

Elise Vervloessem

Promotor Prof. Dr. Annemie Bogaerts

M.m.v. Stijn Heijkers

Faculteit Wetenschappen
Departement Chemie
Onderzoeksgroep PLASMANT

Modelleren van de plasmachemie in een gliding arc plasmatron voor een N_2/O_2 plasma

Masterproef ingediend tot het bekomen van
de graad Master in de Chemie



DANKWOORD

Voor u begint met lezen zou ik graag de mensen bedanken die deze Masterthesis mogelijk hebben gemaakt. Allereerst professor Annemie Bogaerts voor het aanbieden van dit interessant onderwerp, haar zeer nuttige feedback doorheen het semester en de tijd die ze heeft vrijgemaakt voor het meermaals kritisch nalezen van mijn thesis. Stijn Heijkers is de persoon die mij door deze thesis heeft geloods als mijn begeleider, zonder hem was het zeker niet gelukt! Bedankt om me vertrouwd te maken met het OD model en de GAP, mijn vele vragen te beantwoorden en na te lezen of ik geen rommel was aan het verkopen. Daarnaast zou ik graag ook Dr. Neda Hafezkhiani bedanken voor het uitvoeren van de experimenten in de GAP en Marleen Ramakers voor haar advies.

Niet te vergeten zijn mijn mede masterstudentjes, die ik wil bedanken voor de gezellige vijf jaar, ik zal deze tijd zeker missen. Ook de leuke mensen in mijn bureau hebben dit semester ervoor gezorgd dat er een goede balans was tussen gezelligheid en hard werk. Als laatste zou ik graag mijn familie bedanken die me altijd hebben gesteund en mijn vriend die me alles even terug op een rijtje hielp te zetten als ik niet meer wist waar naartoe.

WETENSCHAPPELIJK POPULARISEREND ABSTRACT

Het Haber – Bosch procédé is al sinds 100 jaar de basis voor de aanmaak van synthetische meststoffen om de steeds groeiende wereldpopulatie van genoeg voedsel te voorzien. Hierbij wordt stikstofgas (N_2) uit de lucht, gesplitst ($N + N$) en aangehecht (gefixeerd) aan andere atomen zoals waterstof (H), tot vorming van ammoniak (NH_3). Dit vraagt veel energie vermits de stikstofatomen sterk aan elkaar zijn gebonden. Het Haber – Bosch proces is dan ook zeer milieubelastend, bijgevolg zijn wetenschappers op zoek naar een milieuvriendelijker alternatief, bijvoorbeeld plasma.

Plasma is een geïoniseerd gas dat stabiele moleculen zoals stikstofgas (N_2) in staat stelt te splitsen zonder dat er een enorme hoeveelheid energie voor nodig is. Wanneer dit plasma bestaat uit stikstofgas (N_2) en zuurstofgas (O_2) kunnen NO en NO_2 gevormd worden, die verder worden gebruikt voor de aanmaak van meststoffen.

In deze thesis wordt de plasmachemie van een N_2/O_2 mengsel gesimuleerd met een computermodel, zodat er meer inzicht kan worden verkregen in wat er gebeurt in dit reactief gas. Hoe wordt stikstofgas (N_2) geplitst? En op welke verschillende manieren wordt NO en NO_2 gevormd?

SAMENVATTING

Er is nood aan een efficiënter en milieuvriendelijker proces om stikstof te fixeren, om de steeds groeiende wereldpopulatie van voldoende voedsel te voorzien. Plasma-gebaseerde omzetting biedt mogelijks een oplossing, door een N_2/O_2 mengsel om te zetten naar NO en NO_2 in een *gliding arc* plasmatron (GAP). Deze driedimensionale plasmareactor stabiliseert het gas centraal en zorgt via een *reverse vortex flow* (RVF) voor een betere menging en een langere residentietijd dan bij de klassieke (2D) GA met een hogere conversie als gevolg. Om meer inzicht te krijgen in de plasmachemie wordt de GAP gesimuleerd met een 0D-model met extra aandacht voor de vibrationele niveaus van N_2 , vermits deze de hoge energiebarrière voor N_2 splitsing helpen te overwinnen.

De mechanismen in de GAP werden vergeleken met een klassiek GA. Het verloop van NO/NO_2 in functie van de fractie N_2 is gelijkend, alsook de concentratie voor NO . De hogere gastemperatuur in de GAP geeft echter aanleiding tot een verschil in vormings- en verliesmechanismen van NO en NO_2 waardoor de NO_2 concentratie in een GAP 10 keer lager ligt dan in een klassieke GA.

De simulaties tonen dat een groot niet-evenwicht in de VDF zorgt voor een hogere conversie en lagere energieconsumptie, op voorwaarde dat de N_2/O_2 verhouding voldoende gunstig is om effectief gebruik te maken van de hoge populatie aan $N_2(v)$. Dus, wanneer de conditie een grote invloed heeft op de VDF is de invloed op de conversie en EC eveneens groot. Lage druk en lage gastemperatuur zorgen voor een groter niet-evenwicht in de VDF, met een positief effect op de conversie en energieconsumptie, terwijl de stromingssnelheid en het vermogen geen significante invloed hebben op de VDF bij de onderzochte condities en dus ook geen significante rol spelen bij het verbeteren van de omzetting.

De berekende waarden voor totale conversie van N_2/O_2 (1,5%) en energie-efficiëntie (3,8 MJ/mol) zijn gelijkend op andere niet-thermische plasmareactoren die werden gerapporteerd, maar zijn nog niet competitief met het industriële Haber-Bosch productieproces.

