

RIJKSDIENST VOOR ONDERNEMEND
NEDERLAND

Regeling Nationale EZ-Subsidies
Topsector Energie
RVO-referentie – TEEI119021



Gesmolten metaal technologie voor de continue productie van
Koolstof zonder CO₂ emissies - MM2C

Openbare samenvatting

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

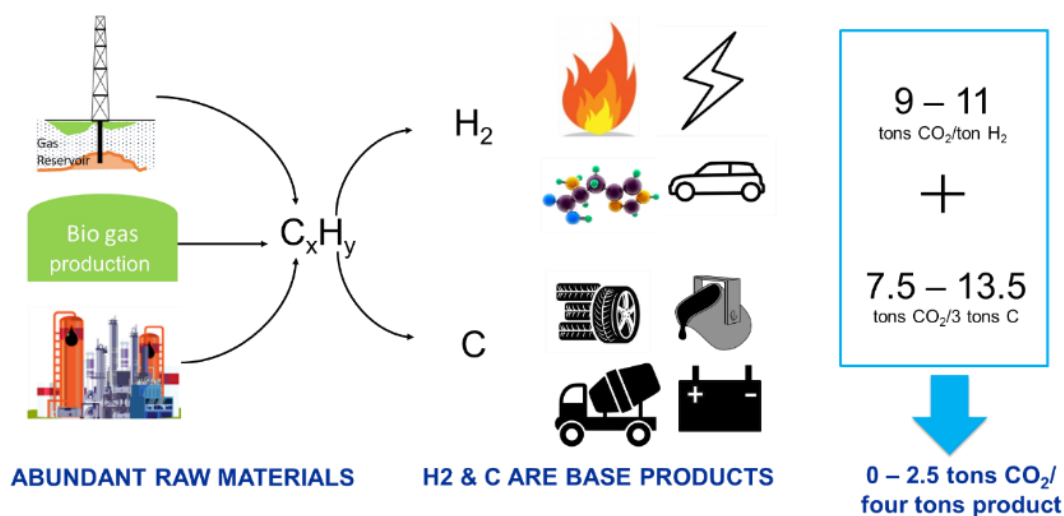
Titel	Gesmolten metaal technologie voor de continue productie van Koolstof zonder CO ₂ emissies – Openbare samenvatting
Auteurs	Rajat Bhardwaj, Earl Goetheer, Jan Kees van der Waal, Marco Linders (TNO)
Datum	18 Februari 2022



Introductie

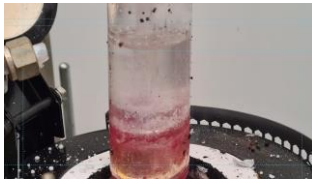
Binnen programmalijn 3 'Circulaire grondstoffen, processen en producten' van de Joint Industry Projecten (JIP) van 2019, heeft dit project als doel de volgende generatie van een gesmolten metaalpyrolyse proces te onderzoeken voor de continue productie van koolstof en waterstof uit een gasvormige koolwaterstof (bijv. Methaan).

De huidige praktijk van koolstof- en waterstofproductie uit petrochemische bronnen zoals stoomreforming van aardgas voor waterstof, of zware restolie voor (actieve) koolstof, resulteert in een aanzienlijke CO₂-uitstoot, zie figuur 1. TNO heeft een pyrolyseproces ontwikkeld op basis van gesmolten metaal, waarbij koolwaterstofgrondstoffen direct worden omgezet in vaste koolstof en H₂ zonder directe CO₂-uitstoot bij de omzetting; er kan wel sprake zijn van beperkte CO₂ uitstoot bij de verwarming van het proces. Het door TNO ontwikkelde proces wordt het EMBER proces genoemd. In deze nieuwe technologie fungeren de gesmolten metalen zowel als katalysator om methaan te pyrolyseren tot koolstof en H₂ als ook een efficiënt warmtegeleidsmedium voor de sterk endotherme reactie. Dit laatste zal een verbeterd temperatuurprofiel van de pyrolyse reactor mogelijk maken, wat resulteert in aanzienlijk lagere reactietemperaturen in vergelijking met adiabatisch werkende processen. De geproduceerde waterstof kan direct worden gezuiverd en gebruikt als chemische grondstof of voor energieverbruik. Een belangrijke onderzoeksvraag in dit project is voor welke huidige en toekomstige toepassingen de geproduceerde koolstof geschikt is. Binnen het project wordt dit aspect behartigd door Cabot, dankzij een jarenlange kennis op dit gebied.



