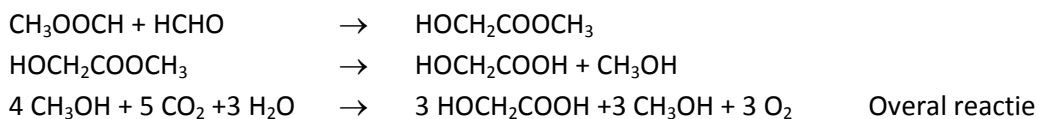
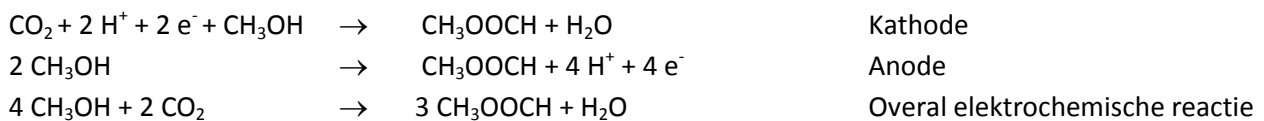
Reactievergelijkingen

In het project zijn de volgende twee (elektrochemische) routes om CO₂ om te zetten bestudeerd, en wel:

Reactie 1: CO₂ naar formaldehyde (HCHO, CH₂O)



Reactie 2: CO₂ naar methylformaat (CH₃OOCH, C₂H₄O₂) en vervolgens naar glycolzuur (HOCH₂COOH, C₂H₄O₃)



Voor Reactie 2 valt op te merken dat zowel aan de kathode als aan de anode een reactie optreedt met een hoogwaardig product. Bij de meeste elektrochemische processen voor de omzetting van CO₂, wordt er zuurstof gevormd aan de anode.

Resultaten en conclusie

De belangrijkste resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

1. Een hoge druk CO₂ elektrolyse reactor is ontworpen, gebouwd, en uitgebreid getest. De belangrijkste conclusie op basis van het testen van de hoge druk reactor is dat over een langere periode reacties kunnen

worden uit gevoerd bij constante condities, zoals stroomdichtheid, potentiaal, temperatuur en druk. Waarbij zowel de condities in de reactor kunnen worden gevolgd via een referentie-elektrode (stroom en potentiaal), en de gevormde producten kunnen worden geanalyseerd met Gas Chromatografie (GC) en HPLC.

2. Het modelwerk is gericht op het bestuderen van de invloed van een reeks van parameters op de omzetting van CO₂. Het effect van druk en temperatuur is bepaald voor de energie efficiency als functie van de stroomsterkte, de specifieke productie in kg product per MWh, en de stroomdichtheid als functie van de druk. De stroomdichtheid is direct gerelateerd aan de hoeveelheid CO₂ die kan worden omgezet. Voor een stroomsterkte van 1 Ampère kan maximaal 0.8 gram CO₂ per uur worden omgezet. Verder is er een *Density Functional Theory* (DFT) model ontwikkelend met als doel het beschrijven van de oppervlaktereacties van CO₂ op de kathode. De belangrijkste observatie is dat er voor verschillende metaal oppervlaktes een lineaire relatie is tussen de adsorptie energie van de twee intermediaire componenten (COOH en CHOO) die aanwezig zijn op het kathode oppervlakte tijdens de reactie. Hiermee kan op basis van de het type metaal-katalysator (het kathode materiaal) het gevormde product worden gestuurd.
3. Op basis van een LCA gericht op de elektrochemische productie van formaldehyde, op basis van CO₂ verwijdert uit een rookgasstroom, blijkt dat het mogelijk is om de formaldehyde *carbon-neutral* te produceren. Hierbij zijn de belangrijkste processtappen, zoals CO₂ afvang, benodigde warmte, de elektriciteit behoefte, en de CO₂ omzetting mee genomen.

Het ontwikkelen van een commerciële, lage temperatuur elektrochemische CO₂ reactor vereist inzicht in een reeks van parameters en processtappen. In dit werk is een eerste stap gemaakt met het combineren van een experimenteel programma met uitgebreid modelwerk dat gericht is op de elektrochemische omzetting van CO₂ bij drukken in de orde van 30 tot 40 bar.

De ontwikkeling voor lage temperatuur elektrochemische CO₂ reactor technologie dient gericht zijn op hoge conversies, hoge energie efficiency, en duurzame materialen. Waarbij het opschalen van de elektrochemische CO₂ reactoren een belangrijk punt van aandacht dient te zijn.

Samenvattend, dit project heeft de technische haalbaarheid van hoge druk elektrochemische CO₂ reactoren gericht op de productie van hoogwaardige C1 chemicaliën aangetoond. Waarbij het duidelijk zal zijn dat er nog een reeks van technische uitdagingen dienen te worden overwonnen.