SUMMARY

There is an urgent need to develop a more sustainable process to fix nitrogen in order to sustain the continuously growing world population. Plasma-based conversion of N_2/O_2 to NO and NO_2 in a gliding arc plasmatron (GAP) offers a potential solution. This three-dimensional reactor with reverse vortex flow stabilizes the gas in the center, improves mixing and increases the residence time by recirculation, giving rise to a higher conversion. To gain insight into the plasma chemistry of the N_2/O_2 conversion, the GAP was simulated using a zero-dimensional plasma kinetics model giving special attention to the vibrational levels of N_2 , since they help to overcome the energy barrier that makes nitrogen fixation such an energy demanding process.

The mechanisms for NO_x formation in the GAP are compared to a classical GA. The concentration as a function of the N_2/O_2 ratio is comparable as well as the absolute concentration in the case of NO , the NO_2 concentration however, is 10 times smaller, compared to a classical GA. This is a result of the higher gas temperature present in a GAP, which changes the dominant formation- and loss processes.

The calculations show that a greater non-equilibrium in the VDF results in a higher conversion and lower energy consumption (EC), provided that the N_2/O_2 ratio is sufficiently favorable to effectively use the high $N_2(v)$ population. So, if the reactor condition has a strong influence on the VDF, the influence on the conversion and EC is also substantial. Lowering the pressure and gas temperature has a positive influence on the conversion and EC, due to their VDF, while changing the flow and the power has little influence on the VDF under the simulated conditions, hence they play no significant role in improving the conversion and EC.

The calculated values for total conversion of N_2/O_2 (1,5%) and EC (3,8 MJ/mol) are comparable to values from other non-thermal plasma reactors reported in literature, but are not yet competitive with the industrial Haber-Bosch process.

INHOUDSTAFEL

Dankwoord	I
Wetenschappelijk Populariserend Abstract	III
Samenvatting	V
Summary	VII
1. Inleiding.....	1
1.1 Stikstoffixatie in de natuur.....	1
1.2 Het Haber-Bosch procedé	2
1.3 De impact van synthetische stikstoffixatie op de wereld	3
1.4 Alternatieve methodes voor synthetische stikstoffixatie	4
1.5 Plasma: de basisbegrippen.....	5
1.5.1 Plasmatoepassingen.....	6
1.5.2 Plasmatron reactor	7
1.6 Stikstoffixatie met behulp van plasma's	10
1.7 NO _x en NH ₃ plasma-gebaseerde stikstoffixatie: state of the art.....	11
2. Het Model	14
2.1 De rol van simulaties.....	14
2.2 Het nuldimensionaal model	14
2.2.1 Plasma-gebaseerde synthese van stikstofoxides vanuit zuurstof- en stikstof	18
2.2.2 Vibratoire niveaus van N ₂	19
2.2.3 Reactiesnelheidsconstanten voor vibratoire excitatie	20
2.3 Berekening van de conversie en energieconsumptie	22
2.4 Chemieset	23
3. Doelstelling van deze Masterthesis	25
4. Methode	26
5. Resultaten en bespreking	27
5.1 Bespreking van de gastemperatuur, vibratoire temperatuur, elektronentemperatuur en –densiteit	27
5.2 Validatie van het model.....	29
5.3 Vergelijking van de mechanismen met een klassieke <i>gliding arc</i>	31
5.4 Invloed van de reactorcondities op de vibratoire distributiefunctie (VDF) van N ₂	41
5.5 Invloed van de reactorcondities op de conversie	44

5.6	Invloed van de reactorcondities op de energieconsumptie	49
5.7	Vergelijking van de totale conversie en energieconsumptie met de "state of the art"	52
6.	Conclusie	54
7.	Bibliografie	58
8.	Appendix	67
8.1	Experimenteel bepaald vermogen bij verschillende N ₂ /O ₂ verhoudingen	67
8.2	VDF's bij verschillende druk, vermogen, stromingsnelheid en gastemperatuur.	67

1. INLEIDING

1.1 STIKSTOFFIXATIE IN DE NATUUR

Voor zowel planten als dieren is stikstof een essentiële bouwsteen voor cruciale moleculen zoals nucleïnezuur, aminozuren, enzymen en chlorophyl.^{1,2} In de natuur komt stikstof het meest voor als stikstofgas (N_2), 78% van de atmosfeer is het inerte N_2 . Om bruikbaar te zijn als bouwsteen moet de sterke drievoudige binding worden gebroken. Deze reactie is exergeen maar vraagt een grote hoeveelheid energie (945 kJ/mol).³ De hoge activatie-energie is te wijten aan de HOMO-LUMO *gap* van ongeveer 23 eV die N_2 bezit.⁴ Ook een lage affiniteit voor protonen speelt mee in de uitzonderlijke stabiliteit van stikstofgas.⁵ Na het breken van de distikstof binding, kan atomair stikstof zich binden aan andere elementen, zoals waterstof (met vorming van NH_3) of zuurstof (met vorming van NO_x). Dit proces noemt men stikstoffixatie.^{6,7} De grootste bron aan stikstof op aarde is dus niet rechtstreeks beschikbaar voor de meeste levende organismen, ondanks dat stikstof het vijfde meest voorkomende element is in ons zonnestelsel.^{6,7,8}