Overzicht van CO₂-vermijding door pyrolyse van koolwaterstoffen (bv. methaan) voor de productie van H₂ en koolstof. Referentietechnologie voor H₂ is SMR en voor Koolstof black het oven koolstofproces.

Zowel de kwantiteit als de kwaliteit van koolstof varieert met veranderingen in proces temperatuur en type gesmolten metaal dat wordt gebruikt. In dit project is het potentieel van de geproduceerde koolstof onderzocht voor huidige en toekomstige toepassingen. Hoewel er bestaande methoden zijn voor de productie van waterstof en koolstof via pyrolyse waarbij gesmolten metalen worden toegepast, werd de belangrijkste uitdaging van een schaalbare scheiding en verwijdering van de gevormde vaste koolstof niet aangepakt. TNO heeft een scheidingsmethode ontwikkeld op basis van het dichtheidsverschil van inerte, stabiele gesmolten zouten om deze uitdaging aan te gaan¹. De geselecteerde gesmolten zouten voor het

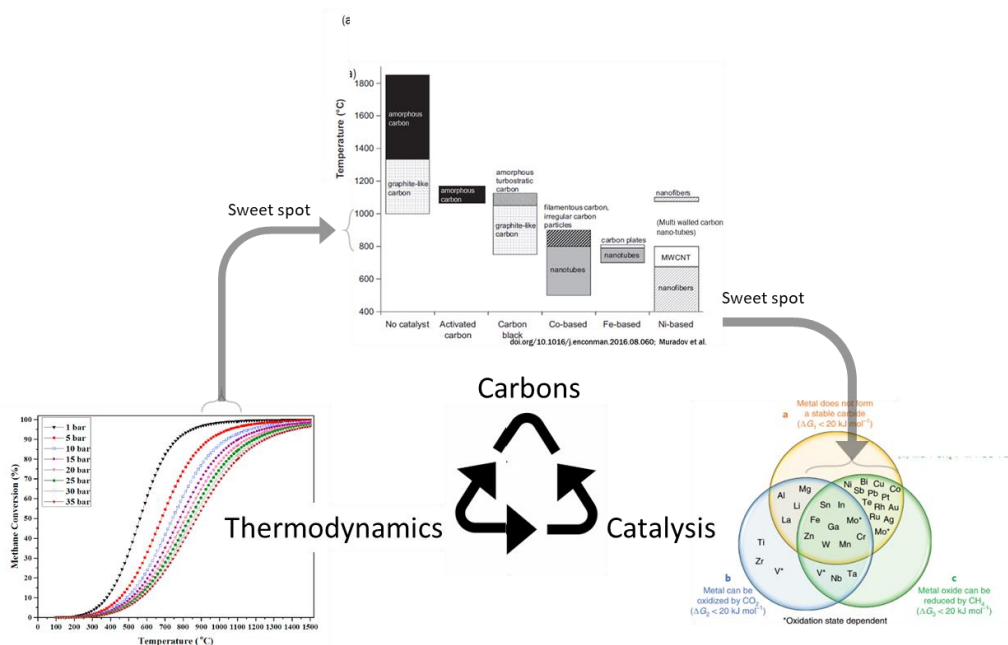


proces zijn lichter dan metalen maar zwaarder dan koolstof en vormen zo een tussenlaag die de scheiding en verwijdering van de koolstof uit het gesmolten metalen bed mogelijk maakt. Op deze manier kan worden gedacht aan continue scheiding en verwijdering, die in dit project experimenteel zal worden onderzocht. Het totale reactorontwerp is een nieuw concept dat reactiestappen en scheidingsstappen combineert in één geïntensiverde processtap.

Het belangrijkste doel in dit project is om een geïntensiveerd pyrolyseproces op basis van gesmolten metaal te ontwikkelen dat methaan omzet in koolstof en waterstof tot TRL4. In het project zijn meerdere aspecten ten aanzien van de chemie en de nieuwe scheidingstechnologie van TNO in kaart gebracht ten einde tot een definitie van de user-case te komen en daarmee de economische haalbaarheid van het proces te bepalen. Chemisch aspecten die bestudeerd zijn, zijn de thermodynamica en de katalytische eigenschappen van het gesmolten metaal medium in relatie tot de verkregen koolstof structuur. De technologie om de zuiverheid van de koolstof effectief te verbeteren, is praktisch onderzocht, in het bijzonder het in-situ verwijderen van metalen uit de koolstof tijdens de productie.

