

Haber-Bosch

– en Power-to-X-teknologi

Udviklingen af Haber-Bosch-processen til fremstilling af ammoniak er blevet kaldt den vigtigste opfindelse i det 20. århundrede. På trods af at processen er over 100 år gammel, er den stadig yderst relevant i dag. Men hvorfor er den det, og kan vi stadig blive endnu klogere på denne velkendte teknologi?

Af Simon Ingeman Hansen,
Anker Degn Jensen og
Jakob Munkholt Christensen,
DTU Kemiteknik

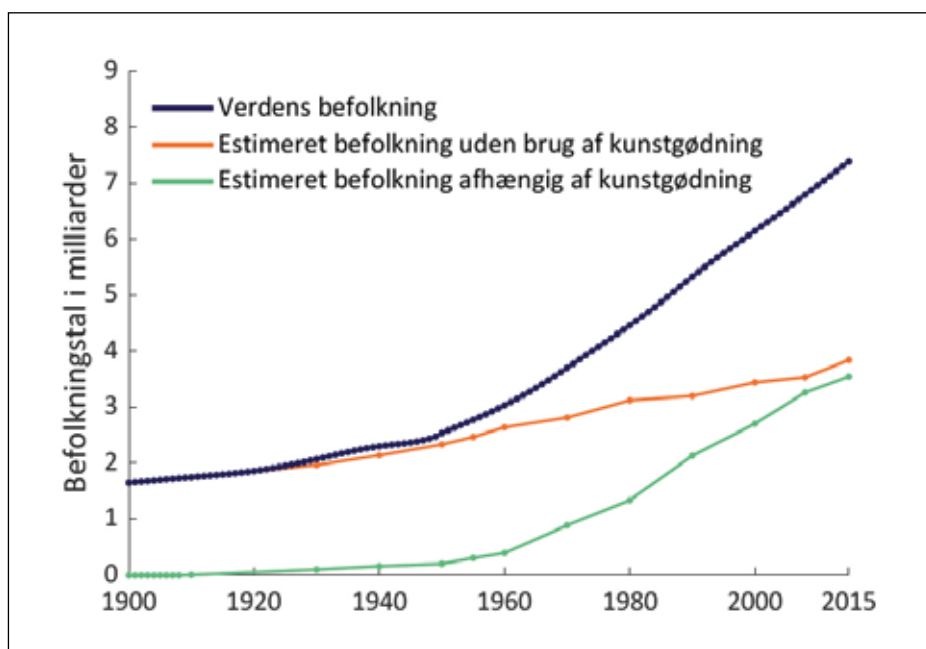
Fremstillingen af ammoniak er en af de vigtigste processer for verdens befolkning, da den globale fødevarerforsyning er afhængig af ammoniak til produktion af kunstgødning. Omtrent halvdelen af den nuværende verdensbefolkning er understøttet af kunstgødning (figur 1), som fremstilles fra ammoniak [1]. Derudover kan ammoniak komme til at spille en rolle som energibærer, når elektricitet fra bæredygtige energikilder skal lagres effektivt. Desuden kan ammoniak bruges som et CO₂-frit brændstof, specielt til skibsfart [2].

Ammoniak som energibærer

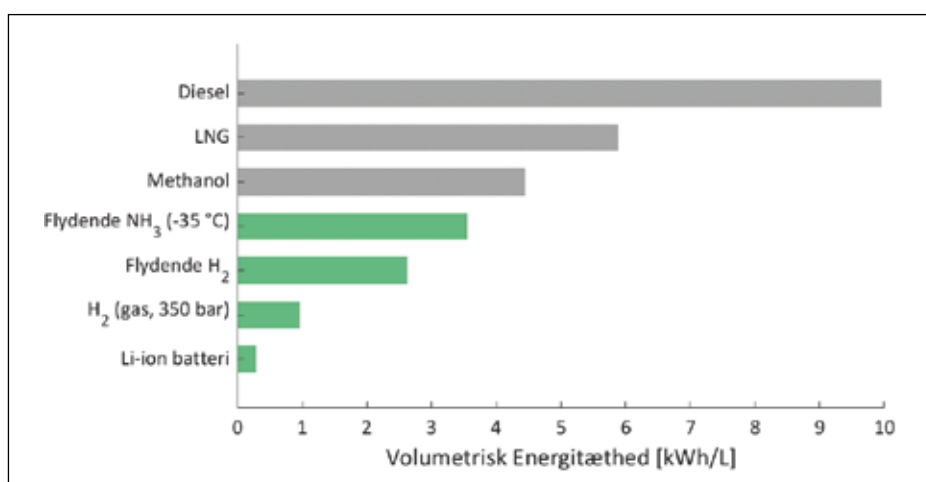
Ammoniak fremstilles industrielt ved, at kvælstof og brint reagerer ved højt tryk og temperatur (P = 150-300 bar, T = 350-500°C) via Haber-Bosch-processen (se reaktion 1) [4].



