

Chemici worstelen al decennia met weerbarstig molecuul

Efficiënte CO₂-katalyse gezocht

Om het klimaat te redden, moeten we ervoor zorgen dat er minder CO₂ in de lucht komt. Voor chemici ligt het dan voor de hand om het molecuul om te zetten in nuttige grondstoffen. Maar dat is niet eenvoudig.

Onderzoekers hebben CO₂ lang links laten liggen. Het is weliswaar een bron van waardevolle koolstofatomen en er is veel van, maar het molecuul is nogal lastig te bewegen tot een reactie. Daar zijn allerlei redenen voor, vertellen de wetenschappers die de laatste jaren wél proberen het molecuul aan te zetten tot reageren. 'Koolstofdioxide is een energieput', zegt Bert Weckhuysen, hoogleraar anorganische chemie en katalyse aan de Universiteit Utrecht. 'Activeren is niet per se moeilijk, maar je moet er wel altijd energie in stoppen. En dat is duur.' Joost Reek, hoogleraar supramoleculaire katalyse aan de Universiteit van Amsterdam, voegt daaraan toe: 'De activiteit en de selectiviteit zijn de uitdaging. Bij CO₂-reductie met waterstof heb je al drie verschillende atomen, waarmee je veel verschillende producten kunt maken. Daarnaast is de eerste stap meestal de vorming van CO. Dat molecuul coördineert sterk aan vrijwel elke katalysator, met inhibitie en verlies aan activiteit als gevolg.'

Dynamische katalyse

Reacties met CO₂ zijn niet nieuw. In 1897 ontdekt de Franse chemicus Paul Sabatier al een proces waarbij CO₂ met waterstof reageert tot methaan en water. De reactie vindt plaats bij enkele honderden graden Celsius en verhoogde druk over een heterogene katalysator. Varianten van dit proces vinden momenteel al toepassing op industriële schaal.

Maar er is nog veel onbekend over het me-

chanisme van die reactie, met name over de invloed van de structuur en de samenstelling van de katalysator. Weckhuysen en zijn promovendus Charlotte Vogt onderzoeken dit met onder meer infrarood- en röntgenspectroscopie. Hun masterstudent Ellen Sterk rekende, in samenwerking met onderzoekers van de Technische Universiteit Eindhoven, het mechanisme volledig door voor drie mogelijke activeringsroutes: de carbideweg, de mierenzuurweg en de carboxylaatweg. Ze ontdekten onder meer het grote belang van de grootte van de metaaldeeltjes van de katalysator. Vogt: 'De adsorptiestructuur van CO hangt af van de deeltjesgrootte. Wil je minder CO maken, dan kun je beter geen kleine metaaldeeltjes gebruiken.'

Vogts bevindingen zijn algemeen toepasbaar. 'We realiseren ons onvoldoende hoe dynamisch heterogene katalyse is', zegt ze. 'Dé actieve plaats bestaat niet. Niet alleen de geometrie van het katalysatordeeltje en de elektronische structuur van de drager spelen een rol. Ook herstructureert het oppervlak tijdens de reactie onder invloed van de temperatuur en de reactanten.'

Er is nu voldoende kennis om die reactie te gaan sturen, aldus Weckhuysen. 'We weten wat je moet doen om methanol te maken via de carboxylaatroute of om methaan te maken via de carbideroute.' De volgende

'Koolstofdioxide is een energieput'