In de natuur zijn er twee manieren waarop dit kan plaatsvinden. Abiotisch wordt stikstof gefixeerd door bliksem, vuur en actieve vulkanen (12%⁸). Hierna zullen de hieruit gevormde stikstofoxides oplossen in regen en vervolgens in de aarde terechtkomen in de vorm van ammoniak.^{6,7} Daarnaast zijn bepaalde prokaryoten (vb. diazotropen) en eukaryoten (bv. peulvruchten) in staat stikstoffixatie zelf uit te voeren; dit wordt biologische stikstoffixatie genoemd.^{9,10} Bij prokaryoten is dit veel voorkomend.^{7,8} De meeste eukaryoten daarentegen nemen stikstof op vanuit de aarde in de vorm van NH_4^+ , organisch stikstof of door reductie van NO_3^- tot NH_4^+ . Wanneer een organisme sterft, komen deze stikstofverbindingen terug ter beschikking voor andere, levende organismen.⁷ Deze natuurlijke processen zorgen ervoor dat stikstof continu beschikbaar is in voldoende hoeveelheden voor de aanmaak van essentiële bouwstenen.

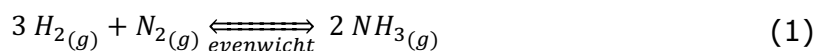
De steeds groeiende populatie vraagt echter om meer stikstoffixatie dan de aarde en haar organismen kunnen voorzien. Door de enorme vraag aan voedsel putten we

namelijk de grond en haar natuurlijke grondstoffen uit. Om aan deze vraag te voldoen, zijn er meer meststoffen nodig.⁷ In het begin van de 20^e eeuw werd dit een fervent probleem. Om dit tekort tegen te gaan, werd er een niet-biologisch proces ontwikkeld door Fritz Haber en Carl Bosch (gecommercialiseerd in 1913) voor de productie van ammoniak uit stikstofgas.¹¹ Deze ontdekking is één van de factoren die de enorme bevolkingsgroei van de laatste honderd jaar heeft mogelijk gemaakt. Om aan de vraag voor gefixeerd stikstof te voldoen, wordt elk jaar meer dan 100 miljoen ton stikstofgas uit de atmosfeer onttrokken voor de aanmaak van ammoniak, dat verder gebruikt wordt voor de synthese van meststoffen of (bulk-)chemicaliën.¹² Ca. 66% van al de ammoniak wordt geproduceerd via het Haber-Bosch procédé.¹³ Dit bedroeg 204,2 miljoen ton per jaar in 2013 en zal stijgen tot 249,4 miljoen ton in 2018.¹⁴

1.2 HET HABER-BOSCH PROCÉDÉ

In 1908 diende Fritz Haber zijn patent in genaamd "synthesis of ammonia from its elements" (de synthese van ammoniak uit zijn elementen). Voor dit revolutionair idee, waar we al 100 jaar de vruchten van plukken, kreeg hij de Nobelprijs in Chemie in het jaar 1918.^{15,16} Voor het ontwikkelen van dit proces op industriële schaal, d.m.v. zijn expertise in hoge druk technieken, ontving Carl Bosch in 1931 eveneens de Nobelprijs voor Chemie. Het is tot op vandaag het enige chemische proces waarvoor twee Nobelprijzen zijn uitgereikt.^{17,18} De derde grote bijdrage kwam van Alwin Mittasch die de katalysator ontwikkelde.¹⁹ Het industrieel proces werd door deze drie mannen ontwikkeld en gecommercialiseerd bij de chemiereus BASF, waar Haber een paar jaar na zijn eerste resultaten een contract tekende.²⁰

De reactie voorgesteld door Haber, en nog steeds de basis van het procédé vandaag, ziet eruit als volgt:



Deze reactie is reversibel en de productie van ammoniak is exotherm met een reactie-enthalpie van -92 kJ/mol. De omzetting is thermodynamisch mogelijk, maar niet onder omgevingsomstandigheden, o.a. omdat het stabiele stikstofgas moet

worden opgebroken.⁵ Het breken van deze drievoudige binding is de snelheidsbepalende stap. Voor een bruikbaar rendement wordt deze reactie uitgevoerd tussen 450 – 600 °C bij een druk van 150-300 bar in de aanwezigheid van een ijzer- of ruthenium-gebaseerde katalysator en promotoren (K_2O , CaO , SiO_2 en Al_2O_3), waardoor de reactiesnelheid voldoende hoog is bij een relatief lage temperatuur en hoge druk.^{5,21}

Sinds zijn commercialisatie in 1913 is het Haber-Bosch (HB) procedé voor het fixeren van stikstof voortdurend geoptimaliseerd om haar milieu- en economische impact te verminderen. De productie van de beginproducten, nl. zuiver waterstof- en stikstofgas, heeft het grootste aandeel in de productiekost van ammoniak.¹⁸ Door kolen te vervangen door aardgas als grondstof is de energieconsumptie van het HB proces driemaal verlaagd, tot 0,48 MJ/mol ammoniak.¹ Dit deel van het proces werd dus het meest geoptimaliseerd doorheen de jaren, alsook de opzuivering aan het einde, terwijl het syntheseproces zelf in grote mate onveranderd is gebleven.²² Naast de grondstoffen is de katalysator ook geoptimaliseerd.¹

