

Fremstilling af grøn ammoniak ved hjælp af plasma – en Power-to-X-teknologi

I takt med den grønne omstilling og udfasning af fossile brændsler, skal der findes nye energibærere og teknologier, der kan lagre energien fra vedvarende energikilder. Ammoniak er et karbonfrit molekyle, som nemt kan kondenseres og transporteres i flydende tilstand, hvilket gør det til en potentiel energibærer. Produktion af ammoniak fra kvælstof og brint fra elektrolyse, via et plasma, drevet af vedvarende energi, kan bane vej for lokal produktion af grøn ammoniak, men kræver udvikling af katalysatorer, der er aktive i plasmaet.

Af Jakob A. Andersen¹,
Jakob M. Christensen¹, Martin
Østberg² og Anker D. Jensen¹

¹ Kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet

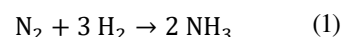
² Haldor Topsøe A/S

Bæredygtig energi fra vedvarende energikilder vil spille en central rolle i fremtidens samfund [1], men kræver effektive teknologier, der kan lagre den fluktuerende elproduktion. En teknologi, der kan finde anvendelse inden for kemisk produktion, er et elektrisk genereret plasma. Plasmabaserede teknologier kan integreres med fluktuerende strømproduktion fra vedvarende kilder, da plasmaet har mulighed for hurtig start/stop [2].

Ammoniak som energibærer

Ammoniak er et af de mest syntetiserede kemikalier i verden, med en totalproduktion på 180 millioner tons i 2015 [3]. Ammoniak fremstilles industrielt fra kvælstof og brint (se reaktion 1) via Haber-Bosch-processen, der har været i

brug i mere end 100 år. I dag er metan den primære kilde til brint, men andre fossile brændsler kan også anvendes, mens kvælstof kommer fra luft [4]. Sammenlignet med andre brændsler (se tabel 1) har ammoniak lidt under den halve energitæthed af benzin, dog lidt højere end metanol, om end under tryk, som vist i tabel 1.



I fremtiden kan brint komme fra elektrolyse af vand i stedet for metan reformering, hvor billig elektricitet fra vedvarende kilder er tilgængelig. Her kan elektriciteten også bruges til at drive ammoniaksyntesen via et plasma for en grønnere proces.

Plasma-assisteret ammoniaksyntese

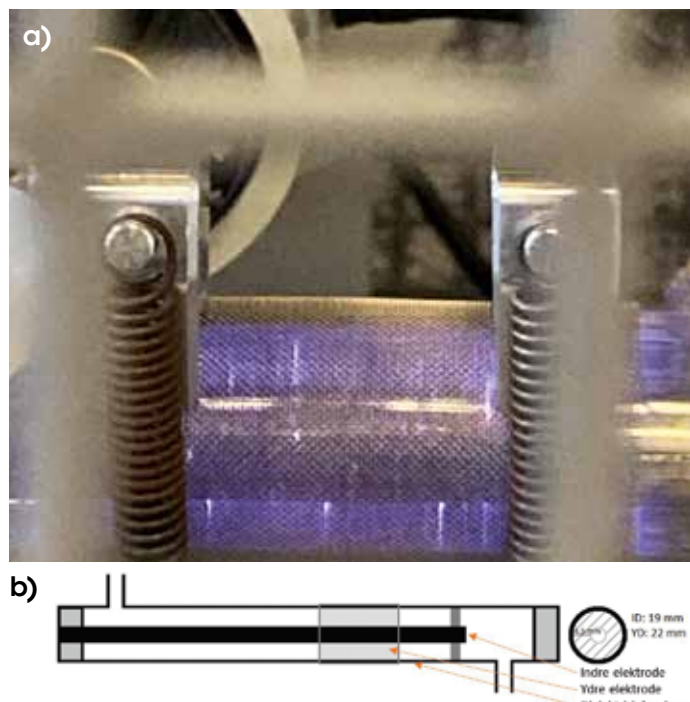
Plasma kan bruges til specifikt at aktivere elektronerne i et molekyle i stedet for at opvarme hele fødestrømmen [5]. Denne type plasma kaldes et ikke-termisk-plasma eller et koldt plasma. Der findes flere typer af ikke-termiske-plasma, såsom koronaudladning og dielektrisk barriereudladning. I denne artikel vil der blive lagt fokus på brugen af dielektrisk barriereudladning (Dielectric Barrier Discharge (DBD)). Denne type plasma dannes mellem to aksiale

