

News & Highlights

## 绿色低碳合成氨技术前景光明

Mitch Leslie

Senior Technology Writer

澳大利亚莫纳什大学克莱顿校区的化学系教授 Douglas MacFarlane 及其同事们设计出了一个 10 cm × 10 cm 的不锈钢盒子，这个盒子乍一看并没有什么特别之处（图1）。四根细塑料管插在盒子的接口上，两侧有电线连接。但就是这么一个不起眼的装置，让 MacFarlane 和他的团队在 2022 年实现了一项化学创举，或许有一天这个盒子能帮助清理最脏的工业流程之一。盒子内装有一种特殊的化学混合物，包括一种名称为酰亚胺的电解质。当研究人员泵入氮气和氢气（提供氢气）并接通电流时，该装置可在室温下以 99% 的效率生产氨气，这一突破打破了所有电化学反应的纪录 [1–2]。

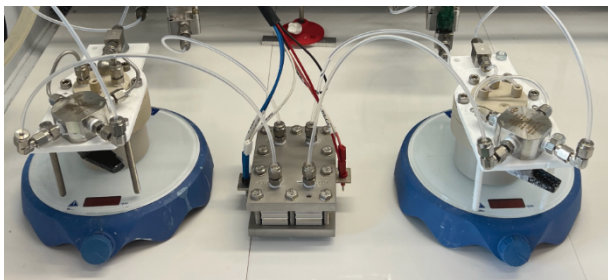


图 1. 澳大利亚莫纳什大学的研究人员利用这种小型反应室（中）可在室温条件下生产氨气，效率可前所未有地趋近 100%。其中，两根塑料管泵入氨生成反应的原料：水（提供氢气）和氮气。另外两根管子将反应产物氨气和氧气抽出。图片来源：Charles Day, Jupiter Ionics（经授权）。

MacFarlane 表示，我们可以证明，以这种方式快速高效地制造氨“从根本上是可行的”。该装置的意义还在于，它无需化石燃料作为原料，也不会产生二氧化碳，这

与全球几乎所有生产氨的大型工厂（图2）都不同。Jupiter Ionics 公司是 MacFarlane 在墨尔本共同创办的一家衍生公司，该公司目前正在努力将上述装置的生成规模扩大至每天可生产一公斤氨。他表示，如果这一目标能够实现，他和同事们希望将规模进一步扩大，建造一个集装箱大小的反应器，这样每天可生产一吨氨。



图 2. 与世界上几乎所有其他氨工厂一样，文莱的这家氨工厂采用哈伯-博世（Haber-Bosch）工艺，通过燃烧化石燃料生产氨。该工厂于 2022 年开工，日产氨量为 2200 t。图片来源：DeltaSquad833, Wikimedia Commons（CC BY-SA 4.0）。

他们的方法也是诸多新方法中的一种，目的是减少氨生产过程产生的巨大碳足迹，氨生产的碳足迹可与航空业匹敌[3–4]。与他们的研究工作一样，有一些方法仍处于开发阶段，而有些方法已经获得实验室成功。一些减少排放的氨工厂正在进行相对较小规模的运作[5]。沙特阿拉

伯、澳大利亚以及其他地方也正在建设或计划建设低碳工厂，不久之后，这些工厂将会每年生产数百万吨低碳、“绿色”的氨，这些或可证明这些替代方法的技术和商业可行性[6-7]。

在气候变化中，氨是最鲜为人知的祸首。大多数人并不认为氨是造成气候变化的主要因素，但氨的生产耗能约占全球能源使用总量的2%，碳排放占全球碳排放总量的1%~2% [3,8]。每年生产的约  $1.8 \times 10^8$  t 氨中，约70%会被用作化肥，其余用于塑料、炸药和其他产品[8-9]生产。专家称，由于氨的新用途不断增加，未来几十年对氨的需求将激增。例如，电力和航运业将氨当作比化石燃料更清洁的燃烧替代品[10]。由于氨的运输和储存相对容易，它还可以作为氢的载体分子，为燃料电池提供氢气，而燃料电池可以为卡车、公共汽车、火车和轮船等大型电动交通工具提供动力[9,11-13]。