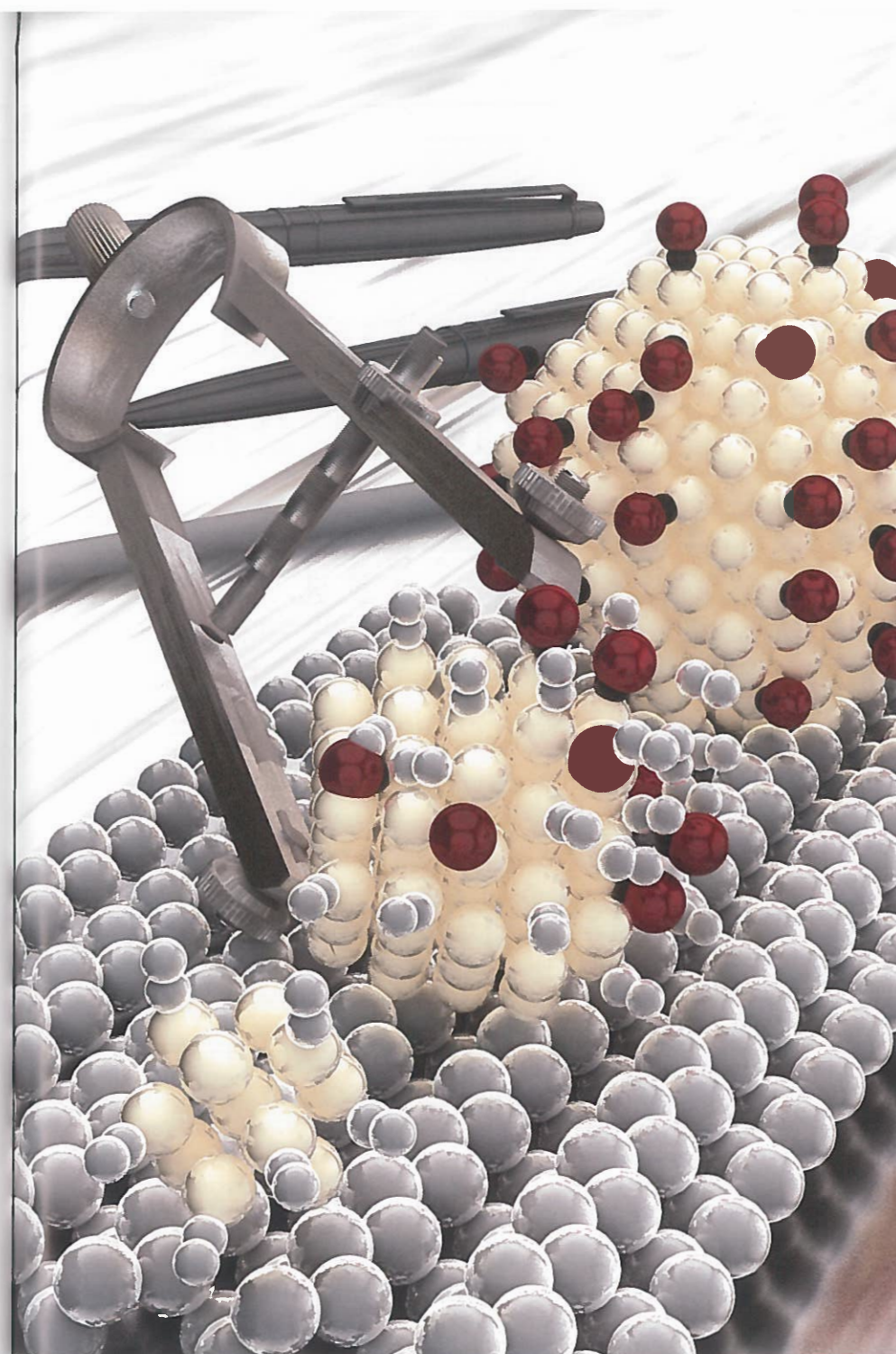
stap is waardevollere producten creëren, zoals ethanol of hogere koolwaterstoffen. Toch is een aangepaste versie van het Sabatier-proces misschien niet de oplossing om waardevolle stoffen uit CO₂ te maken. Er is altijd veel energie nodig voor het proces vanwege de hoge reactietemperatuur. Bovendien is de aparte aanvoer van, liefst groene, waterstof nodig.

Systeemdenken

Bernard Dam, hoogleraar chemische technologie aan de Technische Universiteit Delft, richt zich dan ook op elektrokatalyse, een combinatie van elektrochemie met katalyse. Daarbij reduceer je in een elektrochemische cel aan de ene elektrode CO₂, aan de andere ontleed je water. De reductie-elektrode katalyseert de vorming van koolwaterstoffen, zoals etheen.

Dam is coördinator van de Delft e-Refinery, een consortium dat onder meer CO₂ door middel van elektrolyse wil omzetten in bulkchemicaliën. e-Refinery pakt het hele proces aan, van chemie tot proces-technologie. Dam: 'Als we vooruitgang willen boeken, moeten we niet alleen naar de moleculair chemische aspecten kijken, maar ook samenwerken met chemisch technologen, reactorkundigen en experts op het gebied van transportfenomenen. Wij denken dat doorbraken juist komen door systeemdenken en multidisciplinair werken.'