Processen foregår ved hjælp af en jernbaseret katalysator. Ruthenium er dog alment kendt som en bedre katalysator, men grundet den højere pris og kortere levetid er jern den dominerende katalysator [5]. Den årlige produktion af ammoniak er cirka 180 millioner tons, hvilket gør det til et af de mest producerede kemikalier på verdensplan [6]. Ammoniakfremstilling er også en meget energikrævende proces og derfor er det relevant at undersøge, om den kan forbedres. Som det fremgår af reaktion 1, er det nødvendigt med store mængder



Figur 1. Udviklingen i verdensbefolkningen siden år 1900 [3]. Betydningen af kunstgødning for befolkningstilvæksten fremgår tydeligt.

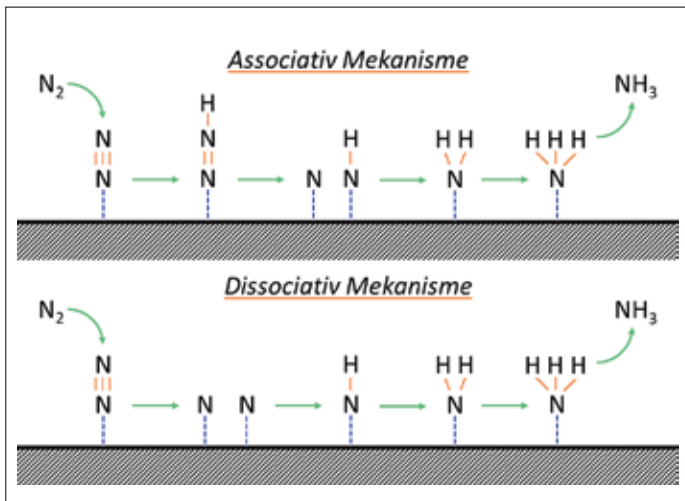


Figur 2. Energitætheden for en række forskellige kemikalier samt et konventionelt Li-ion batteri [9]. De grønne er kulfrie, mens de grå er baseret på kul.

type er under udvikling i Esbjerg med en kapacitet på 600 kton NH_3 /år og et energiforbrug på 1 GW [8].

Hvordan fungerer Haber-Bosch-processen?

Fremstillingen af ammoniak sker igennem flere reaktionstrin på katalysatoren. Mekanismen er altså væsentligt mere kompliceret end den samlede reaktion beskrevet i (R1). Det er dog den

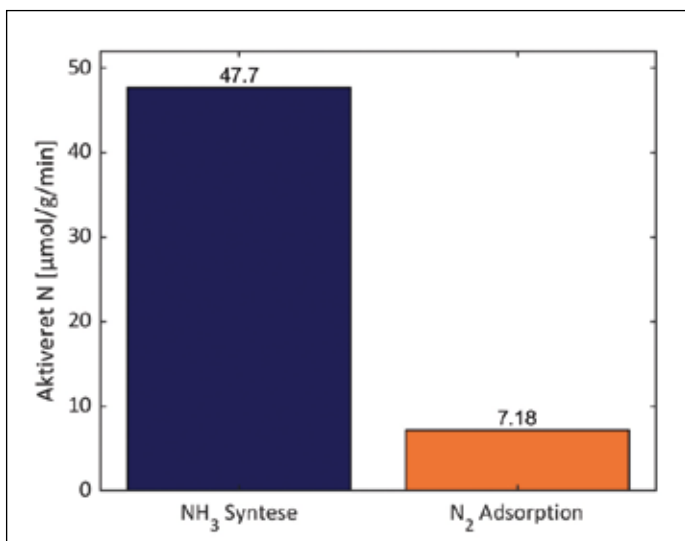


Figur 3. Illustration af henholdsvis en associativ og en dissociativ reaktionsmekanisme. Forskellen består i, om brint interagerer med N_2 , før eller efter den interne $\text{N}\equiv\text{N}$ binding brydes [10].

af brint for at fremstille ammoniak. Denne brint kommer i dag primært fra naturgas, der omdannes til brint ved at lade det reagere med damp (se reaktion 2), mens kvælstof kommer fra luften [7].



