

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 144/2021
(22) Anmeldetag: 23.08.2021
(43) Veröffentlicht am: 15.03.2023

(51) Int. Cl.: **B01J 12/00** (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
JP 2017164736 A
DE 102013016962 A1
Song, MY. et al. "Recommended" cross sections for electron collisions with molecules. The European Physical Journal D, 2020, 74, 60. [abgerufen am 19.05.2022]. Abgerufen im Internet <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2020-100543-6>>
Vriens, L. et al. "Cross-section and rate formulas for electron-impact ionization, excitation, deexcitation, and total depopulation of excited atoms" Phys. Rev. A 1980, 22, 940. [abgerufen am 20.05.2022]. Abgerufen im Internet <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.22.940>> [in der Anmeldung erwähnt]

(71) Patentanmelder:
plasNifix AG
8037 Zürich (CH)

(74) Vertreter:
Torggler & Hofmann Patentanwälte GmbH & Co KG
6830 Rankweil (AT)

(54) **Verfahren zur Stickstofffixierung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stickstofffixierung, insbesondere Ammoniaksynthese, in einem Plasmareaktor, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst: a) Bereitstellen eines Synthesegases aus einem oder mehreren gasförmigen Edukten zur Synthese eines Syntheseprodukts, wobei bei mehreren gasförmigen Edukten das Mischverhältnis in Stoffmengenanteilen der Edukte wie folgt bestimmt wird: a.1) Bestimmen aller Atomarten des Syntheseprodukts; a.2) Berechnen des reziproken Wertes des Gesamtwirkungsquerschnitts für die Ionisierung und Anregung von Atomen durch Elektronenstöße der jeweiligen Atomart; a.3) Multiplizieren der reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte der Atomarten mit der Anzahl Atome der jeweiligen Atomart des Syntheseprodukts; a.4) Bestimmen des Mischverhältnisses der Edukte, indem die Anzahl Atome der Atomarten der Edukte annähernd dem Verhältnis der multiplizierten reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte für die entsprechenden Atomarten entspricht; b) Bereitstellen eines Prozessgases unter Beimischung eines gasförmigen Katalysators zu dem Synthesegas, wobei der Stoffmengenanteil des Katalysators im Prozessgas maximal 33% beträgt; c) Einleiten des Prozessgases in einen Plasmareaktor zur Synthese

des Syntheseprodukts aus den Edukten; d) Abtrennen des Syntheseprodukts; e) Rückführung der überschüssigen oder restlichen Edukte und des gasförmigen Katalysators unter Beimischung neuer Edukte, um das Prozessgas mit den Mischverhältnissen gemäß Schritt a) und b) zu erhalten; f) Wiederholen der Schritte c) bis f).

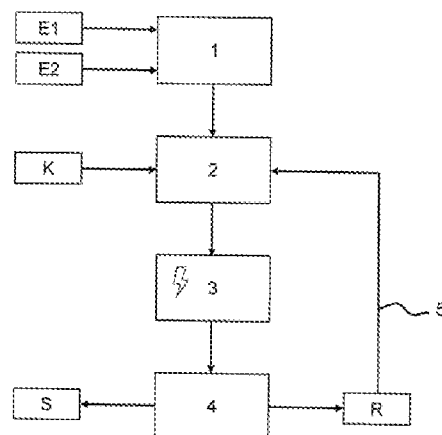


Fig. 1

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stickstofffixierung, insbesondere Ammoniaksynthese, in einem Plasmareaktor, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst: a) Bereitstellen eines Synthesegases aus einem oder mehreren gasförmigen Edukten zur Synthese eines Syntheseprodukts, wobei bei mehreren gasförmigen Edukten das Mischverhältnis in Stoffmengenanteilen der Edukte wie folgt bestimmt wird: a.1) Bestimmen aller Atomarten des Syntheseprodukts; a.2) Berechnen des reziproken Wertes des Gesamtwirkungsquerschnitts für die Ionisierung und Anregung von Atomen durch Elektronenstöße der jeweiligen Atomart; a.3) Multiplizieren der reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte der Atomarten mit der Anzahl Atome der jeweiligen Atomart des Syntheseprodukts; a.4) Bestimmen des Mischverhältnisses der Edukte, indem die Anzahl Atome der Atomarten der Edukte annähernd dem Verhältnis der multiplizierten reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte für die entsprechenden Atomarten entspricht; b) Bereitstellen eines Prozessgases unter Beimischung eines gasförmigen Katalysators zu dem Synthesegas, wobei der Stoffmengenanteil des Katalysators im Prozessgas maximal 33% beträgt; c) Einleiten des Prozessgases in einen Plasmareaktor zur Synthese des Syntheseprodukts aus den Edukten; d) Abtrennen des Syntheseprodukts; e) Rückführung der überschüssigen oder restlichen Edukte und des gasförmigen Katalysators unter Beimischung neuer Edukte, um das Prozessgas mit den Mischverhältnissen gemäss Schritt a) und b) zu erhalten; f) Wiederholen der Schritte c) bis f).

(Fig. 1)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stickstofffixierung insbesondere
5 Ammoniaksynthese, in einem Plasmareaktor.