Een commercieel proces is echter nog heel ver weg. Onderzoekers bestuderen de reactie nu vooral op labschaal. 'Het probleem is de selectiviteit', legt Dam uit. 'Een ver-



'We realiseren ons onvoldoende hoe dynamisch heterogene katalyse is'

chemische cel gebruikt licht als energiebron voor een elektrokatalytische cel. 'Wij zetten een *dye-sensitized* zonnecel in, die zonlicht omzet in elektronen met behulp van kleurstoffen. Die kun je tegenwoordig heel makkelijk maken en toepassen als een soort van verf', zegt Reek.

Dat klinkt eenvoudig, maar het hele proces staat nog in de kinderschoenen. Reek en collega's over de wereld onderzoeken bijvoorbeeld porfyrienecomplexen met kobalt of ijzer als homogene katalysator om CO₂ te reduceren. 'Een van de problemen met CO₂ is dat het maar zwak coördineert aan het metaal. Die binding kun je verstevigen door bijvoorbeeld een fluorsubstituent aan het porfyrineligand te koppelen om de elektronische eigenschappen te verbeteren. Ook functionele groepen die waterstofbruggen kunnen vormen tussen het ligand en CO₂ kunnen helpen. Zo stabiliseer je het reactie-intermediair.'

Een andere mogelijkheid is de katalysator inbouwen in een moleculaire kooi. 'De lokale concentratiereactant in zo'n nanokooi kan wel een factor duizend hoger zijn, zodat de reactie veel sneller verloopt. Bovendien kun je de kooi zo ontwerpen dat die licht alvast opvangt met een antenne.'

Tot slot is een katalysator in oplossing niet altijd handig, dus zorgt Reek er ook voor dat zijn complexen handvatten hebben die kunnen binden aan de elektrodes, zodat ze geïmmobiliseerd zijn. 'We functionaliseren de katalysatoren bijvoorbeeld met pyreen. Dat bindt gemakkelijk aan elektrodes die gebaseerd zijn op *carbon nanotubes*.'

Hoewel Reek samenwerkt met onder meer Shell en Merck, is zijn onderzoek nog zeer fundamenteel. Zo is de efficiëntie van de zonnecel nog veel te laag. 'Maar omdat je de lichtopvang koppelt aan de chemische processen, net zoals de natuur dat doet, zou het best kunnen dat dit uiteindelijk efficiënter is. Het is een goed teken dat de industrie geïnteresseerd is. Dat betekent dat ons werk een link met de werkelijkheid heeft.' ●

andering van de potentiaal met slechts een paar tiende volt verandert de selectiviteit waarmee je producten zoals etheen, methanol of methaan maakt.'

Een andere uitdaging is de opschaling. De stroomdichtheid van de elektrochemische cellen, een maat voor de hoeveelheid elektronen en daarmee voor de hoeveelheid product die je kunt maken, moet nog omhoog van 10 mA/cm² naar 500 mA/cm². 'Maar de chemie blijkt heel anders te zijn bij hogere stroomdichtheden', zegt Dam. 'De transporteigenschappen van reactanten en producten bepalen de lokale potentiaal en de werking van de katalysator. Dit beïnvloedt de selectiviteit en de efficiëntie in belangrijke mate. Dat betekent dat je elektrochemisch onderzoek bij hoge

stroomdichtheden moet uitvoeren wil het relevant zijn.'

Ook zijn er nog praktische uitdagingen. Op grotere schaal speelt de beschikbaarheid van zeer zuiver water een rol, ongeveer 1 kg water per 1 kg product. En de elektrische potentiaal die de celreactie aandrijft moet uiterst stabiel zijn, terwijl aan de andere kant het systeem moet kunnen reageren op een wisselend aanbod van elektrische stroom. Over vijf jaar wil Dam een 100kW-opstelling hebben die 200 kg CO₂ omzet naar 30 kg etheen per dag.

Chemie met licht

'Een fotoelektrochemische cel levert misschien wel een eenvoudigere of efficiëntere oplossing', denkt Reek. Een fotoelektro-