I fremtiden vil det blive muligt at producere brint ved elektrolyse af vand ved hjælp af overskydende elektricitet fra vedvarende energikilder. Dette er også kendt som Power-to-X, men da brint er svært at opbevare, er det oplagt at bruge den til at producere ammoniak, der kan bruges til flere formål. Desuden er energitætheden (på volumenbasis) af ammoniak større end brint, som det fremgår af figur 2, hvilket gør det mere egnet som energibærer. Det bemærkes også, at energitætheden af ammoniak ikke kan konkurrere med fossile brændsler som diesel og LNG (flydende naturgas). Ammoniak har dog stort potentiale som et kulstoffrit alternativ til konventionelt brændstof. Ammoniakken kan fremstilles ved at kombinere brint fra elektrolyse med luftens kvælstof og et dansk anlæg af denne



Figur 4. Den maksimale syntesehastighed for ammoniak ($T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$) sammenlignet med aktiveringen af N_2 i løbet af ét minut. Mængden af aktiveret kvælstof for N_2 adsorption ved 400°C og atmosfærisk tryk er bestemt ved hjælp af TPD ($P = 1 \text{ atm}$, temperaturrampe = $2^\circ\text{C}/\text{min}$).

HUSK

Dansk Kemi kan også læses online

Få besked hver gang en ny udgave er tilgængelig.

Tilmeld dig på TechMedia.dk

Nyttig viden fra TechMedia

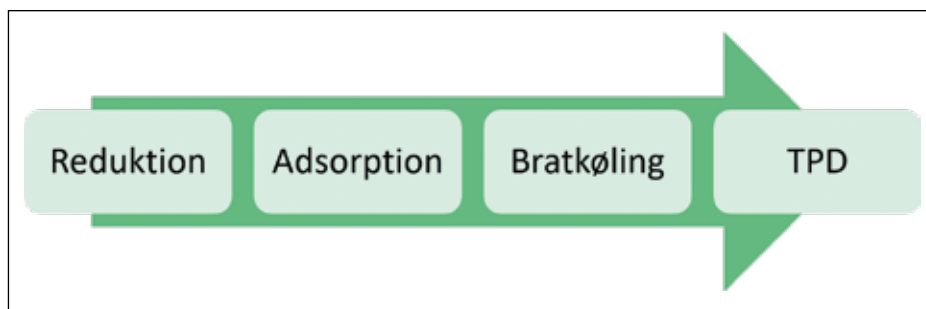
generelle overbevisning, at det hastighedsbestemmende trin er brydningen af den tredobbelte $N\equiv N$ binding. Spørgsmålet er blot, hvordan denne binding brydes? En sådan fundamental forståelse er vigtig, fordi den kan føre til identifikation af bedre katalysatorer, der tillader mildere reaktionsbetingelser og dermed en mere energieffektiv proces.

Der er overordnet set to forskellige muligheder: en associativ mekanisme og en dissociativ mekanisme [10], som illustreret i figur 3, side 31. I begge tilfælde vil kvælstof sætte sig på overfladen af en katalysator (kaldet adsorption). Den grundlæggende forskel mellem de to mekanismer drejer sig om, hvorvidt brint binder til kvælstof, inden $N\equiv N$ bindingen brydes eller om $N\equiv N$ bindingen brydes umiddelbart efter, kvælstofmolekylet har sat sig på overfladen.

Det menes (siden 1930'erne), at Haber-Bosch-processen forløber via den dissociative mekanisme. Den jernbase-rede katalysator til processen har ikke ændret sig meget de seneste 100 år, og det er værd at overveje, om den manglende innovation skyldes en ufuldstændig forståelse af processen. En af de ting, der endnu ikke er forklaret, er eksistensen af en H_2/D_2 -isotopeffekt. Tidligere forsøg har vist, at brint-isotopen D_2 giver en hurtigere reaktion end H_2 [11], [12]. Dette er interessant, da brint slet ikke indgår i den hastighedsbestemmende brydning af $N\equiv N$ bindingen via den dissociative mekanisme.

Eftersom brydningen af $N\equiv N$ bindingen er det hastighedsbestemmende trin, er det relevant at undersøge, hvor hurtigt brydningsproduktet N akkumuleres på overfladen af katalysatoren. Indledende forskning fra DTU Kemiteknik har vist, at N_2 aktiveringen i løbet af 1 minuts adsorption er markant langsommere end ammoniaksyntesen (figur 4, side 31). Dette resultat understøtter, at processen ikke er helt forstået, men det er håbet, at en bedre forståelse kan opbygges - måske er forklaringen en brint-assisteret associativ mekanisme som illustreret i figur 3, side 31.

Ammoniaksynteseforsøget er udført ved at måle udgangskoncentration af NH_3 ved forskellige opholdstider ($T = 400^\circ C$, $P = 1$ atm) og ekstrapolere til en maksimal syntesehastighed (som sker ved en negligerbar ammoniak-koncentration, da NH_3 er en stærk inhibitor), mens aktiveringen af N_2 på ét minut er bestemt ved at følge de fire trin beskrevet i figur 5. Først aktiveres katalysatoren ved at reducere den i brinholdig gas, hvorefter kvælstof adsorberes ($T = 400^\circ C$, $P = 1$ atm). Den benyttede gas indeholder



Figur 5. Eksperimentel procedure til at undersøge mængden af kvælstof adsorberet på overfladen af en jernbaseret katalysator. TPD = Temperaturprogrammeret desorption.