Weltweit wird zur Synthese von Ammoniak nach wie vor mehrheitlich das sog. Haber-
Bosch-Verfahren eingesetzt. Der zentrale Schritt des Verfahrens, die Ammoniaksynthese
aus atmosphärischem Stickstoff und Wasserstoff, wird an einem Festkörper-Katalysator bei
10 Drücken von etwa 150 bis 350 bar und Temperaturen von etwa 400 bis 500 °C durchgeführt.
Dabei werden jährlich weltweit ca. 420 Millionen Tonnen CO₂ ausgestossen. Dazu kommen
noch weitere Emissionen, die in anderen Prozessen zur Stickstofffixierung anfallen (z.B.
bei der Produktion von Salpetersäure, u.ä.). Ein großer Anteil dieser Emissionen entfallen
auf die Erhitzung der Prozessgase Wasserstoff und Stickstoff auf über 450 °C und die
15 Komprimierung auf bis zu 20 MPa (Shi, Run, et al. «The Journey toward Low Temperature,
Low Pressure Catalytic Nitrogen Fixation.» Advanced Energy Materials 10.19 (2020):
2000659). Die hohen Temperaturen und Drücke sind für die Anwendung von
Festkörperkatalysatoren (beispielsweise Ru-, Mo- oder Fe-basierte Katalysatoren)
ausgelegt. Diese Katalysatoren sind notwendig, um überhaupt nennenswerte Ausbeuten
20 an den relevanten Stickstoffverbindungen zu erzielen. Thermodynamisch gesehen sind für
die optimalen Reaktionswege jedoch hohe Drucke bei niedrigen Temperaturen
erstrebenswert.

Festkörperkatalysatoren haben einen weiteren gravierenden Nachteil, sie ermöglichen nur
eine zweidimensionale Anordnung innerhalb eines Reaktors, d.h., die notwendigen
25 chemischen Reaktionen können nur an der Katalysatoroberfläche stattfinden, was die
Anzahl der zur Verfügung stehenden Reaktionsplätze deutlich reduziert.

Das Teilproblem der hohen Temperaturen kann nach derzeitigem Stand der Technik durch
elektrochemische, plasmagestützte Syntheseverfahren gelöst werden, da hier zumindest
keine hohen Temperaturen notwendig sind.

Üblicherweise wird dies mit den oben genannten Festkörperlatalysatoren umgesetzt, um nennenswerte Ausbeuten zu erzielen.

Die Erzeugung von Ammoniak durch Niedrigtemperaturplasma wird z.B. in US4877589, CN111362278 oder WO2011104386 beschrieben. Dabei werden Festkörperlatalysatoren eingesetzt, um eine nennenswerte Ausbeute an Ammoniak zu erhalten.

Auch der weitere Stand der Technik zu den Themen Ammoniaksynthese und Stickstofffixierung zeichnet sich dadurch aus, dass eine nennenswerte Ausbeute aus einem Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff nur dadurch zu erreichen ist, dass Festkörperlatalysatoren eingesetzt werden.

10 JP2017164736 A beschreibt einen Plasmareaktor und ein Verfahren zur Ammoniaksynthese bei Temperaturen von 25 bis 500°C und Drücke von 101 bis 1000 kPa in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysatoren sind insbesondere Aluminium, Titan, Eisen, Palladium, Nickel, Kupfer, Zink, Silber, Platin und Gold erwähnt. JP2017164736 A untersucht die Wirksamkeit des Penning-Effekts bei der Ammoniaksynthese durch
15 Zugabe von Helium, Argon oder Wasserstoff zum Rohgas (Wasserstoff und Stickstoff). Die Ammoniak-Ausbeute konnte mit zunehmender Menge der Edelgase zur Reaktionsmischung gesteigert werden, wobei ein Wert von 75 % Helium in der Reaktionsmischung explizit erwähnt wird. Bei 50 % oder weniger wurde keine signifikante Steigerung der Ausbeute beobachtet.

20 WO2020115473 A1 beschreibt einen Plasmareaktor und ein Verfahren zur Stickstofffixierung zur Herstellung von Stickoxiden, insbesondere NO und NO₂. Das Verfahren wird in Gegenwart eines Katalysators und bei Druckverhältnissen von Atmosphärendruck bis 4 bar durchgeführt. Zur Temperatur wird lediglich angegeben, dass diese nach dem Reaktor auf unter 1000 K reduziert wird. Als Katalysatoren werden Eisen,
25 Nickel, Zeolithe, Übergangsmetalloxide, Platin und Rhenium erwähnt. Edelgase (Ar, Ne, He) und Kohlendioxid werden zur Reduktion des Ionisierungspotenzials des Plasmas zugegeben. Mengen werden keine angegeben. Und es wird auch kein Zusammenhang der Edelgase mit der Ausbeute an Stickoxiden erkannt.

Hessel, V. et al. „Energy, catalyst and reactor considerations for (near)-industrial plasma processing and learning for nitrogen-fixation reactions” Catalysis today 2013, 211, 9-28,
30 <doi:10.1016/j.cattod.2013.04.005> gibt einen Überblick über den Stand der Forschung und industrielle Anwendungsmöglichkeiten plasmagestützter Reaktionen. Dabei wird auch die Stickstofffixierung und insbesondere die Ammoniakherstellung behandelt, bei welcher durchwegs Festkörperlatalysatoren verwendet werden.

Hessel, V. et al. („Industrial applications of plasma, microwave and ultrasound techniques: Nitrogen-fixation and hydrogenation reactions" Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 2013, 71, 19-30, <doi:10.1016/j.cep.2013.02.002>) untersucht die industrielle Anwendbarkeit plasmagestützter Stickstoffixierung in Bezug auf die Herstellung von Stickstoffmonoxid, wobei Katalysatoren und fallweise edelgashaltiges Plasma verwendet werden.

