

Ammoniak som grønt brændstof



I de foregående kapitler har der blandt andet været fokus på at gemme vedvarende energi som ethanol og hydrogen. Bogens sidste kapitel handler om at gemme energien som

ammoniak. Det er et mindre velkendt molekyle i forbindelse med energilagring. Ligesom ethanol og hydrogen frigiver ammoniak masser af energi ved forbrænding og er derfor et godt brændstof. Forskerne i CASE forsøger at udvikle metoder til at fremstille ammoniak ved hjælp af vedvarende energi og nye katalysatorer. På den måde får vi endnu en mulighed for at lagre vedvarende energi på kemisk form.

Kapitlets første emne er den nuværende, og meget energikrævende, industrielle metode til fremstilling af ammoniak. I dette afsnit får eleverne desuden en forståelse for, hvorfor ammoniakindustrien er så stor, hvilket skyldes behovet for kunstgødning. Derefter beskrives en række fordele

og ulemper ved brugen af gødning. Endelig sættes der fokus på at lagre vedvarende energi som ammoniak. Ved først at gennemgå de krævende processer bag fremstillingen af ammoniak bliver eleverne klædt på til at forstå, hvorfor det er så udfordrende for forskerne at gemme vedvarende energi som ammoniak.

For at få det fulde udbytte af kapitlet vil det være en fordel, hvis eleverne har et vist kendskab til brændselsceller og elektrolyse, og kapitlet fungerer derfor særlig godt i forlængelse af kapitel 3, som behandler disse emner. Endvidere kræver gennemgangen af nitrogenkredsløbet, at eleverne kender til ioner.

Følgende emner behandles:

- ☛ Den kemiske forbindelse ammoniak og dens forbrænding
- ☛ Historisk produktion af kunstgødning, herunder Haber-Bosch-processen og dens betydning for verdens fødevarerproduktion
- ☛ Nitrogen som essentielt næringsstof
- ☛ Hovedtræk af nitrogens kredsløb og menneskets indflydelse på kredsløbet gennem brug af gødning
- ☛ Forskernes interesse i naturens nitrogenfiksering
- ☛ Fremstilling af ammoniak ved hjælp af vedvarende energi og katalysatorer
- ☛ Opbevaring af ammoniak

Gode råd og mere viden

En lille forbindelse med store muligheder

Som introduktion til den kemiske forbindelse ammoniak kan undervisningen indledes med nogle hverdagseksempler, der sætter lugt og smag på ammoniak. Start eksempelvis med at forklare, at ammoniak har en stikkende, ubehagelig lugt. Eleverne kender den måske fra tredobbelt salmiakspiritus. Spørg eventuelt også, om nogen ved, hvordan en nyligt gødet mark lugter. Ammoniak kan lugtes, når det fordamper fra gylle spredt ud som gødning. Fortæl så eleverne, at det samme molekyle bruges til at fremstille salmiaksmag i lakrids. Salmiak har det kemiske navn ammoniumchlorid (NH_4Cl) og fremstilles fra ammoniak og saltsyre:



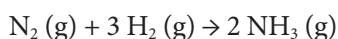
Fortsæt undervisningen med at fortælle, at ammoniak også kan bruges som brændstof. Dette er en god anledning til at forklare, at en forbrænding altid sker ved brug af oxygen. Eleverne vil muligvis tænke, at en forbrænding har noget med CO_2 -udledning at gøre. Forbrænding af ammoniak er derfor samtidig et godt eksempel på, at dette ikke altid er sandt. Hvis brændstoffet er carbonfrit, dannes der ingen CO_2 . Det samme gælder, hvis man først spaltes ammoniak og derefter forbrænder hydrogen, der danner vand som det eneste spildprodukt. Se afsnittet 'Hydrogen som brændstof' i kapitel 3 for mere information om hydrogen og brændselsceller.

Mad til dobbelt så mange

Indførelsen af kunstgødning siden starten af 1900-tallet har haft en enorm betydning for landbrugsproduktionen. I dag bruges kunstgødning ifølge FN's landbrugsorganisation FAO til at producere næsten halvdelen af den mad, der dyrkes på Jorden i dag. Kunstgødning spiller dog langt fra den samme rolle overalt i verden. I Danmark bruger vi for eksempel over 200 kg kunstgødning om året per person, mens gennemsnittet for hele verdens befolkning er omkring 22 kg. Det er primært for at dyrke foder til grise og køer, at vi i Danmark bruger så meget gødning. Vi er det suverænt mest kødspisende folkefærd i verden og indtager langt mere protein, end vi behøver. Derimod er lande som Kina, Egypten og Indonesien dybt afhængige af kunstgødning bare for at kunne dyrke nok basale fødevarer som ris og korn.

