



K.H.R. Rouwenhorst (Universiteit Twente)

L. Lefferts (Universiteit Twente)

R. Sharma (DIFFER)

M. Tsampas (DIFFER)



**Institute for
Sustainable
Process Technology**

Eindrapport (publieke versie)

Project nummer RVO en/of ISPT(-TKI)	SI-20-04
Project titel + acroniem	Plasma Conversions
Penvoerder	Institute for Sustainable Process Technology
Naam Cluster directeur	Dr. Ir. Andreas ten Cate
Naam Projectleider	M. Tsampas
PhD (naam & titel proefschrift)	K.H.R. Rouwenhorst, Storage of renewable electricity in ammonia: plasma-catalysis as an alternative for small-scale ammonia synthesis
Financieringsbron	TKI-toeslag 2015
Startdatum project	01-01-2018
Originele einddatum project	31-03-2020
Daadwerkelijke einddatum project	29-10-2020
Publicatiedatum	10-06-2021

Partners



**UNIVERSITY
OF TWENTE.**



OCI



Institute for
Sustainable
Process Technology

Nouryon

Publiek eindrapport

Plasma conversie heeft het potentieel om een gamechanger te zijn in de chemische industrie voor de productie van ammoniak. De huidige activering van stikstof bij hoge temperaturen en drukken (Haber-Bosch) en de opwekking van waterstof uit fossiel methaan zijn zeer energie-intensieve processen met een enorme kooldioxide-voetafdruk. De voorgestelde technologie, die watersplitsing en stikstofplasma-activering combineert voor ammoniakproductie in een enkele volledig elektrische reactor, biedt een ecologisch schoon alternatief proces voor Haber-Bosch zonder kooldioxide-uitstoot bij gebruik van groene stroom.

1. Samenvatting

a. Uitgangspunten

De duurzame energie van de toekomst is elektriciteit. Voor Nederland zal dit in belangrijke mate komen van zonne-energie en windenergie. De uitdaging voor de chemische industrie is om over te schakelen van fossiel gebaseerde processen naar elektrisch aangedreven processen en daarbij rekening te houden met de fluctuaties in het aanbod. Voor de energieleveranciers betekent dit dat ze methoden moeten ontwikkelen om duurzame energie op te slaan. Voor langdurige (seizoens)opslag lijkt het opslaan van energie in moleculen de enige economisch haalbare optie.

Deze moleculen kunnen vervolgens worden gebruikt als nieuwe energiedragers maar ook als bouwstenen voor de chemische industrie. De huidige onderzoeksvraag is wat de meest effectieve manier is om elektrische energie om te zetten in hoogenergetische moleculen. Bij de overgang van lage-energiemoleculen (bijv. H_2O , N_2) naar hoogenergetische moleculen of waardevolle chemicaliën (bijv. NH_3 , H_2 , NO), richten we ons op het activeren van chemische bindingen (bijv. $N\equiv N$, $H-O$). Deze activering kan op verschillende manieren worden bereikt: elektrolytisch, via plasma's of thermisch katalytisch. Hoe dan ook, het is belangrijk om niet alleen energie over te dragen aan warmte, maar ook om de chemische bindingen die de reactie van hoogenergetische moleculen vergemakkelijken, daadwerkelijk aan te vallen. Alleen dan kunnen we de juiste voorwaarden creëren voor een energiezuinig en economisch effectief proces.

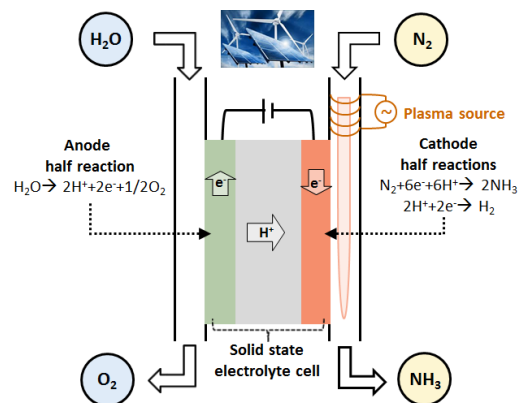
b. Doelstelling

Het belangrijkste doel van het project was om een alternatief volledig elektrisch stikstoffixatieproces te ontwikkelen op basis van integratie van plasma-stikstofactivering op een water electrolyser. Deze benadering beantwoordt de belangrijkste uitdaging van elektrochemische stikstoffixatie, de concurrerende reactie op ammoniaksynthese, d.w.z. de productie van waterstof. De plasma-stikstofactivering werd onderzocht als een knop om de selectiviteit af te stemmen.