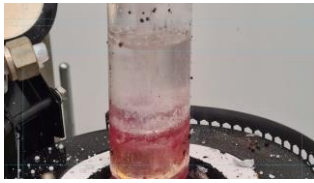
Resultaten

Om een volledig inzicht te krijgen in de mogelijkheden en uitdagingen in het te ontwikkelen proces voor de pyrolyse van methaan in koolstof en waterstof, is een uitgebreide literatuurstudie gedaan naar de relatie tussen drie belangrijke aspecten: de thermodynamica, de katalytische eigenschappen van metalen en de intrinsieke vorm van de geproduceerde koolstof, met als belangrijke randvoorwaarde dat de geproduceerde waterstof relatief zuiver is. Deze relatie is weergegeven in de figuur hieronder.



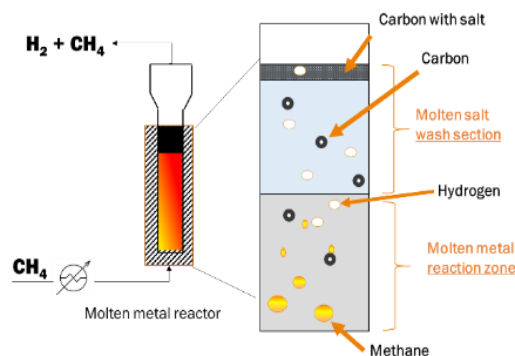
Schematische overzicht van de relatie tussen geproduceerd koolstof en de onderliggende thermodynamica en mogelijke katalytische metalen.

Omdat een hoge waterstof concentratie in de productstroom alleen kan worden gehaald indien hoge methaan conversies worden gerealiseerd, wordt vanuit de thermodynamica direct duidelijk dat een minimale temperatuur van ongeveer 800 °C benodigd is en bij voorkeur onder hogere druk. Het is echter



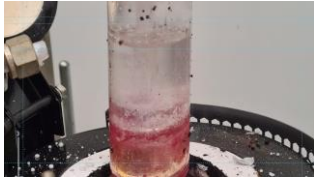
ook duidelijk dat koolstof geproduceerd boven de 1000 °C steeds meer een amorf karakter heeft en daarmee voor veel toepassingen niet geschikt zal zijn en dus weinig waarde aan het proces toevoegt. De studie richtte zich ook op de metalen die in deze nieuwe technologie fungeren zowel als pyrolyse katalysator als ook als een efficiënt warmtegeleidingsmedium. De analyse laat een breed scala van geschikte metalen zien. Basisvoorwaarde voor geschikte metalen is een voldoende laag smeltpunt of het oplosbaar zijn in een ander gesmolten metaal. Gecombineerd met de katalytische eigenschappen zijn er twee geschikte groepen metalen te definiëren. De groep die in staat is om naast methaan ook CO₂ te kunnen kraken (Ga, Sn, In, Zn, Fe) en metalen die naast methaan pyrolyse ook H₂O als oxidatief component aankunnen (Co, Ni, Cu, Bi, Sb). Metalen met een hoog smeltpunt (W, Mo, Cr) of dure zogenaamde edelmetalen zijn minder geschikt.

Een andere aspect van de door TNO ontwikkelde technologie is het in-situ wassen van de koolstof door gebruik te maken van gesmolten zouten. Ook hier is een keuze voor het proces gemaakt op basis van smeltpunt, stabiliteit bij geïdentificeerde werk temperatuur, dichtheidsverschil tussen metaal en koolstof, en interactie met andere componenten van de reactor. In het schema hieronder is het totale concept weergegeven. Methaan wordt onder in het gesmolten metaal gebracht, waarbij pyrolyse van methaan naar vast koolstof en gasvormig waterstof plaatsvindt. De waterstof en niet-omgezet methaan, alsmede de koolstof zijn allen lichter en zullen dus door de gesmolten metaal kolom stijgen. In de poreuze structuur van de koolstof zit echter nog veel gesmolten metaal. Zodra deze deeltjes in de gesmolten zout laag komen, zal dit metaal worden vervangen door zout. Hierdoor worden de koolstof deeltjes steeds lichter, tot het punt dat deze ook gaan stijgen in de gesmolten zout laag als voldoende metaal verwijderd is. De laatste restjes metaal worden dan tijdens dit transport naar de top van de reactor verwijderd en blijft een metaal-vrij koolstof over.