氨对气候的影响来自于其生产方式。几乎世界上所有的氨供应均通过哈伯-博世 (Haber-Bosch) 工艺生产，该工艺通过使氢气与空气中的氮气结合生产氨气[8]。该工艺于一个多世纪前研发，生产过程需要消耗大量的能源——每生产一吨的氨气需要超过 30 GJ 的能量才能达到生产所需的 400~500 °C 的必要温度以及 150~300 bar (1 bar =  $10^5$  Pa) 的压力[14]。这种能量通常来自化石燃料，而哈伯-博世工艺依赖化石燃料还有另一个原因：这些燃料——最常见的是天然气——通常也能提供工艺所需的氢原料[8]。哈伯-博世工艺的某些化学反应，包括从化石燃料中分离氢的反应，也会排放二氧化碳，进一步加剧了对气候的影响[8]。总体而言，通过该工艺每生产一吨氨就会产生两吨多的二氧化碳，其碳排放量超过了任何其他化学生产工艺[8,14]。MacFarlane 表示，随着需求的增加，氨生产对气候变化的影响“只会越来越严重”。

许多减少制氨工艺碳排放的策略均是针对哈伯-博世工艺的步骤制定。例如，沙特阿拉伯计划中的 NEOM 新城正在建设一座大型工厂，该设施会利用太阳能和风能，通过电解水来制造氢气，而不再使用化石燃料作为氢气来源[15]。风能和太阳能还将为工厂的运行提供动力。该工厂将于 2026 年投入使用，届时氨的年产量约为  $1.2 \times 10^6$  t [6]。在澳大利亚西北部，另一个大型项目也在如火如荼地进行，该项目可利用可再生能源生产氢燃料和氨[7,16]。

2023 年，美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校的化学助理教授 Benjamin Snyder 和他在美国加州大学伯克利分校 Jeffrey Long 实验室的同事发表的一篇文章中提出了一种方法，可减少哈伯-博世工艺中另一个步骤的碳排放[17]。氮气和氢气反应后，产生的气体被冷却，使氨冷凝

出来[18]。但冷却需要大量的能源和化学基础设施。Snyder 和同事一直在试验一种金属有机框架——一种由铜和反式-1,4-环己烷二甲酸酯分子组成的多孔结晶材料。他们注意到这种材料能够有选择性地对氨气进行吸收。Snyder 形容“它就像一块氨气吸附海绵”。这种材料在吸收氨气时会发生结构变化，而在释放氨气时又会恢复到原来的结构。研究人员发现，这种柔韧性可在高达 185 °C 的温度下促进氨的结合和释放。Snyder 也提醒说，这一发现“概念性大于实用性”，研究人员仍“需要弄清（该金属有机框架）应如何去适应工业条件”。尽管如此，这项工作仍提供了使用类似金属有机框架在更温和的反应条件下捕获氨的可能性。

另一种方法不是针对哈伯-博世工艺进行改造，而是设法对其排放物进行捕获。所谓的蓝氨便是来自使用化石燃料但会捕获和储存产生的二氧化碳的设施[19]。这一方案目前也被应用于其他工业环境[13,20]。与绿氨不同，蓝氨已经投入市场，沙特阿拉伯和阿拉伯联合酋长国也在向欧洲和亚洲出口蓝氨[21]。此外，美国也计划实施几个蓝氨生产项目[22]。

包括 MacFarlane 及其团队在内的一些研究人员希望业界可以更进一步，放弃哈伯-博世工艺。他们并非第一批通过电化学反应生产氨的科学家。MacFarlane 表示，早在一个多世纪前，研究人员便首次发现锂电电极可以产生氨。但以前的研究进展缓慢，且产生的氨很少。MacFarlane 及其团队认为他们可以使用不同的电解质获得更好的效果。他们选择的双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺电解质似乎可以对装置中的阴极进行包裹，促进锂离子和氮气之间的反应，而这是生成氨所必需的。此前电化学方法生成氨的最佳效率为 78%，因此该团队的研究成果代表了一个巨大的进步。该成果的另一个优势是化学反应可在室温下进行。如果他们能扩大反应器的规模，让个体种植者或农场能够自己生产氨来作为肥料，此举会降低对那些污染严重的大型工厂的需求。

根据 MacFarlane 及其同事于 2020 年制定的计划，这只是减少制氨碳排放所需的众多步骤中的一步[23]。MacFarlane 表示，尽管进展缓慢，但哈伯-博世工艺最终将被低碳的制氨工艺所替代。“这一切终将发生，但我有生之年可能无法看到了。”

## References

- [1] Du HL, Chatti M, Hodgetts RY, Cherepanov PV, Nguyen CK, Matuszek K, et al. Electroreduction of nitrogen with almost 100% current-to-ammonia