1.3 DE IMPACT VAN SYNTHETISCHE STIKSTOFFIXATIE OP DE WERELD

Het HB procedé heeft in combinatie met verbeterde landbouwtechnieken de productiviteit van de landbouw verviervoudigd. Het wordt dan ook de "ontsteker van de populatie explosie" genoemd.¹⁷ Geschat wordt dat dit procedé tegenwoordig 40% van de wereldpopulatie onderhoudt.¹¹ 20% van het jaarlijks gefixeerd stikstof is namelijk afkomstig van dit proces, in vergelijking met 12% die afkomstig is uit abiotische bronnen zoals bliksem en bosbranden.⁸ Deze ontwikkelingen hebben ook een keerzijde. Het Haber-Bosch procedé gebruikt namelijk meer dan 1% van de totale energieproductie en 3 – 5% van de natuurlijke gas output van de gehele wereld, en stoot hierbij meer dan 300 miljoen ton aan koolstofdioxide uit.^{8,11,12}

De manier waarop we al 100 jaar stikstof fixeren, dient steeds te worden geoptimaliseerd om haar impact op het milieu te verminderen en tegelijkertijd economisch interessant te blijven. Het Haber-Bosch procedé heeft echter bijna zijn thermodynamische limiet bereikt.²⁵ Vermits de wereldpopulatie snel blijft stijgen (9,7 biljoen tegen 2050²⁶), zal de vraag naar meer en efficiënter gefixeerd stikstof dat ook doen, vermits gefixeerd stikstof een cruciale rol speelt bij de productie van

meststoffen.²¹ Niet alleen de vraag stijgt, maar dus ook de hoeveelheid extra stikstof die onder een schadelijke vorm terechtkomt in ons milieu vergroot, door verstoring van de natuurlijke stikstofcyclus en verkeerd gebruik van synthetische meststoffen.²⁷

Ammoniak staat dus op de lijst met 18 chemicaliën die 80% van de energievraag consumeren en bijdragen aan 75% van de broeikasgassen, en wordt eveneens geïdentificeerd door de International Energy Agency (IEA) als verbinding met het meeste potentieel om haar milieu-impact te verminderen tegen 2050, d.m.v. katalysatoroptimalisatie.²³ Daarbij maakt de stikstofcyclus ook deel uit van de lijst met "14 Grand Challenges for Engineering in the 21st Century" (14 grote uitdagingen van de 21^e eeuw).²⁴ Er is dus nood aan efficiëntere en meer milieuvriendelijke manieren om stikstof te fixeren.

1.4 ALTERNATIEVE METHODES VOOR SYNTHETISCHE STIKSTOFFIXATIE

Er zijn veel acties ondernomen voor de ontwikkeling van een alternatief, verbeterd proces t.o.v. HB. Voor een lange tijd dacht men dat stikstofgas niet onder milde condities zou kunnen worden gefixeerd, behalve m.b.v. enzymen, zoals het plaatsvindt in bijvoorbeeld bacteriën.¹ Onderzoek heeft echter aangetoond dat er eveneens andere mogelijkheden zijn.^{1,2,4,5,14,25,30,31}

Het grootste percentage van het gefixeerde stikstof is afkomstig uit biologische stikstoffixatie (BSF), d.m.v. een groep enzymen genaamd nitrogenasen, die vooral prokaryoten en ook bepaalde eukaryoten in staat stelt zelf stikstof te reduceren voor gebruik in hun bouwstenen.⁸⁻¹⁰ In tegenstelling tot het klassieke HB-procédé vindt BSF plaats bij kamerdruk en -temperatuur, met hoge selectiviteit en een grote opbrengst. BSF heeft een energie-efficiëntie vergelijkbaar aan het HB-procédé en wordt dus enkel gebruikt door deze organismen indien er geen andere bron aan gefixeerd stikstof beschikbaar is.³² Door eveneens gebruik te maken van enzymen voor stikstoffixatie op grotere schaal, zouden de nadelen van het HB-procédé kunnen worden vermeden/verminderd.³³ Dit zou mogelijk zijn door de symbiose tussen de BSF-organismen in de aarde en de gewassen te bevorderen en zo de hoeveelheid meststof in de aarde te vermeerderen.³⁴ Deze methode zou voordelig zijn, vermits het een zelfregulerend proces is dat gebruikt maakt van hernieuwbare energie.¹

Ook wordt er onderzoek gedaan naar een meer duurzaam proces door gebruik te maken van transitiemetaal(-distikstof)-complexen voor de activatie van de zeer stabiele drievoudige stikstofbinding. Dit soort processen kunnen eveneens bij milde condities plaatsvinden.^{4,35} Er zijn verschillende eenvoudige katalytische systemen bekend voor de omzetting van stikstofgas tot eenvoudige stikstofverbindingen m.b.v. metaalcomplexen, maar deze processen zijn nog niet in staat om competitief te zijn met HB op grote schaal door lage opbrengsten, snelle decompositie van de katalysator en de dure verbindingen die nodig zijn voor de werking.¹

Plasma is een derde alternatief voor een groenere en/of meer efficiënte stikstoffixatie. Er kan met een thermisch of niet-thermisch plasma gewerkt worden, zoals later wordt uitgelegd.

Het Birkeland-Eyde proces is een van de eerste pogingen (1903) tot industriële stikstoffixatie. Dit thermisch plasma proces reduceert stikstofgas tot waterstofnitraat (HNO_3) via NO , door stikstofgas doorheen een boogontlading te leiden en hierna te quenchen met water, gevolgd door diverse adsorptie stappen.^{30,31} Het proces produceerde 1% waterstofnitraat met een energieconsumptie van 3,4 – 4,1 MJ/mol HNO_3 bij een temperatuur in de orde van 10 000 K en dit op een kleine schaal.¹ De lage energie-efficiëntie en conversie was te wijten aan de hoge werkingstemperatuur. Bij deze temperatuur is NO niet stabiel. Daarbij wordt de energie verdeeld over alle vrijheidsgraden, ook deze die niet effectief een bijdrage leveren aan de NO_x synthese.³⁶ Vermits HB een veel hogere energie-efficiëntie bereikte en kon worden toegepast op een grotere schaal, werd dit proces uit de industrie verwijderd.³¹

Onderzoek naar het gebruik van plasma voor stikstoffixatie is echter niet gestopt, en meer recent onderzoek wordt in sectie 1.7 besproken.