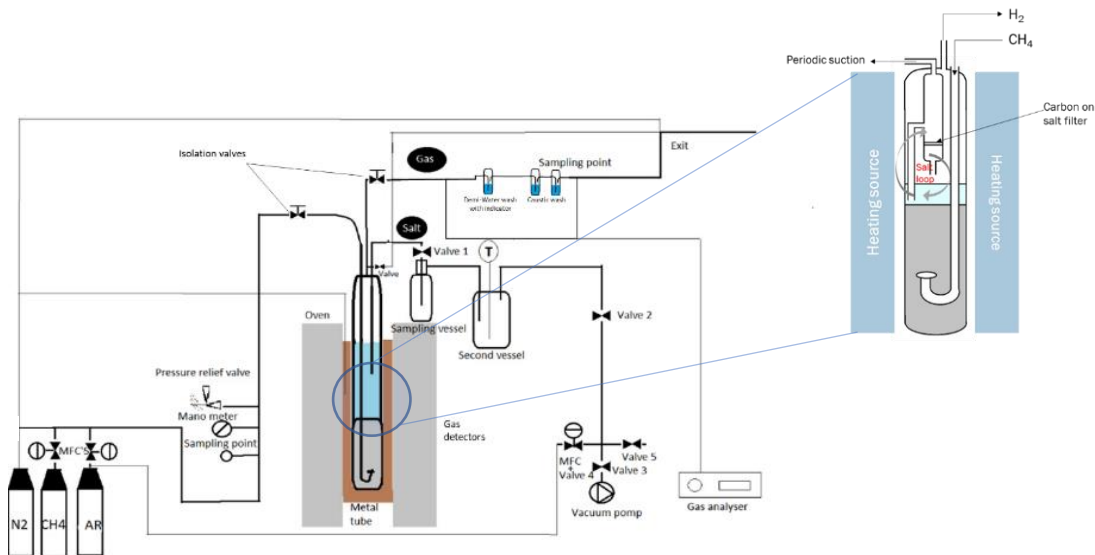


Principe van gesmolten zout methaan pyrolyse met geïntegreerde zout was.

Voor de continue verwijdering van het koolstof, is door TNO een labschaal unit gebouwd (zie schema hieronder) waarbij een kwartsfilter unit geïntegreerd is in de hete zone van de reactor. Hiermee kan een deel van de koolstof deeltjes in de bovenste zout laag middels vacuüm worden opgezogen en op het filter gebracht worden. Door het filter op hoge temperatuur te houden, blijft het gesmolten zout vloeibaar en kan het eenvoudig met behulp van zwaartekracht terugvloeien in de eigenlijke reactor met achterlating van de koolstof op het filter. De bouw van de unit en de effectiviteit van deze methode om koolstof te oogsten tijdens een productie experiment is in dit project gerealiseerd (zie foto's hieronder).



Name TEEI119021 Openbare samenvatting
Date 2022/02/18
Page 5/6

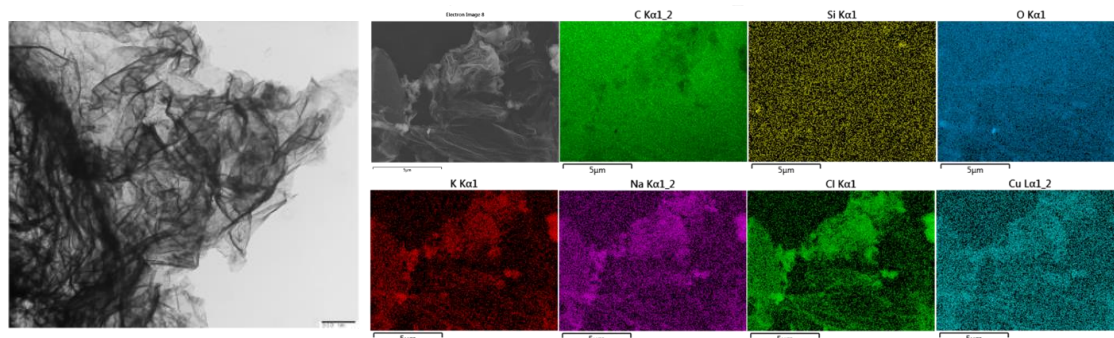


Schematische weergave van de methaan pyrolyse unit, met uitgelicht de geïntegreerde gesmolten zout was sectie en koolstof extractie.