25 procent kvælstof, mens resten er inert Argon. Gasblandingen sendes hen over katalysatoren i ét minut, hvorefter reaktoren bratkøles med isvand, hvilket "fastfryser" det adsorberede kvælstof. Herefter udføres en analysemetode kaldet temperaturprogrammeret desorption (TPD). Her opvarmes reaktoren langsomt, mens udgangsgassens sammensætning monitoreres ved hjælp af massespektroskopi. Derved kan man kvantificere mængden af kvælstof, når det hopper af katalysatorens overflade, hvilket vil svare til mængden af aktiveret kvælstof.

Fremtidigt arbejde

Det fremtidige arbejde med at undersøge reaktionsmekanismen for Haber-Bosch-processen vil primært bestå af tre forskellige vinkler. Den første bliver at køre reaktionen baglæns, hvor ammoniak sendes hen over katalysatoren for at undersøge nedbrydningen af ammoniak, da det kan være lettere at detektere mellemprodukter i reaktionen, når den betragtes baglæns. Derudover vil der blive udført en række forsøg med infrarød (IR) spektroskopi på en jernbaseret modelkatalysator, hvor mellemprodukter af forskellig sammensætning (N_xH_y) forsøges detekteret. Dette vil være med at til give et fingerpeg for mulige reaktionsmekanismer. Slutteligt vil der også blive lavet en række isotopforsøg, hvor brint udskiftes med deuterium i ammoniaksyntesen med samtidig IR-spektroskopi. Dette er interessant i forhold til at undersøge mellemprodukter, da IR-frekvenserne vil falde, da den interne N-N binding svækkes, når kvælstof skal holde på det tungere deuterium frem for brint.

Dette projekt er en del af Villum Centeret for Videnskabens bag Bæredygtige Brændstoffer og Kemikalier (V-SUSTAIN). Stor tak skal lyde til Villum Fonden for bevilling 9455, der muliggjorde dannelsen af dette center.

E-mail:
Jakob Munkholt Christensen:
jmc@kt.dtu.dk

Referencer

1. V. Smil, "Detonator of the population explosion," *Nature*, vol. 400, p. 415, 1999.
2. J. Hansson, S. Brynolf, E. Fridell, and M. Lehtveer, "The Potential Role of Ammonia as Marine Fuel-Based on Energy Systems Modeling and Multi-Criteria Decision Analysis," *Sustain.* 2020, Vol. 12, Page 3265, vol. 12, no. 8, p. 3265, Apr. 2020, doi: 10.3390/SU12083265.
3. H. Ritchie, "How many people does synthetic fertilizer feed?," *Our World in Data*, 2017. <https://ourworldindata.org/how-many-people-does-synthetic-fertilizer-feed> (accessed Jun. 16, 2022).
4. F. Chang, W. Gao, J. Guo, and P. Chen, "Emerging Materials and Methods toward Ammonia-Based Energy Storage and Conversion," *Adv. Mater.*, vol. 33, p. 2005721, 2021, doi: 10.1002/ADMA.202005721.
5. A. Hellman, K. Honkala, S. Dahl, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov, "Ammonia Synthesis: State of the Bellwether Reaction," in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, J. Reedijk and K. Poeppelemeier, Eds. Elsevier, 2013, pp. 459-474.
6. S. A. Noshewani and R. C. Neto, "Techno-economic assessment of commercial ammonia synthesis methods in coastal areas of Germany," *J. Energy Storage*, vol. 34, Feb. 2021, doi: 10.1016/J. EST.2020.102201.
7. I. Dincer and Y. Bicer, "Ammonia Production," in *Comprehensive Energy Systems*, vol. 3, 2018, pp. 41-94.
8. HØST PtX Esbjerg, <https://hoestptxesbjerg.dk/da/om-anlaegget/> (accessed Aug. 19, 2022).
9. The Royal Society, "Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store," 2020. Accessed: Aug. 11, 2021. [Online]. Available: royalsociety.org/green-ammonia.
10. M.A. Shipman and M.D. Symes, "Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources," *Catal. Today*, vol. 286, pp. 57-68, 2017, doi: 10.1016/J.CATTOD.2016.05.008.
11. K.I. Aika and A. Ozaki, "Kinetics and isotope effect of ammonia synthesis over an unpromoted iron catalyst," *J. Catal.*, vol. 13, no. 2, pp. 232-237, 1969, doi: 10.1016/0021-9517(69)90396-0.
12. A. Ozaki, H. Taylor, and M. Boudart, "Kinetics and mechanism of the ammonia synthesis," *Proc. R. Soc. A*, vol. 258, pp. 47-62, 1960, doi: 10.1098/RSPA.1960.0174.