In het volgende onderdeel wordt plasma en zijn eigenschappen geïntroduceerd, alsook enkele toepassingen en huidig onderzoek, om de keuze voor plasma voor stikstoffixatie te verduidelijken.

1.5 PLASMA: DE BASISBEGRIJPPEN

Een plasma is een (geheel of gedeeltelijk) geïoniseerd gas, dat wordt gevormd wanneer er energie wordt toegevoegd aan een gas onder de vorm van warmte of door een elektrische stroom door het gas te sturen.³⁷ Het plasma bevat dan

elektronen, ionen, neutrale deeltjes, geëxciteerde deeltjes en radicalen die voor elektrische geleidbaarheid, hoge reactiviteit en gevoeligheid voor elektromagnetische velden zorgen. Een geïoniseerd gas wordt gewoonlijk een plasma genoemd, indien het elektrisch neutraal is en het een significante hoeveelheid elektrisch geladen deeltjes bezit, genoeg om de elektrische eigenschappen en het gedrag te beïnvloeden.³⁶ Het zichtbare universum bestaat voor meer dan 99% uit plasma. Voorbeelden van plasma's in de natuur zijn bliksem, vuur of de aurora's. In het dagelijks leven zijn vooral de lichttoepassingen zoals neon-, straatlichten en plasma schermen bekend.

Plasma's kunnen opgedeeld worden in twee groepen: thermisch/evenwichtsplasma en niet-thermisch/niet-evenwichtsplasma.³⁶

Een thermisch plasma is in lokaal thermisch evenwicht (LTE), de deeltjes aanwezig in het plasma hebben allen eenzelfde temperatuur ($T_e \approx T_i \approx T_{gas} \leq 2 \cdot 10^4 K$), deze ligt relatief hoog, tot enkele 10 000en K. De elektronen bezitten hier een Maxwell verdeling. In een niet-thermisch plasma zijn verschillende temperaturen terug te vinden bij de verschillende deeltjes. Bij een zwak geïoniseerd plasma hebben de temperaturen de volgende relatie: $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$. Vaak is de elektronentemperatuur hier met ca. 1 eV (11 600 K) significant hoger dan de temperatuur van de overige plasmadeeltjes. De energieverdeling van deze elektronen wijkt daarbij vaak af van een perfecte Maxwell verdeling. De rotationeel geëxciteerde deeltjes, ionen en zware deeltjes, zoals moleculen, radicalen en atomen, bevinden zich dicht bij kamertemperatuur of hoger (300 – 3000 K). De reacties die in dit soort plasma plaatsvinden, hangen dus niet zozeer af van de temperatuur van de zware deeltjes, maar eerder van de temperatuur van de elektronen.^{21,36,38} Niet-thermische plasma's zijn het meest interessant voor plasma-gebaseerde stikstoffixatie toepassingen, zoals verder wordt onderbouwd.^{2,25,39}

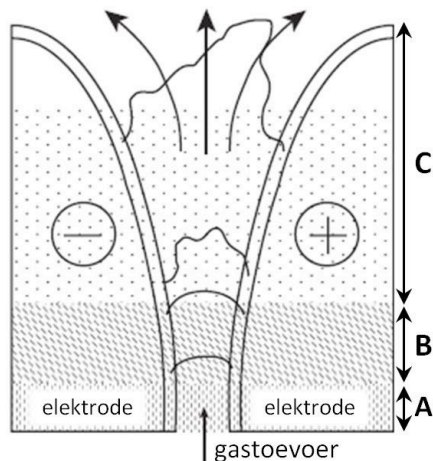
1.5.1 Plasmatoepassingen

Indien een plasma succesvol kan worden gecontroleerd, kunnen de chemische processen in de gewenste richting worden gestuurd, waardoor het proces selectief plaatsvindt via een optimaal mechanisme.³⁶ Deze specifieke eigenschappen zijn interessant voor plasmatoepassingen. Zo is plasma onmisbaar in de micro-elektronica voor het etsen van geulen in monokristallijn silica^{40,41} en wordt plasma

gebruikt voor de productie van ozon, dit laatste proces heeft tot op vandaag nog geen concurrentie, vermits d.m.v. een plasma ozonproductie on-site kan plaatsvinden, een cruciaal punt voor ozonproductie en eveneens één van de eigenschappen die plasma reactoren interessant maakt voor stikstoffixatie.³⁶ Verder worden plasma's gebruikt bij polymerisatie en oppervlaktemodificatie van polymeren, analytische chemie, lasers, verassingen, verschillende soorten lichttoepassingen zoals lampen en beeldschermen, reinigingen, om de biocompatibiliteit van materialen te verbeteren, enz.³⁷

Er wordt steeds meer onderzoek verricht naar andere plasmatoepassingen, zoals bijvoorbeeld opslag van hernieuwbare elektriciteit en productie van eenvoudige chemicaliën d.m.v. gasconversie,³⁹ alsook voor kanker- en wondbehandeling, beiden onderdelen van *plasma medicine* (het gebruik van plasma voor medische doeleinden)⁴².