EP3162435 A1 beschreibt die Ammoniakherstellung bei Normaltemperatur in einem Plasmareaktor unter Verwendung einer Phasenschnittstellenreaktion an der Phasengrenze zwischen Stickstoff und Wasser. Die Verwendung eines Katalysators und die Zugabe von Edelgasen sind nicht beschrieben.

WO2019183646 A1 beschreibt die elektrochemische Herstellung von Ammoniak aus stickstoffhaltigem Plasma und Wasser bei 25°C und Normaldruck und ohne Katalysator. In Vergleichsversuchen wurde Argon im Plasma verwendet und Stickstoff durchgeleitet, was die Ammoniakausbeute jedoch verringerte.

Nakajima, J. et. al. («Synthesis of ammonia using microwave discharge at atmospheric pressure», Thin Solid Films, Volume 516, Issue 13, 2008, p.4446-51, doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.053) beschreibt die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff im atmosphärischen Mikrowellenplasma. Durch die Zugabe von Ar zum Plasmagas können diese Reaktionen zur Bildung aktiver Stickstoffspezies, insbesondere N und N⁺, beitragen, und folglich wird davon ausgegangen, dass die Produktionsrate von Ammoniak mit der Ar-Durchflussrate steigt. Wenn die Ar-Durchflussrate über 10 l/min liegt, beginnt die Produktionsrate von Ammoniak zu sinken, da die absolute Menge an N₂ im Plasmagas geringer ist.

Referenzen:

Buckman, S. J., and B. Lohmann. "Low-energy total cross section measurements for electron scattering from helium and argon." Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics 19.16 (1986): 2547.

Itikawa, Yukikazu. "Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules." Journal of physical and chemical reference data 35.1 (2006): 31-53.

Yoon, Jung-Sik, et al. "Cross sections for electron collisions with hydrogen molecules." Journal of Physical and Chemical Reference Data 37.2 (2008): 913-931.

Itikawa, Yukikazu. "Cross sections for electron collisions with oxygen molecules." Journal of Physical and Chemical Reference Data 38.1 (2009): 1-20.

- Itikawa, Yukikazu. "Cross sections for electron collisions with carbon monoxide." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 44.1 (2015): 013105.
- Itikawa, Yukikazu. "Cross sections for electron collisions with carbon dioxide." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31.3 (2002): 749-767.
- 5 Stein, T. S., et al. "Measurements of total scattering cross sections for low-energy positrons and electrons colliding with helium and neon atoms." *Physical Review A* 17.5 (1978): 1600.
- Subramanian, K. P., and Vijay Kumar. "Total electron scattering cross sections for argon, krypton and xenon at low electron energies." *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 20.20 (1987): 5505.
- 10 Joshipura, K. N., and P. M. Patel. "Electron impact total (elastic+ inelastic) cross-sections of C, N & O atoms and their simple molecules." *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 29.4 (1994): 269-273.
- Laher, R. R. & Gilmore, F. R., "Updated excitation and ionization cross sections for electron impact on atomic oxygen", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and ..., 1990, 19, 277-305
- 15 Berrington, K. A.; Burke, P. G. & Robb, W. D., "The scattering of electrons by atomic nitrogen", *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, IOP Publishing, 1975, 8, 2500-2511
- Vriens, L. & Smeets, A. H. M. "Cross-section and rate formulas for electron-impact ionization, excitation, deexcitation, and total depopulation of excited atoms", *Phys. Rev. A*, American Physical Society, 1980, 22, 940-951
- 20

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Stickstofffixierung anzugeben, welches im Hinblick auf eine hohe Ausbeute bei einem geringen Energieaufwand optimiert ist.

- 25 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruch 1 gelöst. Das Verfahren zur Stickstofffixierung in einem Plasmareaktor, umfasst folgende Schritte: (a) Bereitstellen eines Synthesegases aus einem oder mehreren gasförmigen Edukten zur Synthese eines Syntheseprodukts, wobei bei mehreren gasförmigen Edukten das Mischverhältnis in Stoffmengenanteilen der Edukte wie folgt bestimmt wird: (a.1)
- 30 Bestimmen aller Atomarten des Syntheseprodukts; (a.2) Berechnen des reziproken Wertes des Gesamtwirkungsquerschnitt für die Ionisierung und Anregung von Atomen durch Elektronenstöße (bestimmt bei ca. 5 eV) der jeweiligen Atomart; (a.3) Multiplizieren der

reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte der Atomarten mit der Anzahl Atome der Atomarten des Syntheseprodukts (gewichteter reziproker Gesamtwirkungsquerschnitt der Atomarten); (a.4) Bestimmen des Mischverhältnis der Edukte, indem die Anzahl der Atomarten der Edukte annähernd dem Verhältnis der multiplizierten resp. gewichteten reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte für die entsprechenden Atomarten entspricht;

(b) Bereitstellen eines Prozessgases unter Beimischung eines gasförmigen Katalysators zu dem Synthesegas, wobei der Stoffmengenanteil des Katalysators im Prozessgas maximal 33% beträgt;

(c) Einleiten des Prozessgases in einen Plasmareaktor zur Synthese des Syntheseprodukts aus den Edukten;

(d) Abtrennen des Syntheseprodukts;

(e) Rückführung der überschüssigen oder restlichen Edukte und des gasförmigen Katalysators unter Beimischung neuer Edukte, um das Prozessgas mit den Mischverhältnissen gemäss Schritt a) und b) zu erhalten;

(f) Wiederholen der Schritte (c) bis (f).