Figuur 1 toont het schema van een dergelijk apparaat waarin water wordt gedissocieerd in zuurstof en protonen aan de ene kant van het apparaat. De protonen worden overgebracht door een protonen geleidend membraan aangedreven door een elektrische potentiaal naar de andere kant waar protonen, elektronen en geactiveerde stikstof reageren om ammoniak te produceren.

De belangrijkste doelstellingen van het project waren:

1. Ontwikkeling van een plasma-geïntegreerde water electrolyser
2. Bewijs van concept en schatting van de efficiëntie van de door plasma ondersteunde elektrochemische synthese van ammoniak
3. Gebruik van plasma-chemische looping als materiaal screening benadering voor de ontwikkeling van efficiënte katalysatoren voor ammoniak synthese
4. Perspectief van door plasma ondersteunde ammoniaksynthese



Figuur 1 Plasma-ondersteunde elektrochemische opstelling voor ammoniaksynthese uit water en stikstof.

afstand elektrochemische cel- en plasma-nagloeïng. Deze optimalisatie wordt beschreven in de gepubliceerde resultaten [11,12]. Vervolgstudies moeten geavanceerde plasma-karakterisatietechnieken (zoals gekoppelde optische emissiespectroscopie, Langmuir-sonde) omvatten als bron voor het leveren van input voor plasmamodellering. Inzicht in de plasmakarakteristieken kan helpen bij het ontwerpen van de electrolyser componenten op een zodanige manier dat plasma-geactiveerde stikstofsoorten efficiënt kunnen interageren met soorten gegenereerd door electrolyser (zuurstof of proton).

Evaluatie van als voorbereide elektrochemische cel voor stikstoffixatie

We hebben aangetoond dat plasma-geactiveerde stikstof kan worden gecombineerd met elektrochemisch gegenereerde oppervlakte-zuurstof / waterstofsoorten voor stikstoffixatie. Pt / YSZ / Pt en Ni-BCZY / BCZY / Pt zijn met succes gebruikt om de selectiviteit en energie-efficiëntie van het proces voor stikstofmonoxide en ammoniak te bepalen, uitgaande van water en stikstof [11,12].

Stikstoffixatie aan NO: In onze benadering wordt H₂O gereduceerd tot H₂ in de kathode van een SOEC, terwijl NO in de anode wordt geproduceerd door de reactie van O₂-soorten (getransporteerd via de elektrolyt) en plasma-geactiveerde stikstofsoorten (Figuur 2). Hoge faradische rendementen tot 93% werden bereikt voor NO-productie bij 650 °C en de NO-concentratie is >1000 keer hoger dan de evenwichtsconcentratie bij dezelfde temperatuur en druk. De hoogste snelheid van NO-productiesnelheid was 63 nmol NO / s zonder de vorming van andere bijproducten. Het energieverbruik in ons systeem is 1350 MJ / N-mol wat binnen het bereik van de gerapporteerde waarden (47 tot 2698 MJ / N-mol) ligt voor N₂-fixatie door H₂O. Het is de moeite waard om het tegenproduct van de elektrolyse reactie op te merken, d.w.z. waterstof is ook een commercieel levensvatbare verbinding naast een onderwerp van onderzoek voor de waterstofeconomie.

Stikstoffixatie aan NH₃: In onze benadering wordt H₂O geoxideerd tot O₂ in de anode van een SOEC, terwijl NH₃ in de kathode wordt geproduceerd door de reactie van H⁺-species (getransporteerd via de elektrolyt) en plasma-geactiveerde stikstofsoorten (Figuur 2). Hoge faradische rendementen tot 88% werden bereikt voor NH₃-productie bij 500 °C en het hoogste percentage was 26,8 nmol NH₃ / s. De prestatie die in onze benadering wordt waargenomen, is ~ 4 ordes van grootte hoger dan het thermodynamische evenwicht bij dezelfde temperatuur en druk. Om dit verschil te realiseren, zou een conventionele thermochemische reactor die op thermodynamisch evenwicht werkt, ~ 100 bar druk nodig hebben om dezelfde hoeveelheid NH₃ te produceren. Het energieverbruik in ons systeem voor plasma-ondersteunde elektrochemische benadering is 605 MJ / N-mol, wat binnen het bereik van de gerapporteerde waarden (95 tot 2698 MJ / N-mol) ligt voor N₂-fixatie door H₂O [12].