1.5.2 Plasmatron reactor



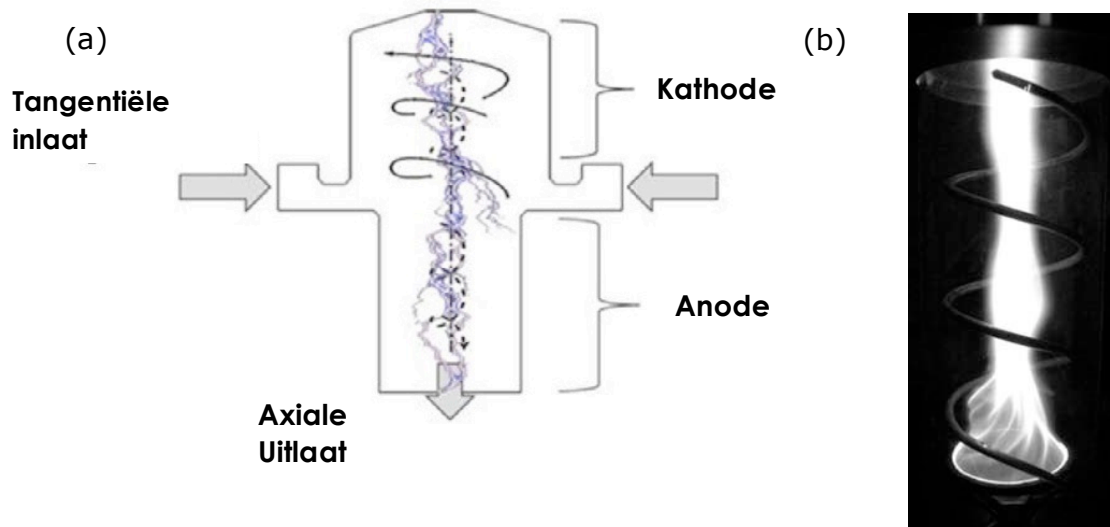
Figuur 1 Schematische voorstelling van de klassieke gliding arc, die de verschillende zones weergeeft. (A) Ontstaan van de gasontlading, (B) evenwichtsplasma, (C) niet-evenwichtsplasma.³⁶

Voor plasma-gebaseerde gasconversie is de *gliding arc* (GA) reactor veelbelovend, zoals recent onderzocht illustreert.^{14,21,39} Een klassieke GA is een tweedimensionale vlakke reactor, bestaande uit twee divergerende elektrodes, waartussen een periodische boogontlading wordt opgewekt. Het gas treedt de reactor in langs onder, waar de afstand tussen de elektrodes het kleinste is, en stuwt de boogontlading van het smalste naar het breedste stuk, waar het plasma uitsterft en er vervolgens een nieuwe boogontlading ontstaat aan het smalste stuk. Een *gliding arc* ontlading wordt beschreven als een niet-thermisch plasma, maar bezit de eigenschappen van zowel een niet-thermisch als een thermisch plasma, met als gevolg een hoog vermogen en een hoge elektronendichtheid.⁴³⁻⁴⁵ De ontlading bestaat uit twee verschillende stadia: een quasi - evenwichts - en een niet - evenwichtsstadium. (Figuur 1) Tijdens dit eerste stadium compenseert het elektrisch vermogen, opgewekt door de generator,

het energieverlies door thermische geleiding. Hierdoor ontstaat dus een quasi-evenwichtsontlading met hoge gastemperatuur (T_g) (2300 K – 4000 K) en elektronentemperatuur (T_e) (6000 K of 0,5 eV). Bij het verplaatsen van de boog naar het bredere stuk daalt de hoge gastemperatuur door thermische geleiding, maar kan het vermogen niet verder verhoogd worden om dit te compenseren. De energie van de elektronen (1 eV) wordt wel behouden, samen met de hoge vibrationele temperaturen (2000 – 3000 K) van de zware deeltjes. Het *gliding arc* plasma vertoont dus nu de eigenschappen van een niet – evenwichtsplasma ($T_e \gg T_g$) maar behoudt de voordelen van een evenwichtsplasma (nl. hoge elektronendichtheid en een hoog vermogen). De stroom doorheen de boog kan een grote variatie aan waarden aannemen bij dit soort plasmareactor. Dit geeft flexibiliteit en een mogelijkheid voor de ontwikkeling van uiteenlopende toepassingen.⁴⁶⁻⁴⁹

Er wordt op dit moment vooral onderzoek gedaan naar de conversie van gassen in dit soort reactoren^{39,50}, bijv. broeikasgassen⁵¹, methaan *reforming*⁵² en stikstoffixatie¹⁴.

Deze configuratie heeft echter enkele nadelen. De reactor is namelijk incompatibel met industriële opstellingen door haar vlakke vorm, waardoor ook de behandeling van het gas niet-uniform plaatsvindt, vermits er maar een klein percentage van het gas zich verplaatst door het plasma. Bovendien is de residentietijd van het gas door de boogontlading kort, vermits er een hoge stromingssnelheid nodig is om de ontleding voort te sturen. Tenslotte verslijten de elektroden snel, vermits ze onder een hoge stroom staan.^{44,49,53,54} De beperkte fractie gas die door het plasma passeert (zo'n 7,8 %) en de korte residentietijd beperken de conversie enorm.¹⁴ Om dit te verbeteren werd er door Nunnally et al.⁵⁵ een verbeterde *gliding arc* ontworpen waarbij het gas zich verplaatst in een vortex doorheen het plasma.