Die Effizienzsteigerung bei den ablaufenden chemischen Reaktionen wird dadurch erzielt, dass die genannten Gase relativ leicht zu ionisieren sind und deshalb mit relativ geringem Energieeinsatz hohe Elektronendichten bereitstellen können, die dann die Moleküle der Ausgangsgase (O_2 , N_2 , H_2 , etc.) dissoziieren, ionisieren oder chemisch anregen (vor allem durch Anregung der Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade der Ausgangsmoleküle), um das chemische Potential zu erhöhen und die Reaktionen schneller und mit geringerem Energieeinsatz und niedrigen Temperaturen ablaufen zu lassen.

Ein weiterer Vorteil des beschriebenen Verfahrens basiert auf der Tatsache, dass sich die Atome/Moleküle des gasförmigen Katalysators gleichmässig über das Reaktorvolumen verteilen und deshalb eine dreidimensionale Skalierung der Reaktionsplätze bieten, was die Effizienz deutlich erhöht.

Die Erfindung beruht weiter auf der Erkenntnis, dass die Berechnung des Mischverhältnis mittels des Gesamtwirkungsquerschnitts der einzelnen Atomarten bei der Verwendung von gasförmigen Katalysatoren zu besseren Ausbeuten bei geringerem Energieaufwand führen. Dieses einzigartige Mischverhältnis der Edukte im Zusammenhang mit der Verwendung von gasförmigen Katalysatoren erklärt sich daraus, dass beim Einsatz von solchen Katalysatoren die chemischen Prozesse durch Kollisionen der Prozessgasteilchen

mit den freien Elektronen, die von den Katalysatorgasen geliefert werden, initiiert werden. Aus diesem Grund wird bei der Ermittlung des optimalen Gasgemisches der Wirkungsquerschnitt für unelastische und elastische Kollisionen zwischen Elektronen und Prozessgasteilchen berücksichtigt werden. Diese Wirkungsquerschnitte sind jedoch für Stickstoff in etwa dreimal so gross wie Wasserstoff.

Für die Gesamtwirkungsquerschnitte kann von folgenden Werten ausgegangen werden:

Atomart	Gesamtwirkungsquerschnitt in 10^{-20} m^2 (bei 5 eV)	Quelle
N ₂	11,8	Itikawa2006
H ₂	15,4	Yoon2008
O ₂	7,55	Itikawa2009
CO	14,5	Itikawa2015
CO ₂	9,1	Itikawa2002
C	15,01 (bei 10 eV)	JoshiPura1994
He	5,26	Buckman1986
Ne	2,8	Stein1978
Ar	8,81	Buckman1986
Xe	35	Subramanian1987
O	0,003	Laher1990
N	14	Berrington1975
H	5	Vriens1980

Beispielsweise lässt sich zur Herstellung des Syntheseproduktes Ammoniak (NH₃) aus Stickstoff (N₂) und Wasserstoff (H₂) das Mischverhältnisse der Edukte (N₂ und H₂) des Synthesegases wie folgt berechnen. Die Atomarten von NH₃ sind N und H (Schritt a.1). Der Gesamtwirkungsquerschnitt (wq) [in 10^{-20} m^2] für N und H ist wqN = 14 resp. wqH = 5. Der reziproke Wert (1/wq) ist 1/wqN = 0.07 resp. 1/wqH = 0.2. Die Summe der reziproken Werte (1/wq) für alle Atome der jeweiligen Atomarten (N und H) des Syntheseprodukts sind für 1x 1/wqN = 0.07 und für 3x 1/wqH = 0.6 (Schritt a.3). Daraus ergibt sich ein optimales Mischverhältnis für N₂:H₂ von 1:8.4 resp. ein annäherndes Mischverhältnis von 1:9 (Schritt a.4).

- Das optimale Mischverhältnis der Edukte N_2 und H_2 für eine optimale Ausbeute der Ammoniaksynthese liegt gemäss der vorliegenden Erfindung bei $N_2/H_2 \approx 1/9$. Dies steht im Gegensatz zum Mischungsverhältnis beim herkömmlichen Haber-Bosch-Verfahren ($N_2/H_2 = 1/3$). Es können die Prozesse also mit Gasmischungen mit tieferem Stickstoffgehalt im Vergleich zum herkömmlichen Haber-Bosch-Verfahren gefahren werden, was auch eine effizientere Fixierung zur Folge hat.

- Nach Abschluss eines Prozesszyklus wird die jeweilige reaktive Stickstoffverbindung (d.h. das gewünschte Produkt der Reaktion, z.B. NH_3) abgeführt und nicht reaktive Edukte sowie der gasförmige Katalysator wieder in den Reaktor zurücküberführt. Das prozentuelle Verhältnis der rückgeführten gasförmigen Edukte bleibt dabei annähernd konstant. Das Verfahren zeichnet sich also auch dadurch aus, dass die Katalysatoren den Reaktor laufend verlassen und danach wieder in die Reaktorkammer rücküberführt werden. Es werden lediglich neue Edukte zugeführt, um das Ausgangsverhältnis zwischen Synthesegas und Katalysator wieder herzustellen.
- Das Verfahren kann neben der Ammoniaksynthese auch zur Stickstofffixierung durch Synthese von Stickoxiden (NO_x), Blausäure (HCN), Salpetersäure (HNO_3) und Harnstoff (CH_4N_2O) eingesetzt werden.