- efficiency. *Nature* 2022;609(7928):722–7.
- [2] Boerner LK. Chemists make  $N_2$  into  $NH_3$  in most efficient electrochemical reaction ever [Internet]. Washington, DC: Chemical & Engineering News; 2022 Aug 4 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cen-10027-scicon1>.
- [3] Ammonia technology roadmap [Internet]. Paris: International Energy Agency; 2021 Oct [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/6ee41bb9-8e81-4b64-8701-2acc064ff6e4/AmmoniaTechnologyRoadmap.pdf>.
- [4] International Energy Agency (IEA). Aviation [Internet]. Paris: International Energy Agency; 2022 Sep [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://www.iea.org/reports/aviation>.
- [5] Jones N. From fertilizer to fuel: can ‘green’ ammonia be a climate fix? [Internet]. New Haven: Yale Environment 360; 2022 Jan 20 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://e360.yale.edu/features/from-fertilizer-to-fuel-cangreen-ammonia-be-a-climate-fix>.
- [6] Ornes S. Green ammonia could produce climate-friendly ways to store energy and fertilize farms. *Proc Natl Acad Sci USA* 2021;118(49):e2119584118.
- [7] Low M. Project sets sights on hydrogen to produce green ammonia [Internet]. Adelaide: Cosmos; 2022 Dec 12 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://cosmosmagazine.com/science/engineering/hydrogen-produces-greenammonia/>.
- [8] Boerner LK. Industrial ammonia production emits more  $CO_2$  than any other chemical-making reaction. chemists want to change that [Internet]. Washington, DC: Chemical & Engineering News; 2019 Jun 15 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24>.
- [9] Tullo AH. Is ammonia the fuel of the future? [Internet]. Washington, DC: Chemical & Engineering News; 2021 Mar 8 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://cen.acs.org/business/petrochemicals/ammonia-fuel-future/99/i8>.
- [10] Crownhart C. How ammonia could help clean up global shipping [Internet]. Cambridge: MIT Technology Review; 2022 Aug 31 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://www.technologyreview.com/2022/08/31/1058791/ammonia-fuel-clean-up-global-shipping>.
- [11] Palmer C. Hydrogen power focus shifts from cars to heavy vehicles. *Engineering* 2020;6(12):1333–5.
- [12] Palmer C. Hydrogen-powered trains starting to roll. *Engineering* 2022;11:9–11.
- [13] Derouin S. Hydrogen fuel prospects rise with governmental support and green production. *Engineering* 2023;24:3–6.
- [14] Ghavam S, Vahdati M, Grant Wilson IA, Styring P. Sustainable ammonia production processes. *Front Energy Res* 2021;9:580808.
- [15] Nereim V. Saudi Arabia to start building green hydrogen plant in NEOM [Internet]. New York City: Bloomberg; 2022 Mar 17 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://www.bloomberg.com/news/articles/2022-03-17/saudi-arabia-to-start-building-green-hydrogen-plant-in-neom#xj4y7vzkg>.
- [16] Bearak M. Inside the global race to turn water into fuel [Internet]. New York City: The New York Times; 2023 Mar 11 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://www.nytimes.com/2023/03/11/climate/green-hydrogen-energy.html>.
- [17] Snyder BER, Turkiewicz AB, Furukawa H, Paley MV, Velasquez EO, Dods MN, et al. A ligand insertion mechanism for cooperative  $NH_3$  capture in metal–organic frameworks. *Nature* 2023;613(7943):287–91.
- [18] Smith C, McCormick AV, Cussler EL. Optimizing the conditions for ammonia production using absorption. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7(4):4019–29.
- [19] Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store [Internet]. London: Royal Society; 2020 Feb 19 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://royalsociety.org/topics-policy/projects/low-carbon-energy-programme/greenammonia/>.
- [20] Leslie M. Construction industry innovation takes aim at reducing carbon emissions. *Engineering* 2022;19:7–10.
- [21] Ratcliffe V. Europe hunts for clean energy in the Middle East, but how clean is it? [Internet]. New York City: Bloomberg; 2022 Sep 28 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://www.bloomberg.com/news/articles/2022-09-28/europe-s-blue-ammonia-cargoes-from-saudi-arabia-uae-won-t-be-carbonfree#xj4y7vzkg>.
- [22] Tullo AH. Chemical makers plan blue ammonia projects [Internet]. Washington, DC: Chemical & Engineering News; 2022 May 5 [cited 2023 Apr 15]. Available from: <https://cen.acs.org/business/Chemical-makers-planblue-ammonia/100/i16>.
- [23] MacFarlane DR, Cherepanov PV, Choi J, Suryanto BHR, Hodgetts RY, Bakker JM, et al. A roadmap to the ammonia economy. *Joule* 2020;4(6):1186–205.