Overall

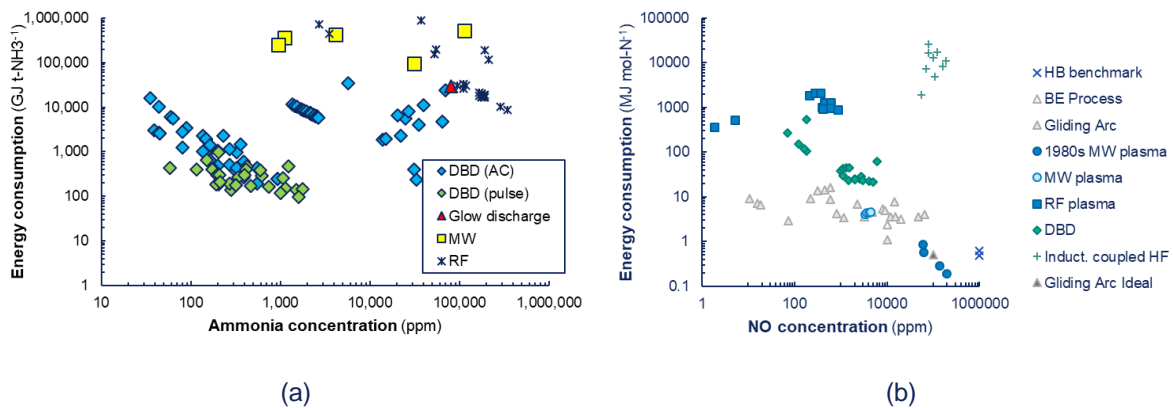
Plasma-ondersteunde elektrochemische stikstoffixatie voor stikstofmonoxide- en ammoniaksynthese uit N₂ en H₂O is bemoedigend, aangezien een recordhoge faradische efficiëntie en productiesnelheid is bereikt voor zowel NO als NH₃. Bovendien zal deze benadering zeer behulpzaam zijn bij het verbeteren van het begrip van plasma-katalytische mechanismen, vanwege de afwezigheid van bijproducten en de noodzaak van co-activering van O₂ / H₂ met N₂. Vanuit procesperspectief zijn er echter veel belangrijke parameters van het bedrijfsproces die moeten worden geëvalueerd, zoals temperatuur, stroomsnelheid, afstand tussen het SOEC en actief plasma, evenals elektrodematerialen en de architectuur ervan. Als resultaat van dit project is een reeks interessante resultaten gepresenteerd op verschillende nationale en internationale conferenties en gepubliceerd in tijdschriften met een hoge impactfactor.

Plasma-katalyse

We hebben vooruitgang geboekt in een fundamenteel begrip verwerven van processen die relevant zijn in plasma-katalytische processen vanuit het perspectief van heterogene katalyse [13-17]. NH₃-synthese uit H₂ en N₂ is een relatief 'simpele' reactie vanwege de afwezigheid van bijproducten. We kunnen onderscheid maken tussen plasma-chemische mechanismen en plasma-katalytische mechanismen, gebaseerd op de temperatuur, de gebruikte katalysator en de gekozen plasmacondities. Voor relatief lage plasmavermogens kan plasma-katalytische ammoniak verlopen via de katalytische dissociatie van plasma-geactiveerde moleculaire N₂ over Ru-katalysatoren, zoals beschreven in een gepubliceerd artikel [13]. Bij hogere plasmakrachten en boven andere metalen is het dominante mechanisme voor plasmakatalyse echter de hydrogenering van door plasma gegenereerde N-radicalen, zoals beschreven in een gepubliceerd artikel [17]. Bij lage temperaturen kan de katalysator dienen als wegvanger voor ammoniak gevormd in de plasmafase, waardoor mogelijke ontleding in de plasmafase wordt voorkomen.