- In einigen Ausführungsformen können die gasförmigen Edukte ausgewählt sein aus der Gruppe von Wasserstoff (H_2), Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Methan (CH_4), sowie andere gasförmige Kohlenwasserstoffe. Edukte wie Peroxyacetylnitrat (PAN; $CH_3C(O)OONO_2$), peroxypropionyl nitrate (PPN; $C_2H_5C(O)OONO_2$), peroxybenzoyl nitrate (PBzN; $C_6H_5C(O)OONO_2$), peroxyacryloyl nitrate (APAN; $CH_2CHC(O)OONO_2$), peroxyisobutyryl nitrate (PiBN; $(CH_3)_2CHC(O)OONO_2$) oder peroxymethacryloyl nitrate (MPAN; $CH_2C(CH_3)C(O)OONO_2$) können auch verwendet werden, ggf. sogar als einziges Edukt.

- In einigen Ausführungsformen kann der gasförmige Katalysator ein Gas sein, welches durch die chemischen Reaktionen der Stickstofffixierung nicht in den Reaktionsprodukten physikalisch oder chemisch gebunden wird. Der gasförmige Katalysator kann beispielsweise ein Edelgas sein, bevorzugt Argon, Helium, Neon, Xenon und Radon.
- In einigen Ausführungsformen können Edelgase mit folgenden bevorzugten Stoffmengenanteilen beigemischt werden:

Argon	3 – 13 %
Helium	6 – 25 %

Neon	10 – 25 %
Xenon	1 – 13 %
Radon	1 – 13 %

In einigen Ausführungsformen kann die Synthese bei Atmosphärendruck oder mehr, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 2 bar, weiter vorzugsweise mindestens 5 bar durchgeführt werden.

5 In einigen Ausführungsformen kann die Synthese bei einer Temperatur von maximal 100°C, vorzugsweise von 25°C oder weniger durchgeführt werden. Die Synthese kann auch bei einer Temperatur von weniger als 0°C durchgeführt werden.

10 In einigen Ausführungsformen kann das Verfahren mit einem zusätzlichen Feststoffkatalysator durchgeführt werden. Die vorliegende Erfindung benutzt jedoch gasförmige Katalysatoren in elektrochemischen Syntheseprozessen zur Stickstofffixierung, sodass auf Festkörperkatalysatoren verzichtet werden kann. Bevorzugt wird entsprechend kein Feststoffkatalysator verwendet.

In einigen Ausführungsformen kann das Plasma mittels Gleichstromentladungen, Hochfrequenzentladungen, Laserionisation, radioaktiver Strahlung, gepulsten Gleichstromentladungen oder Kombinationen davon erzeugt werden.

15 Bei Hochfrequenzentladungen kann das Prozessgas durch elektromagnetische Wechselfelder (zB Radiofrequenz oder Mikrowellenentladung) angeregt werden. Typische Frequenzen reichen dabei von 1 kHz bis 100 GHz. Bei gepulsten Gleichstromentladung können Duty Cycles zwischen 0 und 100 % zum Einsatz kommen. Die Pulsdauer kann dabei von 1 Millisekunde bis zu 1 Femtosekunde reichen. Die Amplituden der
20 elektromagnetischen Wechselfelder können von 100 V bis 100 MV reichen.

In einigen Ausführungsformen kann das Plasma im thermischen Gleichgewicht sein, in welchem die mittlere Elektronentemperatur gleich wie die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist, bevorzugt kann es wenigstens ein geringes thermisches Ungleichgewicht aufweisen, in welchem die mittlere Elektronentemperatur um eine
25 Größenordnungen höher als die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist, weiter bevorzugt kann es ein extremes thermisches Ungleichgewicht aufweisen, in welchem die mittlere Elektronentemperatur um mehrere Größenordnungen höher als die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist.

30 Ein weiterer Vorteil gegenüber vorhandenen Verfahren ist die Möglichkeit, die CO₂ Emissionen, die in solchen Prozessen entstehen, völlig einzusparen. Beim herkömmlichen Haber-Bosch Verfahren, beispielsweise sind fossile Energieträger wie Gas oder Kohle

direkt in den Prozessablauf integriert. Bei elektrochemischen Verfahren, hingegen, kann die gesamte Synthese mit erneuerbaren Energien erfolgen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit
5 der(n) Zeichnung(en) näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 ein Schema eines Verfahrens zur Stickstofffixierung.

Fig. 1 zeigt ein Schema eines Verfahrens zur Stickstofffixierung. In einem ersten Schritt 1 wird ein Synthesegas aus mehreren Edukten E1, E2 bereitgestellt. In einem zweiten Schritt
10 2 werden Synthesegas und ein gasförmiger Katalysators K zu einem Prozessgas zusammengeführt, mit definierten Verhältnissen von Edukten und Katalysator, und schliesslich in einen Plasmareaktor 3 geführt. In dem Plasmareaktor findet die Synthese des Syntheseproduktes S statt, welches anschliessend in einem Schritt 4 von den restlichen Prozessgasen R abgetrennt wird. Die restlichen Prozessgase R, welche reduzierten
15 Mengen der Edukte enthalten, werden rückgeführt und mit neuem Synthesegas angereichert, so dass wieder ein Prozessgas mit definierten Verhältnissen von Edukten und Katalysator bereitgestellt wird.