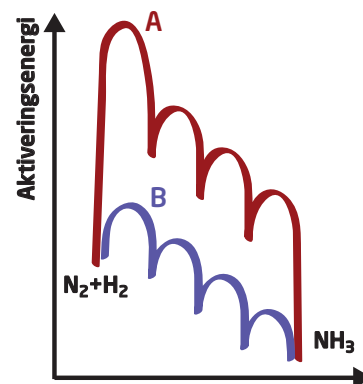
Katte sætter skub i reaktionerne

Ammoniak produceres af nitrogen (N_2) fra luften og af hydrogen (H_2) fremstillet fra naturgas. Kun i lande med billig elektricitet bliver hydrogen fremstillet i større mængder ved elektrolyse af vand. Processen til at fremstille ammoniak er kendt som Haber-Bosch-processen, opkaldt efter dens tyske opfindere Fritz Haber (1868-1934) og Carl Bosch (1874-1940):



Fremstillingen af ammoniak kræver høje temperaturer (400-550 °C)

og tryk (100-150 atm) for at forløbe effektivt. De høje temperaturer er nødvendige for at få nitrogen og hydrogen til at reagere hurtigt nok. Reaktionen sker i en række trin, som alle har reaktionsbarrierer, der skal overvindes. Den højeste reaktionsbarriere findes i den første del af reaktionen, hvor den stærke tripelbinding i nitrogenmolekylet skal brydes. Katalysatoren hjælper reaktionen i gang ved at sænke barriererne. Katalysatoren er dog ikke god nok til, at reaktionen forløber effektivt ved lav temperatur. Ulempen ved at øge temperaturen er imidlertid, at ligevægten for reaktionen forskydes mod venstre, det vil sige, der dannes mindre ammoniak. Derfor skal processen også foregå under højt tryk. Når trykket øges, forskydes ligevægten for reaktionen mod højre (dannelsen af NH_3), da der er færre gasmolekyler på den side af reaktionen.



Ammoniaksyntesen har en række reaktionsbarrierer. A: Aktiveringsenergi for at overkomme reaktionsbarriererne uden katalysator. B: Aktiveringsenergi med katalysator.

Alt i alt står ammoniakfremstillingen for over 1 % af verdens energifor-

brug, når der tages højde for forbruget af methan og de energikrævende processer, der skal til for at danne både hydrogen og ammoniak. Det er endda, selvom det er lykkedes at halvere energiforbruget gennem de seneste 50 år. I dag er effektiviteten af Haber-Bosch-processen meget tæt på den teoretisk øvre grænse, og ingeniørerne forventer ikke at kunne reducere energiforbruget yderligere.

Fabrikker, der kører på sol og vind

Den skæve fordeling af kunstgødning mellem udviklingslande og industrialiserede lande skyldes blandt andet de høje omkostninger forbundet ved at anlægge og drive ammoniakfabrikker. På grund af de høje temperaturer og tryk kan det ikke betale sig at bygge små anlæg. I stedet samles produktionen på enorme fabrikker, der koster omkring en milliard dollars at bygge. Det gør det svært for fattige lande selv at producere kunstgødningen. I stedet må de importere dyr gødning.

Forskningen i CASE stiler mod at udvikle en metode til at omdanne vedvarende energi til kemisk energi i ammoniak ved lavere temperaturer og tryk (læs mere i afsnittet 'Ammoniak som grønt brændstof'). Målet er at kunne gemme vedvarende energi, men forskningen kan som sidegevinst også betyde billigere anlæg til produktion af kunstgødning. Det er nemlig essentielt for omdannelsen af vind- eller solenergi til kemisk energi, at produktionen foregår på mindre anlæg, der hurtigt kan tilpasse sig den konstant varierende mængde af sol og vind.

Det livsnødvendige nitrogen Nitrogens kredsløb

Den største udfordring for eleverne i disse to afsnit er nok at forstå, at planterne kun har begrænsede mængder nitrogen til rådighed, selvom 78 % af vores atmosfære består af nitrogen. Faktisk befinder hele 99 % af verdens nitrogen sig i luften, mens kun 1 % er bundet til andre grundstoffer som carbon, hydrogen og oxygen. Det kan være en hjælp for eleverne at genopfriske, at nitrogen (N_2) er bundet i en stærk tripelbinding. Ved at reflektere over hvor meget energi det kræver at bryde tripelbindingen i Haber-Bosch-processen, kan eleverne lettere forholde sig til, hvorfor mennesker og planter ikke selv kan udnytte nitrogen.