Brændsel/lagering	P (Bar)	Densitet (kg/m ³)	HHV (MJ/kg)	HHV pr. volumen (GJ/m ³)
Benzin, C ₈ H ₁₈ /flydende	1	736	46,7	34,4
Metanol, CH ₃ OH/flydende	1	786	14,3	11,2
Brint, H ₂ /metal hydrid	14	25	142	3,6
Ammoniak, NH ₃ /tryk tank	10	603	22,5	13,6

Tabel 1. Sammenligning af ammoniak med andre brændsler [3].

elektroder adskilt af mindst én isolerende dielektrisk barriere, heraf navnet.

Ved at tilføre en høj spænding mellem de to elektroder accelereres frie elektroner i gassen. De energirige elektroner kolliderer med de langsommere gasmolekyler, hvorfra nye elektroner løsriveres. Dette starter et fænomen kendt som en elektron-lavine, hvorfra streamers (lyn-lignende gnister, se figur 1(a)) dannes [6]. I det kolde plasma er de frie elektroner karakteriseret ved at have en meget højere temperatur end gasmolekylerne. Dette resulterer i en blanding, der er i ikke-termisk ligevægt, som indeholder en række aktive specier så som positive og negative ioner, radikaler og exciterede molekyler [7]



Figur 1. (a) Illustration af aktivt plasma med streamers og (b) skematisk oversigt af DBD (Dielectric Barrier Discharge) reaktor.

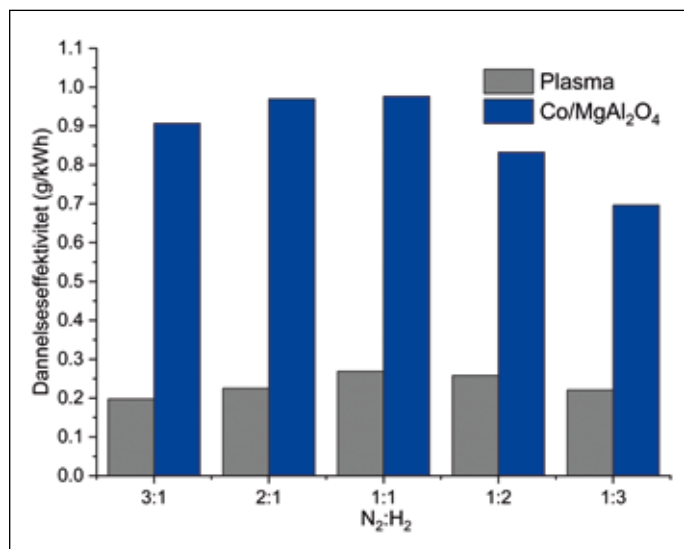
Da plasmaet er domineret af kollisionsreaktioner, har fødeforholdet af kvælstof og brint en effekt på dannelsen af ammoniak, og dermed også på den opnåelige dannelseseffektivitet. Vi undersøgte effekten af dette fødeforhold i en DBD-reaktor (se figur 1b for skematisk oversigt) med kvarts som isolerende barrierer/reaktorvæg. Ved brug af plasmaet alene opnåede vi en ammoniak dannelseseffektivitet på 0,27 g/kWh ved et ækvimolært fødeforhold af kvælstof og brint og en plasmaeffekt på 20W som vist i figur 2. Dette optimale fødeforhold indikerer, at kvælstof-dissociationen er det hastighedsbegrænsende reaktionstrin, da en højere kvælstofkoncentration end foreskrevet fra reaktion 1 er nødvendig. Denne øgede kvælstofkoncentration vil medføre en højere sandsynlighed for kvælstof-elektron-kollision og derved danne reaktive kvælstof-specier.