Das Mischverhältnis in Stoffmengenanteilen der Edukte wird wie folgt bestimmt:

- a.1) Bestimmen aller Atomarten des Syntheseprodukts;
- 20 a.2) Berechnen des reziproken Wertes des Gesamtwirkungsquerschnitts für die Ionisierung und Anregung von Atomen durch Elektronenstösse (bei ca. 5 eV) der jeweiligen Atomart;
- a.3) Multiplizieren der reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte der Atomarten mit der Anzahl Atome der jeweiligen Atomart des Syntheseprodukts (gewichteter reziproker Gesamtwirkungsquerschnitt der Atomarten);
- 25 a.4) Bestimmen des Mischverhältnis der Edukte, indem die Anzahl der Atomarten der Edukte annähernd dem Verhältnis der multiplizierten resp. gewichteten reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte für die entsprechenden Atomarten entspricht.

Beispiel 1 – Ammoniaksynthese (NH₃) aus N₂ und H₂

Schritt a.1: Das Syntheseprodukt Ammoniak NH₃ besteht aus den Atomarten N und H.

30 Schritt a.2: Der Gesamtwirkungsquerschnitt (wq) [in 10⁻²⁰ m²] für N und H ist wq_N = 14

resp. $wqH = 5$. Der reziproke Wert ($1/wq$) ist $1/wqN = 0.07$ resp. $1/wqH = 0.2$. Die Summe der reziproken Werte ($1/wq$) für alle Atome der jeweiligen Atomarten (N und H) des Syntheseprodukts sind für $1 \times 1/wqN = 0.07$ und für $3 \times 1/wqH = 0.6$ (Schritt a.3). Daraus ergibt sich ein optimales Mischverhältnis für $N_2:H_2$ von 1:8.4 resp. ein annäherndes

5 Mischverhältnis von 1:9 (Schritt a.4).

Schritt a.1:	$NH_3 =$	N	H	H	H
Schritt a.2:	$wq [10^{-20} m^2]$	14	5	5	5
	$1/wq$	0.07	0.2	0.2	0.2
Schritt a.3:		N	3*H		
		0.07	0.6		

Schritt a.4	$1/wq$ nach Atomart gewichtet und normalisiert	1 (N)	8.4 (H)
-------------	--	-------	---------

Die Edukte N_2 und H_2 weisen jeweils zwei N resp. H auf und werden entsprechend im Verhältnis gemäss Schritt a.4 gemischt ($N_2:H_2 = 1:8.4$).

Gerundetes Mischverhältnis der Edukte ist dann $N_2:H_2 = 1:9$

Beispiel 2 – NO

Schritt a.1:	$NO_3 =$	N	O
Schritt a.2:	$wq [10^{-20} m^2]$	14	0.003
	$1/wq$	0.07	333
Schritt a.3:		1* N	1* O
		0.07	333

Schritt a.4	$1/wq$ nach Atomart gewichtet und normalisiert	1 (N)	4662 (O)
-------------	--	-------	----------

Die Edukte N_2 und O_2 weisen jeweils zwei N resp. O auf und werden entsprechend im Verhältnis gemäss Schritt a.4 gemischt ($N_2:O_2 = 1:4662$).

Beispiel 3 – NO₂

Schritt a.1:	NO ₂ =	N	O	O
Schritt a.2:	wq [10 ⁻²⁰ m ²]	14	0.003	0.003
	1/wq	0.07	333	333
Schritt a.3:		N	2* O	
		0.07	666	

Schritt a.4	1/wq nach Atomart gewichtet und normalisiert	1 (N)	9333 (O)
-------------	--	-------	----------

Die Edukte N₂ und O₂ weisen jeweils zwei N resp. O auf und werden entsprechend im Verhältnis gemäss Schritt a.4 gemischt (N₂:O₂ = 1:9333).

Beispiel 4 – NO₃

Schritt a.1:	NO ₃ =	N	O	O	O
Schritt a.2:	wq [10 ⁻²⁰ m ²]	14	0.003	0.003	0.003
	1/wq	0.07	333	333	333
Schritt a.3:		N	3* O		
		0.07	1000		

Schritt a.4	1/wq nach Atomart gewichtet und normalisiert	1 (N)	14000 (O)
-------------	--	-------	-----------

Die Edukte N₂ und O₂ weisen jeweils zwei N resp. O auf und werden entsprechend im Verhältnis gemäß Schritt a.4 gemischt (N₂:O₂ = 1:14000).

Beispiel 5 – HNO₃

Schritt a.1:	HNO ₃ =	N	H	O	O	O
Schritt a.2:	wq [10 ⁻²⁰ m ²]	14	5	0.003	0.003	0.003
	1/wq	0.07	0.2	333	333	333
Schritt a.3:		N	H	3* O		
		0.07	0.2	1000		
Schritt a.4	1/wq nach Atomart gewichtet und normalisiert	1 (N)	2.8 (H)	14000 (O)		

Die Edukte N₂; H₂ und O₂ weisen jeweils zwei N, H resp. O auf und werden entsprechend im Verhältnis gemäß Schritt a.4 gemischt (N₂:H₂:O₂ = 1:2.8:14000).