Plasmareactoren

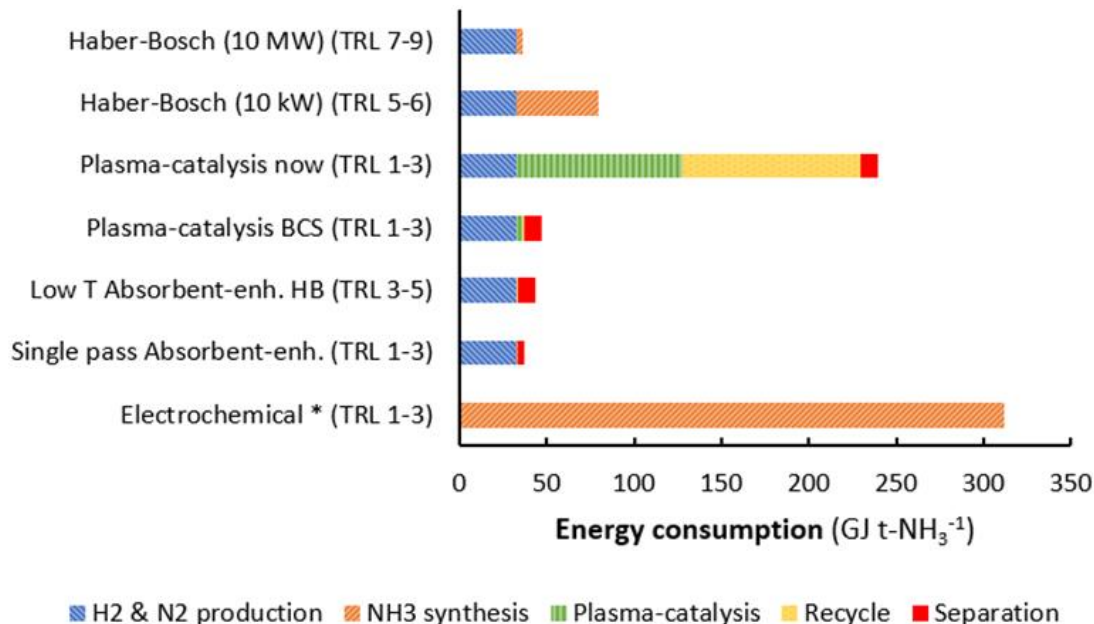
De keuze van de plasmareactor voor stikstoffixatiereacties is afhankelijk van de reactie. Voor NH_3 -synthese wordt het laagste gerapporteerde energieverbruik gerapporteerd voor dielectrische barrière-ontladingen, terwijl glijdende boogreactoren en microgolfreactoren het laagste energieverbruik laten zien voor NO_x -synthese (Figuur 3). Plasmatechnologie wordt concurrerend met het op elektrolyse gebaseerde Haber-Bosch-proces in combinatie met een Ostwald-proces tegen energiekosten van $0,7 \text{ MJ mol-N}^{-1}$ [14]. Het best gerapporteerde energieverbruik van plasma-ondersteunde NO_x -synthese is ongeveer $1,1 \text{ MJ mol-N}^{-1}$ bij een uitlaatconcentratie van ongeveer 10 mol.% NO_x voor glijdende boogreactoren, wat impliceert dat verbeteringen van de plasmareactor en mogelijke koppeling met een katalysator mogelijk zijn resulteren in een concurrerende technologie.



Figuur 3 Gerapporteerd energieverbruik voor (a) plasma-ondersteunde NH_3 -synthese [15] en voor (b) plasma-ondersteunde NO_x -synthese [14].

Procesevaluaties

Uit de procesevaluatie voor plasma-katalytische NH_3 -synthese volgt dat het gebruik van een plasma niet haalbaar is, aangezien de elektriciteitsvereiste voor plasmaproductie over het algemeen hoog is. Zelfs in het beste geval is het energieverbruik voor plasma-katalytische NH_3 -synthese hoger dan voor een absorberend Haber-Bosch-proces (Figuur 4).



Figuur 4 Vergelijking van het energieverbruik van kleinschalige technologieën voor NH_3 -synthese. Overgenomen uit [16].