Geïntegreerde zout extractie en koolstof filter (links); Bovenaanzicht filter met afgezet koolstof (rechts).

Een belangrijke onderzoeksvraag van het project was het type en de zuiverheid van de verkregen koolstof. Tijdens het project zijn verschillende koolstof monsters gemaakt door variatie in reactie temperatuur en was procedure van de geproduceerde koolstof materialen. De verkregen koolstof monsters zijn geanalyseerd met name op de vorm van de koolstof en de aanwezigheid en hoeveelheid van onzuiverheden, voornamelijk metaal en zout resten. De resultaten hiervan laten zien dat de structuur van de koolstof goed gestuurd kon worden door de reactie condities tijdens de pyrolyse, en dat de aanwezige verontreinigingen sterk afhankelijk waren van de gekozen opzuivering. Beste resultaten met betrekking tot verwijdering van metaal resten werden verkregen door het in-situ wassen met zout.



Structuur en compositie analyse van een geproduceerde koolstof. Links: SEM overzicht van de koolstof fase; Rechts: EDX analyse ingezoomd op een deel van de koolstof.

Hierboven is voor een representatieve in-situ gewassen koolstof de SEM analyse en de mapping (het zichtbaar maken van de verspreiding) van verschillende verontreinigingen weergegeven. Duidelijk te zien is de aanwezigheid van Na, K en Cl als resten van het gesmolten zout en de afwezigheid van metaal resten boven de detectie limiet van de EDX/SEM unit. Bevestiging van deze resultaten is verkregen door element analyse. Op basis van de verkregen resultaten van de koolstof monsters en de kennis van Cabot voor vele toepassingsgebieden, zijn verschillende business-cases gedefinieerd voor de nieuwe technologie.

De verkregen resultaten van de katalytische methaan conversie, waaronder opbrengst en zuiverheid waterstof en de kwaliteit van de koolstof, zijn samengebracht en gecombineerd met verschillende scenario's voor doorbelasting van CO₂-voetprint en voor verschillende productie schaalgroottes. De hieruit resulterende business-cases laten zien dat de technologie in veel gevallen economisch zeer competitief is en een beduidend lagere CO₂-voetprint heeft ten opzichte van het huidige aardgas stoomreforming proces. Voor geselecteerde business-cases blijkt uit de Net-Present-Value berekeningen dat de terugverdientijd voor een nieuwe productiefaciliteit binnen een industrieel geaccepteerde termijn van 2 tot 5 jaren kan plaatsvinden afhankelijk van de waarde van de geproduceerde koolstof.

Conclusie

Het MM2C project heeft laten zien dat koolstof en waterstof productie met lage(re) CO₂ voetprint economisch haalbaar is. De door TNO ontwikkelde in-situ was en (semi-)continue koolstof scheidingstechnologieën is met succes aangetoond en de analyse van de verkregen koolstoffen door Cabot toont potentieel voor deze materialen.

Vervolg

Op dit moment wordt er met een internationaal consortium van bedrijven gewerkt om het EMBER proces verder te ontwikkelen. Aspecten die aan bod komen in dit project zijn de optimalisatie van de scheiding van het gesmolten metaal en koolstof/zout mengsel, verbetering van de hydrodynamica (gasbelletjes grootte), onderzoek naar geschikt reactor materiaal voor opschaling en de omzetting van andere gasvoedingen zoals aardgas en raffinaderij gas. Daarnaast is een voorstel ingediend in de Horizon Europe call om het proces op te schalen en technologisch een stap verder te brengen. Ook binnen het nationale Groeifonds zijn mogelijkheden om het EMBER proces verder te ontwikkelen – een voorstel hiervoor is in voorbereiding.

ⁱ E. Goetheer et al. WO2020161192A1, TNO, Netherlands