Plasma-katalytisk ammoniaksyntese

Placering af et pakningsmateriale (katalysator/bærmateriale) i plasmaet vil intensivere det elektriske felt omkring partiklernes kontaktpunkter. Dette øger accelerationen af elektronerne og derved den potentielle energioverførelse ved kollisioner. Forskellige materialer vil influere plasmaet på forskellig vis, hvorfor katalysatorer anvendt i den termiske ammoniakproduktion potentielt ikke har samme relative hastighedsforøgelse som andre. Dette skyldes de plasmagenererede specier, såsom exci-

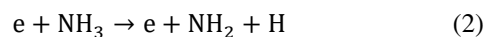
terede molekyler, der blandt andet kan adsorberes på overfladen og åbne for nye reaktionsveje, der ikke er tilgængelig under termiske forhold.

Fra Density Functional Theory (DFT) beregninger blev kobolt bestemt til at være et aktivt metal grundet dannelse af vibrationelt exciteret kvælstof i plasmaet [8]. Vi imprægnerede kobolt på en MgAl_2O_4 spinel bærer og implementerede dette i plasmaet. Figur 2 viser, at denne katalysator øger dannelseseffektiviteten med en faktor på omtrent tre-fire for de undersøgte fødeforhold ved en plasmaeffekt på 20W. Igen opnås den højeste effektivitet (0,98 g/kWh) ved et ækvimolært forhold. Der er altså et stort potentiale for at forbedre processens effektivitet ved at implementere en katalysator i plasmaet.



Figur 2. Dannelseseffektivitet af ammoniak som funktion af N₂:H₂ fødeforholdet ved implementering af Co/MgAl₂O₄ i plasmaet ved 20W.

Reaktorsimuleringer med en kinetisk model udviklet af vores samarbejder fra Antwerpen Universitet [9] viste, at der blev opnået en pseudoligevægt i ammoniakkoncentrationen under de undersøgte betingelser. Her blev de dominerende reaktioner for ammoniak i plasmaet uden katalysator bestemt til at være reaktion 2 og 3. Plasmaet begynder altså at bruge de energirige elektroner på at dekomponere den dannede ammoniak (reaktion 2), som i volumener uden streamers kan rekombinere via reaktion 3. Ved implementering af katalysatoren forekommer dekomponeringen og dannelsen via henholdsvis reaktion 2 og 3 stadig, men endnu en dannelsesreaktion, der foregår på katalysatorens overflade, bliver dominerende (reaktion 4).



Fremtidig udvikling

Produktion af ammoniak fra kvælstof og brint via et plasma, drevet af vedvarende energi, kan altså bane vej for produktion af grøn ammoniak, der kan pågå lokalt. Men for at øge effektiviteten af syntesen af grøn ammoniak ved brug af ikke-termisk-plasma, er det nødvendigt at finde katalysatorer, der har en høj synergi med plasmaet og promovere dissociationen af kvælstof i dets grundtilstand og exciterede tilstande. Ydermere vil et væsentligt step mod målet indebære at identificere opti-

En katalysator er et stof, der øger hastigheden af en kemisk reaktion uden selv at forbruges og uden at påvirke den kemiske ligevægt. Hastigheden øges ved, at katalysatoren muliggør en alternativ mekanisme med en lavere aktiveringsenergi, som reaktionen kan forløbe via. Katalysatorens funktion i plasma er principielt den samme som ved termiske reaktioner, men i plasmaet dannes nye specier, der kan adsorbere og reagere på katalysatoren; der kan opstå nye overfladeprocesser såsom plasma-indført overflademodifikationer, fotokatalytisk aktivering, punktopvarmning, elektriske udladninger på overfladen og intensivering af det elektriske felt. Disse forhold gør, at optimale katalysatorer i plasmakatalyse vil være forskellige fra katalysatorer til termisk katalyse.

male driftsparametre, såsom plasmaets effekt, frekvens og afstand mellem elektroderne.

Disse parametre kan påvirke antallet af streamers, henfaldstiden for exciterede molekyler og det elektriske felt og derved den potentielle energi, der overføres ved kollisioner. Derudover kunne tilføjelsen af et medium til absorption af dannet ammoniak potentielt øge effektiviteten, da dette ideelt set vil kunne reducere ammoniak-dekomponeringen via reaktion 2. Undersøgelse af disse parametre vil være et næste trin i forskningen af plasmadrevet ammoniaksyntese.