Aan de andere kant heeft plasma-ondersteunde NO_x -synthese meer potentie om een haalbaar alternatief voor stikstoffixatie te worden, aangezien N_2 en O_2 direct kunnen reageren, in een endotherme reactie, in

plaats van NH_3 te synthetiseren als tussenproduct met daaropvolgende oxidatie. Beide reacties zijn exotherm, waardoor warmteverliezen en / of kapitaalkosten voor warmte-integratie ontstaan. Daarom kan een door plasma ondersteunde reactie leiden tot een aanzienlijke vermindering van de kapitaaluitgaven. Het energieverbruik voor NO_x -synthese is potentieel concurrerend met een op elektrolyse gebaseerd Haber-Bosch-proces in combinatie met het Ostwald-proces. De huidige technologie voor het op elektrolyse gebaseerde Haber-Bosch-proces in combinatie met het Ostwald-proces heeft een energieverbruik van $0,6 \text{ MJ mol-N}^{-1}$, terwijl plasma-ondersteunde NO_x -synthese een glijdende boogplasmareactor een potentieel heeft om te werken bij $0,5 \text{ MJ mol-N}^{-1}$. N^{-1} (huidige best gerapporteerde waarde is $1,1 \text{ MJ mol-N}^{-1}$, zie Rouwenhorst et al. 2021, nog te publiceren) [14]. Dit resulteert in een HNO_3 -kostprijs van $890 \text{ € t-HNO}_3^{-1}$ voor het op elektrolyse gebaseerde Haber-Bosch-proces in combinatie met het Ostwald-proces, terwijl HNO_3 $655 \text{ € t-HNO}_3^{-1}$ kost voor het plasma-ondersteunde NO_x -syntheseprocess (voor de geval van $0,5 \text{ MJ mol-N}^{-1}$, elektriciteitskost van 20 € MWh^{-1}). De huidige elektriciteitsprijs is momenteel echter te hoog om concurrerend te zijn met fossiele HNO_3 -synthese (marktwaarde $250\text{-}350 \text{ € t-HNO}_3^{-1}$).

Vanuit een procesevaluatieperspectief is het dus raadzaam om het onderzoek naar plasma-gestuurde chemie / katalyse te richten op directe NO_x -synthese, terwijl onderzoek naar ammoniaksynthese beter gericht is op sorptie-versterkte ammoniaksynthese (zie Figuur 4).

Overall

Plasma-gestuurde ammoniaksynthese uit N_2 en H_2 is een goede modelreactie gebleken om het begrip van plasma-chemische reacties en plasma-katalytische mechanismen te verbeteren, vanwege de afwezigheid van bijproducten en de overvloedige literatuur over thermisch-katalytische NH_3 -synthese. Vanuit procesperspectief is plasma-geassisteerde NO_x -synthese echter interessanter. Uit het werk van de afgelopen twee jaar is een aantal publicaties voortgekomen (de promovendus startte in september 2018), maar de promovendus zal na afronding van dit project verder werken aan zijn doctoraat.

b. Knelpunten

Het project is op verschillende technische en organisatorische problemen gestuit. Een organisatorisch probleem was dat het inhuurproces bij DIFFER en Universiteit Twente niet synchroon liep: DIFFER startte het project 8 maanden eerder dan bij Universiteit Twente. Bovendien was er drie maanden voor het einde van het project een chemisch incident bij DIFFER van de postdoc die aan het project werkte, wat resulteerde in een aanzienlijke vertraging van 7 maanden in het project. Desalniettemin konden tijdens de voortgangsbijeenkomsten van het consortium de technische, organisatorische en financiële aspecten tussen de partners worden besproken.

Lessons learned

- Plasma chemical looping approach van de Universiteit Twente voor stikstoffixatie bleek niet haalbaar vanwege de waterstofdesorptie van het katalysatoroppervlak onder de warmtebelasting van de plasmabron. Plasma-geassisteerde NO_x -synthese is een optie met meer potentieel voor commerciële activiteit dan plasma-geassisteerde NH_3 -synthese.
- Plasma-geassisteerde NO_x -synthese is een optie met meer potentieel voor commerciële activiteit dan plasma-geassisteerde NH_3 -synthese.