Figuur 2 (a) Schematische voorstelling van de gliding arc plasmatron (GAP).⁵⁶ (b) fotografisch beeld van een GAP.³⁶

De *gliding arc plasmatron* (GAP) bezit in tegenstelling tot de klassieke *gliding arc* een cilindrische geometrie, waarin een *reverse vortex flow* (RVF) ontstaat die de residentietijd van het gas in het plasma verlengt, omdat de *vortex* het gas verplicht om te recirculeren (Figuur 2). Daarbij zorgt de vortex voor een betere menging van het gas en, omdat het plasma de wand niet bereikt, ook voor isolatie, wat het warmteverlies vermindert, ervoor zorgt dat de wand niet noodzakelijk moet zijn gemaakt uit een thermostabiel materiaal en dat de levensduur van de elektroden wordt verlengd.^{49,54} Er ontstaat net zoals bij een klassieke *gliding arc* een boogontlading tussen twee elektroden, maar de gasinlaat is hierbij tangentieel. De ontleding stroomt hiermee door de reactor, waardoor de boogontlading expandeert en vervolgens uitdooft, vooraleer een nieuwe cyclus begint. Omdat de gasuitlaat een beperkte diameter heeft, geeft dit het gas niet de mogelijkheid om de reactor meteen te verlaten en stroomt het gas eerst naar boven via een spiraalvorm, en vervolgens pas naar beneden via een *reverse vortex* spiraal met kleinere straal, in het centrum van de eerste, waarna het gas de reactor verlaat via de axiale gasuitlaat.^{49,53} Het plasma bevindt zich in het midden van deze RVF, waardoor het is afgesloten van de wanden. In onze simulaties wordt dan ook het midden van deze reactor gesimuleerd. Hier vindt immers de N_2 - conversie plaats. Deze GAP opstelling zorgt in het algemeen voor een hogere conversie en energie-efficiëntie.⁵⁵

1.6 STIKSTOFFIXATIE MET BEHULP VAN PLASMA'S

Stikstoffixatie met behulp van plasma's heeft potentieel op milieu- en economisch vlak, vermits lucht kan omgezet worden in een product met toegevoegde waarde, zonder gebruik te maken van solventen en/of afval te creëren. Er is enkel elektrische energie nodig, liefst afkomstig van een duurzame bron.¹ Door gebruik te maken van niet-thermische plasma's, waarbij de energie gericht wordt toegediend, kan de energie-efficiëntie bovendien verhoogd worden.⁴⁶ Wanneer de energie niet wordt verdeeld over alle vrijheidsgraden, zoals bij een thermisch plasma wel het geval is, is de energie-efficiëntie in theorie 10 maal hoger dan bij gebruik van een thermisch plasma.³⁶ Bovendien kunnen plasmareactoren werken bij omgevingsdruk en kamertemperatuur in tegenstelling tot het HB-procedé, en dit kan de veiligheid verhogen en de operationele kosten verlagen.^{1,39} Een plasma is ook flexibel, vermits het bruikbaar is voor zeer verscheidene reacties³⁹ en snel aan- en uit kan gezet worden (*turnkey proces*).^{1,11} Omdat er bij een plasmareactor geen sprake is van *economy of scale* en doordat het een *turnkey* proces is, is het ook mogelijk om dit toe te passen in zogenaamde *container plants*. Zo kan er rechtstreeks meststof worden geproduceerd waar en wanneer nodig, door gebruik te maken van lokale hernieuwbare energie zoals zon en wind.^{2,21,39} Het blijkt bovendien dat het aanvoergas niet noodzakelijk zuivere O_2/N_2 dient te zijn, maar dat met lucht dezelfde resultaten worden behaald.²¹ Dit vereenvoudigt het proces enorm, vermits lucht zich overal bevindt, waardoor een lokale productie op kleine schaal nog verder wordt vergemakkelijkt, alsook de grondstofprijs en het energieverbruik daalt. Stikstoffixatie met een plasma is bovendien een één-staps proces met een hoge energiedichtheid, waardoor de reacties snel plaatsvinden. De theoretische limiet voor de energieconsumptie voor stikstoffixatie is bij benadering 0,2 MJ/mol, dit is 2,5 maal lager dan HB.⁵⁸

Het implementeren van deze fixatiemethode in de industrie ondervindt toch enkele hindernissen, met betrekking tot katalyse, reactortechnologie en efficiënte energieomzetting van elektrische energie naar bijvoorbeeld microgolfenergie om het plasma aan te drijven.¹ De energie-efficiëntie zou vergelijkbaar moeten worden aan het HB-procedé, terwijl de conversie minstens 1 – 2% zou moeten zijn zodat scheidingsprocessen haalbaar worden.²⁵

In het volgende onderdeel wordt de state of the art van plasma-gebaseerde stikstoffixatie toegelicht.

1.7 **NO_x EN NH₃ PLASMA-GEBASEERDE STIKSTOFFIXATIE: STATE OF THE ART**

Er worden twee manieren beschreven in de literatuur om stikstof te fixeren: in aanwezigheid van waterstofgas, waarbij ammoniak (NH₃) gevormd wordt, of in aanwezigheid van zuurstof, waarbij NO_x gevormd wordt.