Nitrogen indgår i alle levende organismer i form af livsvigtige molekyler som proteiner og DNA. Nitrogen udskilles gennem urinen som urinstof, der er et produkt af nedbrydningen af aminosyrer i leveren. Jordbakterier nedbryder urinstof og andet dødt organisk materiale til ammoniak, som bliver omdannet til ammonium (NH_4^+). Processen kaldes ammonifikation. Herfra omdanner andre jordbakterier ammonium til nitrit (NO_2^-) og derefter til nitrat (NO_3^-). Den samlede reaktion fra ammonium til nitrat kaldes nitrifikation. For enkelthedsens skyld er de to delprocesser slået sammen i elevbogens afsnit. Ligeledes er nitrogens kredsløb gennem hav og vand udeladt, men den minder om cyklussen i jorden. De specifikke organismer er forskellige, men processerne er stort set de samme.

Nitrogenfiksering er en af naturens forunderlige mekanismer, som CASE-forskerne stræber efter at efterligne. Her bliver frit nitrogen reduceret til ammoniak under almindelige, atmosfæriske forhold af bakterieenzymet nitrogenase. Da enzymet kræver oxygenfrie betingelser, er bakterierne ofte anaerobe. Af samme årsag udvikler nogle planter rodknolde for at skabe ideelle, næsten oxygenfrie vækstforhold for de nitrogenfikserende bakterier.

Ud over nitrogenfiksering bliver atmosfærisk nitrogen ført ned i jorden ved tordenvejr. Lyn spalter frie nitrogen- og oxygenmolekyler til atomer, der efterfølgende danner nitrogenoxider (NO_x). Disse føres med regnvand ned i jorden som salpetersyre (HNO_3), hvor de reagerer med jordens mineraler og danner nitrat. Lynnedslag er et godt, pædagogisk eksempel på, hvor stærke kræfter naturen bruger til at bryde bindingen i nitrogenmolekylet. Et lyn udvikler ca. 2.500 kWh, hvilket svarer til den mængde energi, som en gennemsnitlig dansk familie bruger på et halvt år.

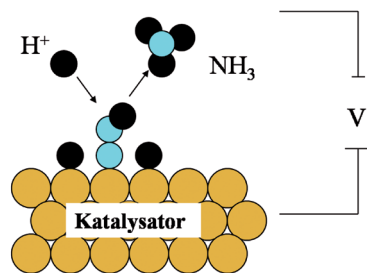
Når miljøet får nok af gødning

Gødning er tilførsel af næringsstoffer, særligt nitrogen, som ofte er den begrænsende faktor for planternes vækst. Men næringsstoffer kan sprede sig til grundvand og følsomme naturområder via udvaskning i jorden, udledning til vandmiljøet og fordampning til luften. Der er især de negativt ladede ioner som nitrat (NO_3^-) og sulfat (SO_4^{2-}), der udvaskes, fordi de ikke kan binde sig til jordens partikler, der også er negativt ladede.

Gødning skaber ikke kun problemer i forbindelse med udvaskning, men også via fordampning. Nitrogen fordamper til atmosfæren i form af ammoniak. Fordampningen sker især fra gylle i gødningslagre eller ved udbringning af gødningen. I Danmark fordamper der omkring 70.000 ton ammoniak hvert år. Dampene afsættes på jorden igen både i Danmark og i nabolandene og belaster miljøet med forøgede næringsstoffer. Der er dog eksempler på nytænkning inden for landbruget som fremhævet i elevbogen med historien om Pig-City. Læs om projektet på www.pig-city.dk og om andre nytænkende landbrugsprojekter på www.fremtidsgaarde.dk.

Ammoniak som grønt brændstof

Muligheden for at bruge ammoniak som miljøvenligt brændstof og kemisk energilager er i dag begrænset af fremstillingsmetoden. Da ammoniakfabrikkerne kræver høje temperaturer og tryk, er de afhængige af en stabil og konstant energiforsyning i form af fossile brændstoffer. Et skift til vedvarende energikilder kræver fabrikker, der kan slukkes og tændes, når energien er til rådighed. Derfor skal der udvikles en mindre krævede fremstillingsmetode med nye katalysatorer. Katalysatorer til ammoniakfremstilling er i dag udviklet til at binde hydrogen på gasform, men ved brug af en elektrisk energikilde (solceller eller vindmøller) får katalysatorerne i stedet tilført hydrogenioner og elektroner. Denne elektrokemiske virkningsmekanisme minder om naturens egen nitrogenfiksering ved hjælp af nitrogenaser. De udfører en reaktion, hvor nitrogenmolekylet



Associativ reaktion hvor hydrogenatomer (sort) trinvis binder sig til nitrogen.