Tijdens het project was het soms moeilijk om een goede verbinding tot stand te brengen tussen onderzoeks- en industriële partners. Dit kan te wijten zijn aan het feit dat de waardeketen onvolledig was, d.w.z. de industriële partners vertegenwoordigen de eindgebruikers van de technologie, terwijl DIFFER en de Universiteit Twente opereerden aan het (fundamentele) onderzoekskant van het spectrum. Een technologieleverancier als partner en / of een werkpakket dat zich richt op een conceptueel ontwerp voor een proefinstallatie, had kunnen bijdragen aan een beter wederzijds begrip. Ten slotte kunnen de kortere dan gebruikelijke projectduur en de relatief lage TRL van de technologie factoren zijn geweest die de interactie tussen de verschillende partners hebben beperkt.

c. Perspectief voor toepassing en eventuele spin-off

Zoals reeds vermeld, is plasma-elektrochemische synthese van stikstofmonoxide en ammoniak uit water en stikstof een innovatieve benadering. De voorlopige resultaten zijn bemoedigend. De productiesnelheid van NO / NH_3 en het respectieve energieverbruik in ons systeem zijn echter commercieel niet haalbaar. Dus zowel de productiesnelheid als het energieverbruik moeten worden verbeterd. Een verdere optimalisatie van de reactor is nodig om het energieverbruik en de NH_3 -productie te optimaliseren (Figuur 4).

Strategieën om de snelheid en het energieverbruik van NO / NH₃-synthese voor plasma-ondersteunde elektrochemische benadering te optimaliseren, zijn (i) een gedetailleerde karakterisering van de plasmaflux en soorten en hun verdeling met betrekking tot dat men een geoptimaliseerde interactie kan hebben tussen geactiveerde soorten en elektrokatalysator, en (iii) voor plasma-ondersteunde katalytische NH₃-synthese in ons systeem: ontwerp de geschikte katalysator en zijn positie volgens de plasmafluxverdeling zodat men een geoptimaliseerde interactie kan hebben tussen geactiveerde soorten en katalysatoren.

Uit de procesevaluatie voor plasma-katalytische NH₃-synthese volgt dat belangrijke stappen van verbeteringen moeten worden gerealiseerd om een haalbare plasma-aangedreven route te bereiken. Zelfs als dit wordt bereikt, wordt niet verwacht dat plasma-gestuurde ammoniaksynthese op industriële schaal haalbaar is. In plaats daarvan is verder onderzoek naar kleinschalige ammoniaksynthese beter gericht op ammoniakscheiding onder milde omstandigheden met bijvoorbeeld vaste sorbents. Dit maakt een drukverlaging mogelijk van meer dan 100 bar tot ongeveer 10 bar (bijv. Drukken vergelijkbaar met die tijdens H₂- en N₂-productie).

Plasma-ondersteunde NO_x-synthese vertoont een beter potentieel, vanwege het potentieel lagere energieverbruik en de lagere kapitaaluitgaven in vergelijking met het Haber-Bosch-proces + Ostwald-proces. Daarom moet toekomstig onderzoek zich richten op het verhogen van de productiesnelheid en het verlagen van het energieverbruik voor plasma-ondersteunde NO_x-synthese.

Strategieën om dit te doen zijn (i) een gedetailleerde karakterisering van plasmaflux en soorten en hun distributie met betrekking tot, (ii) een beter begrip van plasma-geassisteerde NO_x-synthese door een gecombineerde modellering en experimentele benadering in verschillende plasmareactoren, (iii) het optimaliseren van het reactorontwerp om een efficiënte interactie tussen geactiveerde soorten en katalysatoren mogelijk te maken (d.w.z. het vermijden van geactiveerde soorten door de katalysator te passeren en snel te blussen) en (iv) ontwikkeling van efficiënte katalysatoren voor het laten reageren van geëxciteerde N-soorten met bij voorkeur zuurstof in de grondtoestand.

3. Bijdrage aan de doelstellingen van de regeling

Het Plasma-project valt onder het door Topsector Energie in 2015 opgezette innovatiethema Energiebesparing in de industrie. Specifiek draagt het Plasma Conversions project bij aan de programmalijn: *Intensiveren van processen en optimaliseren van warmte- en stofoverdracht*.

Het doel van deze programmalijn is de verkenning, ontwikkeling en demonstratie van innovatieve technologieën en methoden die leiden tot energiebesparing en efficiëntere benutting van grond- en hulpstoffen. Binnen het Plasma Conversions project stond centraal wat de meest effectieve manier is om elektrische energie om te zetten in hoogenergetische moleculen en is onderzocht hoe er op een energie-efficiëntere manier ammoniak en NO_x kan worden gemaakt, door N₂ via plasma te activeren en te koppelen aan H₂ afkomstig van electrolyse. Dit op een intensievere manier middels een plasma-geïntegreerde water electrolyser.