Bezeichnungsliste

	1	Mischung der Edukte zu einem Synthesegas
	2	Bereitstellen des Prozessgases (Synthesegas und gasförmiger Katalysator)
	3	Synthese im Plasmareaktor
5	4	Abtrennen des Syntheseprodukts von Rest-Prozessgas
	5	Rückführung des Rest-Prozessgases
	E1, E2	Edukt
	K	gasförmiger Katalysator
	S	Syntheseprodukt
10	R	Rest-Prozessgas

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stickstofffixierung, insbesondere Ammoniaksynthese, in einem Plasmareaktor, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - 5 a) Bereitstellen eines Synthesegases aus einem oder mehreren gasförmigen Edukten zur Synthese eines Syntheseprodukts, wobei bei mehreren gasförmigen Edukten das Mischverhältnis in Stoffmengenanteilen der Edukte wie folgt bestimmt wird:
 - a.1) Bestimmen aller Atomarten des Syntheseprodukts;
 - a.2) Berechnen des reziproken Wertes des Gesamtwirkungsquerschnitts für die Ionisierung und Anregung von Atomen durch Elektronenstöße der jeweiligen Atomart;

10
 - a.3) Multiplizieren der reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte der Atomarten mit der Anzahl Atome der jeweiligen Atomart des Syntheseprodukts;
 - a.4) Bestimmen des Mischverhältnisses der Edukte, indem die Anzahl Atome der Atomarten der Edukte annähernd dem Verhältnis der multiplizierten reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte für die entsprechenden Atomarten entspricht;

15
 - b) Bereitstellen eines Prozessgases unter Beimischung eines gasförmigen Katalysators zu dem Synthesegas, wobei der Stoffmengenanteil des Katalysators im Prozessgas maximal 33% beträgt;
 - c) Einleiten des Prozessgases in einen Plasmareaktor zur Synthese des Syntheseprodukts aus den Edukten;

20
 - d) Abtrennen des Syntheseprodukts;
 - e) Rückführung der überschüssigen oder restlichen Edukte und des gasförmigen Katalysators unter Beimischung neuer Edukte, um das Prozessgas mit den Mischverhältnissen gemäss Schritt a) und b) zu erhalten;
 - 25 f) Wiederholen der Schritte c) bis f).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmigen Edukte ausgewählt sind aus der Gruppe von Wasserstoff (H_2), Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Methan (CH_4)

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmige Edukt ausgewählt ist aus der Gruppe von, Peroxyacetylnitrat (PAN; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxypropionyl nitrate (PPN; $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxybenzoyl nitrate (PBzN; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxyacryloyl nitrate (APAN; $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxyisobutyryl nitrate (PiBN; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OONO}_2$), und peroxyethacryloyl nitrate (MPAN; $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$).
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der gasförmige Katalysator ein Gas ist, welches durch die chemischen Reaktionen der Stickstofffixierung nicht in den Reaktionsprodukten physikalisch oder chemisch gebunden wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der gasförmige Katalysator ein Edelgas ist, bevorzugt Argon, Helium, Neon, Xenon und Radon.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Stoffmengenanteil der Edelgase Argon, Helium, Neon, Xenon und Radon folgende Werte aufweist:
- | | |
|--------|-----------|
| Argon | 3 – 13 % |
| Helium | 6 – 25 % |
| Neon | 10 – 25 % |
| Xenon | 1 – 13 % |
| Radon | 1 – 13 % |
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese bei Atmosphärendruck oder mehr, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 2 bar, weiter vorzugsweise mindestens 5 bar durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese bei einer Temperatur von maximal 100°C , vorzugsweise von 25°C oder weniger durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese bei einer Temperatur von weniger als 0°C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass kein Feststoffkatalysator verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma mittels Gleichstromentladungen, Hochfrequenzentladungen, Laserionisation, radioaktiver Strahlung, gepulsten Gleichstromentladungen oder Kombinationen davon erzeugt wird.
- 5 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma im thermischen Gleichgewicht ist, in welchem die mittlere Elektronentemperatur gleich wie die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist, bevorzugt wenigstens ein geringes thermisches Ungleichgewicht aufweist, in
10 welchem die mittlere Elektronentemperatur um eine Größenordnungen höher als die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist, weiter bevorzugt ein extremes thermisches Ungleichgewicht aufweist, in welchem die mittlere Elektronentemperatur um mehrere Größenordnungen höher als die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist.