E-mail:

Anker Degn Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. IEA, World Energy Outlook 2019, Paris, 2019.
2. R. Snoeckx, A. Bogaerts, Plasma technology - a novel solution for CO₂ conversion? Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 5805-5863. doi:10.1039/c6cs00066e.
3. I. Dincer, Y. Bicer, Ammonia, in: Compr. Energy Syst. Vol. 2, Elsevier Inc., 2018: pp. 1-39. doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00201-7.
4. I. Dincer, Y. Bicer, Ammonia Production, in: Compr. Energy Syst. Vol. 3, Elsevier Inc., 2018: pp. 41-94. doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00305-9.
5. H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, Y. Chao, M.B. Chang, Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production - Interaction, integration, and prospects, Appl. Catal. B Environ. 85 (2008) 1-9.
6. A. Fridman, Plasma Chemistry, 1st ed., Cambridge University Press, New York, 2008.
7. J.C. Whitehead, Plasma-catalysis: the known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 243001. doi:10.1088/0022-3727/49/24/243001.
8. P. Mehta, P. Barboun, F.A. Herrera, J. Kim, P. Rumbach, D.B. Go, J.C. Hicks, W.F. Schneider, Overcoming ammonia synthesis scaling relations with plasma-enabled catalysis, Nat. Catal. 1 (2018) 269-275. doi:10.1038/s41929-018-0045-1.
9. K. Van 't Veer, F. Reniers, A. Bogaerts, Zero-dimensional modelling of unpacked and packed bed dielectric barrier discharges: The role of vibrational kinetics in ammonia synthesis, Plasma Sources Sci. Technol. 29 (2020) 45020. doi:10.1088/1361-6595/ab7a8a.

Velbesøgt DiaL

Den røde løber var rullet ud, da Docken i København den 22.-23. september dannede rammen om DiaLabXpo.

Af Hanne Christine Bertram, hcb@techmedia.dk

Der var masser af besøgende og det summede af liv på DiaLabXpo 2021, hvor 59 udstillere præsenterede deres produkter og nyheder inden for laboratorieudstyr og diagnostik. Over de to udstillingsdage besøgte over 1.200 besøgende messen, der også bød på et solidt fagligt program.

Faglighed, automatisering og bæredygtighed i højsæde

Det faglige program bød på et betragteligt antal præsentationer med udgangspunkt i emnerne indkøb, bæredygtighed, covid-19, life science, ligesom der også var paneldebat. Under "speak-up" præsenterede forskellige udstillere en række produktnyheder. På denne vis var der helt klart mulighed for at få ny viden med hjem inden for en bred skare af emner og produkter. Mens bæredygtighed var et centralt punkt på messen, bar messen også præg af mange

nyheder inden for automatisering i laboratoriebranchen.

Et af trækplasterne her var at finde på Dorte Egelunds stand, der præsenterede nyt udstyr til fuldautomatiseret fortynding og ud-såning af mikrobiologiske prøver, der for eksempel kan anvendes i forbindelse med kvalitetskontrol.

- Der er stor interesse for det nye udstyr, og jeg har allerede modtaget mange henvendelser fra interesserede virksomheder i fødevarer-, ingrediens- og pharmabranschen, kunne indehaver Dorte Egelund berette.

Bæredygtighed satte også sit præg på DiaLabXpo 2021. En af de udstillere, man kunne møde, var GMAF Circular Medico, der producerer verdens første cirkulære genanvendelige mundbind. Efter brug desinficeres maskerne og sendes retur til GMAF Circular Medico i Randers. Her varmes maskerne op og smeltes og 98 procent af maskematerialet genanvendes til nye masker.

Næste års DiaLabXpo-messe finder sted den 1.-3. november i MCH Messecenter Herning.

Salgschef Peter Fjelsøe fra GMAF Circular Medico fortalte om deres danskproducerede cirkulære, genanvendelige mundbind. 98 procent af maskematerialet genbruges, hvilket betyder en CO₂-besparelse på over 90 procent.