4. Publieke communicatie / disseminatie

De communicatie van de resultaten van het project is gericht op meerdere groepen belanghebbenden:

- Experts die actief betrokken zijn bij innovatie en toepassing van plasma-ondersteunde elektrokatalyse
- (Bredere) procestechnologie gemeenschap

De experts zijn bereikt via meerdere communicatiekanalen en middelen:

- Verspreiding via projectpagina's enz. Op websites van ISPT en deelnemende partners;
 - de Plasma Conversions-projectpagina op de ISPT-webpagina (<https://ispt.eu/projects/plasma-conversions/>)
- Nieuwsberichten gepubliceerd op websites en in tijdschriften:
 - <https://www.differ.nl/news/Tackling-two-sustainable-key-processes-at-once>
 - <https://www.differ.nl/news/all-electric-ammonia-production-ACS-Energy-Letters>
 - <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.1c00140>
- Conferenties, zowel wetenschappelijk als niet-wetenschappelijk;

- ACS voorjaarsbijeenkomst 2019, Orlando, Florida, VS, 31 maart tot 4 april 2019, mondeling uitgenodigd
- AIChE Jaarvergadering 2019, Orlando, Florida, VS, november 2019, mondeling.
- Workshop: Plasmakatalyse voor hernieuwbare brandstoffen en chemicaliën, Eindhoven, Nederland, 15 november 2019, mondeling
- KIT Plasma meeting 2020, september 2020, mondeling uitgenodigd.
- Interne workshop ITED-afdeling op IPP 2021, april 2021, mondeling uitgenodigd.
- 239e ECS-bijeenkomst 2021, 30 mei tot 26 juni 2021, mondeling uitgenodigd.
- Publicatie in wetenschappelijke tijdschriften
 - Patel, H.; Sharma, R. K.; Kyriakou, V.; Pandiyan, A.; Welzel, S.; van de Sanden, M. C.M.; Tsampas, M. N. ACS Energy Letters 2019, 4 (9), 2091-2095.
 - Sharma, R. K.; Patel, H.; Mushtaq, U.; Kyriakou, V.; Zafeiropoulos, G.; Peeters, F.; Welzel, S.; van de Sanden, M. C.M.; Tsampas, M. N. ACS Energy Letters, 2021, 6, 313-319.
 - Rouwenhorst, K. H. R.; Kim, H.-H. Kim; Lefferts, L. Vibrationally Excited Activation of N₂ in Plasma-Enhanced Catalytic Ammonia Synthesis: A Kinetic Analysis. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 17515–17522.
 - Rouwenhorst, K., Engelman, Y., van 't Veer, K., Postma, R., Bogaerts, A.; Lefferts, L. Plasma-driven catalysis: green ammonia synthesis with intermittent electricity. Green Chemistry 2020, 22, 6258-6287.
 - Rouwenhorst, K.H.; Lefferts, L. Feasibility study of plasma-catalytic ammonia synthesis for energy storage applications. Catalysts, 2020, 10(9), 999-1008.
 - Rouwenhorst, K. H. R., Burbach, H. G. B., Núñez Paulí, J., Vogel, D. W., Geerdink, B., & Lefferts, L. Plasma-Catalytic Ammonia Synthesis beyond Thermal Equilibrium on Ru-based Catalysts in Non-thermal Plasma. Catal. Sci. Technol., 2021.
 - Rouwenhorst, K. H. R., Jardali, F., Bogaerts, A., & Lefferts, L. Plasma-based NO_x synthesis: From the Birkeland-Eyde process towards energy-efficient and cost-effective plasma technology. Energy Environ. Sci. 2021, Under revision.
 - Rouwenhorst, K. H. R., Lefferts, L., On the mechanism for the plasma-activated N₂ on Ru surfaces, J. Phys. D: Appl. Phys, 2021, Under revision.
- PhD proefschrift
 - “Nitrogen fixation with renewable electricity: plasma-catalysis as an alternative for small-scale ammonia synthesis and NO_x synthesis?” door Kevin H. R. Rouwenhorst komt naar verwachting eind 2021.