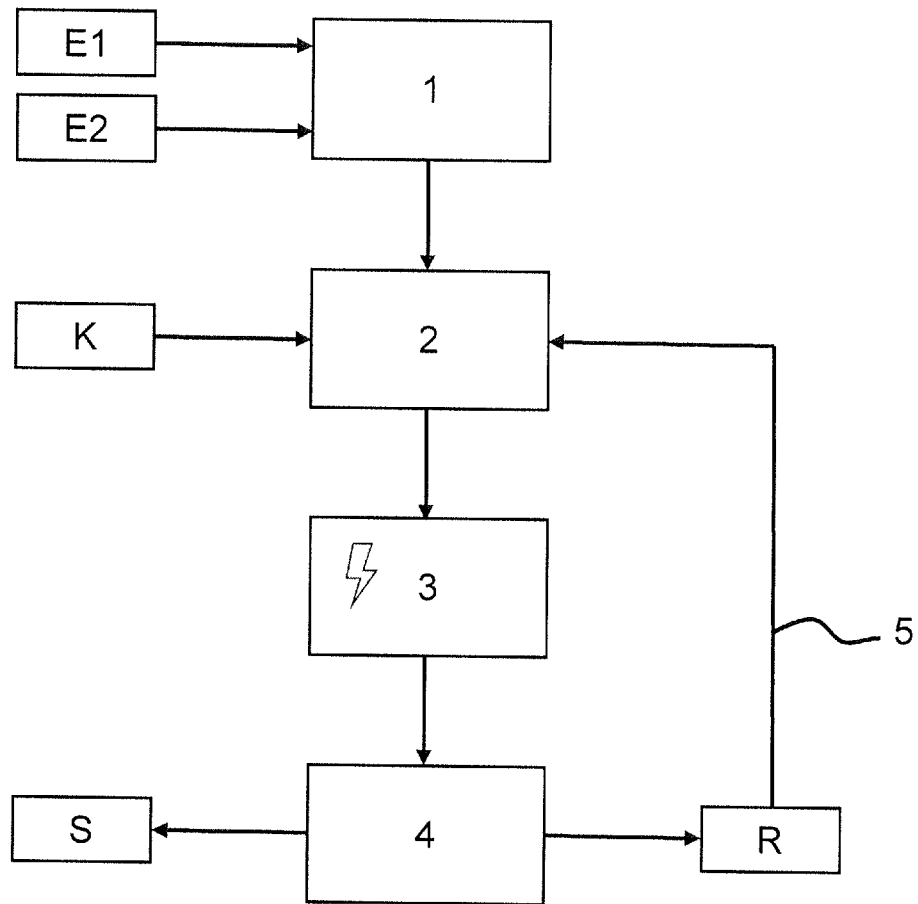


Fig. 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stickstofffixierung, insbesondere Ammoniaksynthese, in einem Plasmareaktor, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - 5 a) Bereitstellen eines Synthesegases aus mehreren gasförmigen Edukten zur Synthese eines Syntheseprodukts, wobei das Mischverhältnis in Stoffmengenanteilen der Edukte wie folgt bestimmt wird:
 - a.1) Bestimmen aller Atomarten des Syntheseprodukts;
 - a.2) Berechnen des reziproken Wertes des Gesamtwirkungsquerschnitts für die Ionisierung und Anregung von Atomen durch Elektronenstöße bei ca. 5 eV der
 10 jeweiligen Atomart;
 - a.3) Multiplizieren der reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte der Atomarten mit der Anzahl Atome der jeweiligen Atomart des Syntheseprodukts;
 - a.4) Bestimmen des Mischverhältnis der Edukte, indem die Anzahl Atome der Atomarten der Edukte annähernd dem Verhältnis der multiplizierten reziproken Gesamtwirkungsquerschnitts-Werte für die entsprechenden Atomarten entspricht;
 15
 - b) Bereitstellen eines Prozessgases unter Beimischung eines gasförmigen Katalysators zu dem Synthesegas, wobei der Stoffmengenanteil des Katalysators im Prozessgas maximal 33% beträgt;
 - c) Einleiten des Prozessgases in einen Plasmareaktor zur Synthese des
 20 Syntheseprodukts aus den Edukten;
 - d) Abtrennen des Syntheseprodukts;
 - e) Rückführung der überschüssigen oder restlichen Edukte und des gasförmigen Katalysators unter Beimischung neuer Edukte, um das Prozessgas mit den Mischverhältnissen gemäss Schritt a) und b) zu erhalten;
 - 25 f) Wiederholen der Schritte c) bis f).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmigen Edukte ausgewählt sind aus der Gruppe von Wasserstoff (H_2), Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2),

5 Methan (CH_4), Peroxyacetylnitrat (PAN; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxypropionyl nitrate (PPN; $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxybenzoyl nitrate (PBzN; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxyacryloyl nitrate (APAN; $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{OONO}_2$), peroxyisobutyryl nitrate (PIBN; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OONO}_2$) und peroxyethacryloyl nitrate (EPAN; $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), sowie andere gasförmige Kohlenwasserstoffe, wobei wenigstens ein Edukt Stickstoff umfasst.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der gasförmige Katalysator ein Edelgas ist, bevorzugt Argon, Helium, Neon, Xenon und Radon.

10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Stoffmengenanteil der Edelgase Argon, Helium, Neon, Xenon und Radon folgende Werte aufweist:

Argon	3 – 13 %
Helium	6 – 25 %
Neon	10 – 25 %
Xenon	1 – 13 %
Radon	1 – 13 %

15 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese bei Atmosphärendruck oder mehr, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 2 bar, weiter vorzugsweise mindestens 5 bar durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese bei einer Temperatur von maximal 100°C , vorzugsweise von 25°C oder weniger durchgeführt wird.

20 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese bei einer Temperatur von weniger als 0°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass kein Feststoffkatalysator verwendet wird.

25 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma mittels Gleichstromentladungen, Hochfrequenzentladungen, Laserionisation, radioaktiver Strahlung, gepulsten Gleichstromentladungen oder Kombinationen davon erzeugt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma im thermischen Gleichgewicht ist, in welchem die mittlere Elektronentemperatur gleich wie die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist, bevorzugt wenigstens ein geringes thermisches Ungleichgewicht aufweist, in welchem die mittlere Elektronentemperatur um eine Grössenordnungen höher als die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist, weiter bevorzugt ein extremes thermisches Ungleichgewicht aufweist, in welchem die mittlere Elektronentemperatur um mehrere Grössenordnungen höher als die mittlere Ionen- und Neutralteilchentemperatur ist.