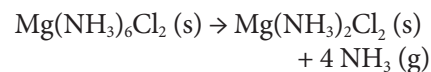
gradvist reduceres, hvilket svækker den stærke tripelbinding i nitrogen. Det kaldes en associativ reaktion. Haber-Bosch-processen er derimod en såkaldt dissociativ reaktion, hvor tripelbindingen brydes, før hydrogenatomerne binder sig til de frie nitrogenatomer.

I jagten på katalysatorer til den elektrokemiske reaktion har CASE-forskerne undersøgt flere rene metaller. De har dog den ulempe, at de udvikler frit hydrogen i stedet for at reducere nitrogen til ammoniak. Derfor har forskernes fokus rettet sig mod forbindelser af nitrogen og metal, såkaldte metalnitrider, der muligvis kan nedsætte reaktionsbarrieren for ammoniakudviklingen.

Ammoniak på pilleform

Som fremhævet i dette afsnit i elevbogen bliver der også forsket i at indfange og opbevare ammoniak for eksempel i saltet magnesiumchlorid. For at indfange ammoniak kan saltet placeres i et lag over katalysatoren. Det har samtidig den fordel, at saltet driver den katalytiske reaktion mod øget ammoniakdannelse, fordi det binder ammoniak og skubber ligevægten mod højre. Desværre binder saltet faktisk ammoniak lidt for effek-

tivt. De fire første ud af de i alt seks molekyler ammoniak, hvert MgCl_2 binder, frigives igen ved opvarmning til ca. 130 °C:



Men det femte og sjette molekyle kræver henholdsvis 100 og 200 °C yderligere for at blive frigivet. Det nedsætter voldsomt det overordnede udbytte ved at bruge magnesiumchlorid som energilager. Sammen med udviklingen af nye elektrokemiske katalysatorer er dette en af de store udfordringer, forskerne forsøger at løse. Læs mere på www.case.dtu.dk.

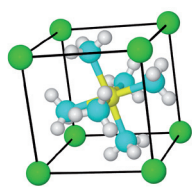
Endelig kan ammoniak bruges til at rense udstødningsgasser fra dieselmotorer for nitrogenoxider (NO_x). Dette gøres ved at føre udstødningen hen over en katalysator. Det danske firma Amminex, der udvikler systemer til at dosere ammoniakken til udstødningsgassen, anvender ligeledes salte til at opbevare ammoniak. Læs mere på www.amminex.net.

Nitrogenoxider og svovldioxid fra især biler og kraftværker er et miljømæssigt problem, da forbindelserne reagerer med vand i atmosfæren og danner syreregn. Regnen skader blandt andet bygninger, træer og fiskebestande. Syreregn er karakteriseret som regnvand med pH under 4,5, og i Nordeuropa er der målt syreregn med en pH-værdi helt ned til 2,4. Det er lige så surt som saften i en citron. Takket være rensning af røgen fra kraftvarmeværker og katalysatorer i bilerne er udledningen af de problematiske forbindelser væsentligt ned-

sat. Siden 1980 er udslippet af svovldioxid i Danmark reduceret med 93 %, mens udslippet af nitrogenoxider er reduceret med 32 %.

Klasseopgaven

Opgaven består af målinger og beregninger af ammoniakmolekylers rumfang og efterligner en teoretikers arbejde med modeller og computerberegninger. Eleverne kommer frem til, at ammoniakmolekyler bundet i magnesiumchlorid optager et langt større rumfang end forventet, fordi alle molekylerne i en enhed binder sig til samme magnesiumatom. Af samme årsag udvider magnesium-



Magnesiumchlorid.

Her ses en enhed af saltet, som består af chlor (grøn) og magnesium (gul) med seks bundne ammoniakmolekyler (turkis og hvid).

chlorid sig, når det binder ammoniak. Egentlig er det kun hver anden enhed i saltet, der binder ammoniak, men det er ikke nødvendigt at tage højde for dette i opgaven.

Gennemfør for eksempel opgaven ved at give elevgrupperne 10-15 minutter til deres målinger og beregninger for oplysning 1. Saml derefter resultaterne på tavlen, og begynd næste runde med oplysning 2. Afslut eventuelt opgaven med at spørge eleverne, hvad de tror, der sker med saltgitteret, når ammoniakken bliver frigivet igen. Det logiske svar er, at gitteret trækker sig sammen, og det er også sandt, men samtidig opstår der sprækker og revner i saltkrystalen. Derfor fylder det tomme (brugte) salt lige så meget som det fyldte, selvom det naturligvis vejer mindre.