5. Acknowledgement

De auteurs willen de leden van het ISPT “Plasma Conversions” -project bedanken voor hun financiële bijdrage. Dit project bestaat uit de volgende organisaties: Yara, Vopak, OCI Nitrogen, Nouryon, DIFFER, Universiteit Twente en het Institute for Sustainable Process Technology (ISPT). Dit project ontving financiering van TKI ISPT met de aanvullende subsidie 'TKI-Toeslag' voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat.

6. Referenties

- [1] Giddey, S.P.; Badwal, S.P.; Kulkarni, A.S. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials, Int. J. Hydrogen Energ. 38 (2013) 14576–14594.
- [2] Kyriakou, V.; Garagounis, I.; Vasileiou, E.; Vourros, A.; Stoukides, M. Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia, Catalysis Today, 286 (2017) 2-13.
- [3] Lan, R.; Irvine, J.T.; Tao, S. Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure, Scientific Reports, 3 (2013) 1145–1151.
- [4] Xu, G.; Liu, R.; Wang, J. Electrochemical synthesis of ammonia using a cell with a Nafion membrane and SmFe_{0.7}Cu_{0.3-x}Ni_xO₃ (x=0–0.3) cathode at atmospheric pressure and lower temperature, Sci. China Ser. B 52 (2009) 1171–1175.
- [5] Wang, B.H.; De Wang, J.; Liu, R.; Xie, Y.H.; Li, Z.J. Doped Ceria Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ Composite Electrolyte: Proton Conductivity at Intermediate Temperature and Application in Atmospheric Pressure Ammonia Synthesis. Chin. J. Inorg. Chem. 21 (2005) 1551-1555.
- [6] Bogaerts, A.; Neyts, E. C. Plasma Technology: An Emerging Technology for Energy Storage. ACS Energy Lett. 2018, 3, 1013–1027.

- [7] Shah, J.; Wang, W.; Bogaerts, A.; Carreon, M. L. Ammonia synthesis by radio frequency plasma catalysis: revealing the underlying mechanisms. *ACS Applied Energy Materials* 2018, 1 (9), 4824–4839.
- [8] Patil, B.S.; Wang, Q.; Hessel, V.; Lang, J. Plasma N₂-fixation: 1900–2014, *Catalysis Today*, 256, Part 1 (2015) 49-66.
- [9] Fridman, Cambridge University Press, New York, 2008.
- [10] Guerra, V.; Sá, P.A.; Loureiro, J., V. Electron and metastable kinetics in the nitrogen afterglow, *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 (2003) S8–S15.
- [11] Patel, H.; Sharma, R. K.; Kyriakou, V.; Pandiyan, A.; Welzel, S.; van de Sanden, M. C.M.; Tsampas, M. N. *ACS Energy Letters* 2019, 4 (9), 2091-2095.
- [12] Sharma, R. K.; Patel, H.; Mushtaq, U.; Kyriakou, V.; Zafeiropoulos, G.; Peeters, F.; Welzel, S.; van de Sanden, M. C.M.; Tsampas, M. N. *ACS Energy Letters*, 2021, 6 313-319.
- [13] Rouwenhorst, K. H. R.; Kim, H.-H. Kim; Lefferts, L. Vibrationally Excited Activation of N₂ in Plasma-Enhanced Catalytic Ammonia Synthesis: A Kinetic Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 17515–17522.
- [14] Rouwenhorst, K. H. R., Jardali, F., Bogaerts, A., & Lefferts, L. Plasma-based NO_x synthesis: From the Birkeland-Eyde process towards energy-efficient and cost-effective plasma technology. *Energy Environ. Sci.* 2021, Under revision.
- [15] Rouwenhorst, K., Engelman, Y., van 't Veer, K., Postma, R., Bogaerts, A.; Lefferts, L. Plasma-driven catalysis: green ammonia synthesis with intermittent electricity. *Green Chemistry* 2020, 22, 6258-6287.
- [16] Rouwenhorst, K.H.; Lefferts, L. Feasibility study of plasma-catalytic ammonia synthesis for energy storage applications. *Catalysts*, 2020, 10(9), 999-1008.
- [17] Rouwenhorst, K. H. R., Burbach, H. G. B., Núñez Paulí, J., Vogel, D. W., Geerdink, B., & Lefferts, L. Plasma-Catalytic Ammonia Synthesis beyond Thermal Equilibrium on Ru-based Catalysts in Non-thermal Plasma. *Catal. Sci. Technol.*, 2021.