Målinger og beregninger kan se ud på følgende måde:

1.A: På side 101 i elevbogen kan eleverne læse, at en enhed MgCl_2 kan binde seks molekyler ammoniak.

1.B: Seks ammoniakmolekyler tæt pakket i et 500 ml bægerglas fylder ca. 380 ml.

2.A: Har I ikke nitrogenkugler med fire huller, kan I benytte carbonkugler i stedet. Vinklen mellem atomerne vil dog være lidt forkert.

2.B: Når eleverne holder molekylerne som anvist, kan de ikke længere være i et 500 ml bægerglas.

2.C: En måling med lineal giver et rumfang på $2.000\text{--}3.000\text{ cm}^3$ (for eksempel $13\text{ cm} \cdot 13\text{ cm} \cdot 15\text{ cm}$).

3.A: Rumfanget af $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ på 330 Å^3 svarer til 5.280 cm^3 i elevernes målestoksforhold ($330\text{ Å}^3 \cdot 16\text{ cm}^3/\text{Å}^3$).

4.A: Rumfanget af MgCl_2 på 68 Å^3 svarer til 1.088 cm^3 i elevernes målestoksforhold ($68\text{ Å}^3 \cdot 16\text{ cm}^3/\text{Å}^3$).

4.B: Saltstrukturen udvider sig altså, når magnesiumatomet binder ammoniak.

Svar på opgaver

? Kik på en flaske blomstergødning derhjemme, og undersøg, hvad N, P og K står for. Hvor mange procent er der af hvert næringsstof i gødningen? Sammenlign jeres resultater i klassen.

Svar: NPK-gødning indeholder de tre hovednæringsstoffer nitrogen (N), phosphor (P) og kalium (K). Blandingsforholdene varierer fra produkt til produkt, men hvis I samler klassens resultater på tavlen, vil I se, at der ofte er mest nitrogen og kalium i blandingerne og mindst phosphor. Nitrogen bruges blandt andet til at danne aminosyrer, DNA og det

grønne farvestof klorofyl. Mangel på nitrogen medfører derfor gule blade. Phosphor bruges også i DNA og til at danne de energibærende forbindelser ATP og ADP. Kalium har blandt andet en afgørende betydning for spalteåbningerne i bladene, det vil sige de åbninger, hvorigennem planten optager CO_2 , udskiller oxygen og regulerer vandfordampning.

? Afstem reaktionen for fotosyntesen. Hvilken energiform udnytter planterne i fotosyntesen?

Svar: Den afstemte reaktion er: $6\text{ CO}_2 + 6\text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{ O}_2$.

I fotosyntesen udnytter planterne solenergi, som de omdanner til kemisk energi i sukkerstoffet glucose. Opgaven kan udvides til også at opskrive og gennemgå formelen for respiration.

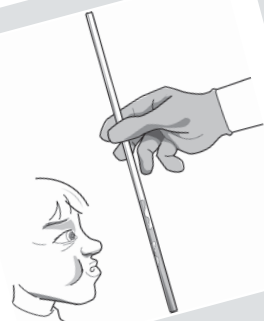
? Beskriv med dine egne ord, hvordan en katalysator virker.

Svar: Nøglesætninger kan være: Får en kemisk reaktion til at forløbe hurtigere, får en kemisk reaktion til at bruge mindre energi, forbruges ikke selv i reaktionen eller binder molekyler til sin overflade.

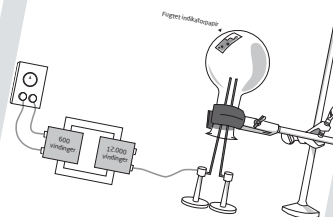
Eksperimenter

Følgende eksperimenter er udarbejdet til at supplere kapitlets emner.

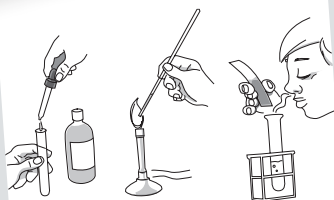
I eksperimentsamlingen findes både en vejledning til eleverne og til lærerne.



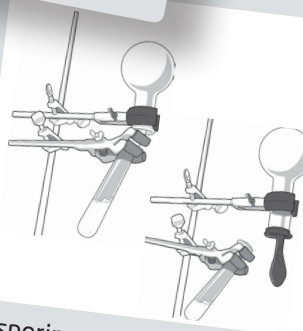
Eksperiment 5.1:
Test din ånde



Eksperiment 5.2:
Kunstige lyn spalter nitrogen



Eksperiment 5.3:
Kemisk analyse



Eksperiment 5.4:
Ammoniak i piller