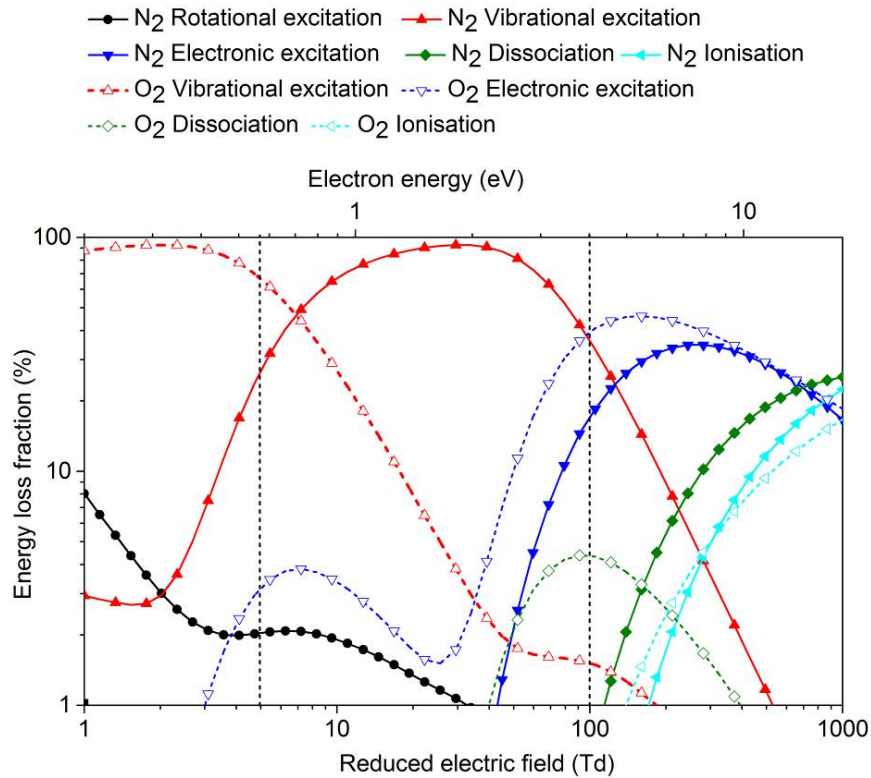
De vorming van ammoniak vraagt naast stikstofgas ook waterstofgas. Dit is veel duurder dan de grondstoffen nodig voor NO_x-vorming, vermits deze laatste rechtstreeks uit de lucht kunnen worden gehaald, waardoor on-site generatie beduidend wordt vergemakkelijkt, terwijl waterstofgas moet worden aangemaakt door bijvoorbeeld elektrolyse.¹⁴ Ten tweede werd aangetoond dat bij NO_x-productie lucht i.p.v. zuivere N₂ en O₂ zeer gelijkaardige conversies en selectiviteiten geeft.¹⁴ Als gevolg wordt er meer onderzoek gedaan naar stikstoffixatie d.m.v. NO_x - vorming^{2,21,39} en wordt er op dit soort stikstoffixatie gefocust tijdens dit onderzoek. Het proces van Birkeland en Eyde (1903) dat gebruik maakte van een thermisch plasma, zoals eerder besproken, is tot op de dag van vandaag het enige plasma-gebaseerd proces voor stikstoffixatie dat effectief is geïmplementeerd op industriële schaal^{1,11} (1 – 2 % NO; 2,41 MJ/mol NO³⁰), voordat het werd weggeconcurrereerd door HB.¹⁵ Doorheen de laatste 100 jaar is er menig actie ondernomen voor het ontwikkelen van plasma-gebaseerde stikstoffixatie op laboschaal, maar deze onderzoeken verschaffen bijna geen fundamentele kennis en zijn niet competitief met HB.¹¹ Vanaf de jaren '80 werd er grote vooruitgang geboekt op het vlak van fundamentele kennis van de plasma-gebaseerde reactiekinetiek, als gevolg van verbeterde meettechnieken die voorhanden kwamen. Dit stimuleerde terug het onderzoek naar plasma-gebaseerde stikstoffixatie.⁵⁹⁻⁶⁶ Het onderzoek vindt plaats op laboschaal, zover we weten zijn er tot nu toe geen van die onderzoeken voortgezet op piloot- of industriële schaal.^{21,67-71} Gedreven door de nood aan alternatieven voor industriële stikstoffixatie nu HB haar limiet bereikt heeft, kreeg het onderzoek naar stikstoffixatie m.b.v. een niet-evenwichtsplasma dus recent weer vernieuwde aandacht, o.a. met het EU project MAPSYN (*Microwave, Acoustic and Plasma Syntheses*), een project met als doel energie-efficiënte stikstoffixatie op industriële schaal m.b.v.

plasmatechnologie.³¹ Er worden dus steeds meer pogingen ondernomen om de kennis rondom plasma-gebaseerde stikstoffixatie uit te breiden, zowel experimenteel als met behulp van simulaties.^{8,11,14,21,72}

Reacties in een plasma zijn moeilijk te controleren, daarom is er een opmars in het gebruik van katalysatoren in combinatie met plasma, voornamelijk voor NH_3 - productie.⁷³ Dit is mogelijk door bijvoorbeeld een DBD-reactor te pakken (*packed-bed DBD*) met diverse katalysatoren voor verbetering van de plasma-omzetting.^{25,39} Een niet-gepakte micro-gap DBD bereikte een opbrengst van 1,25 % bij een energieconsumptie van 34 MJ/mol⁶⁹, terwijl de gepakte DBD's die beschreven staan in de literatuur opbrengsten vertonen tussen 0,57⁶⁸ – 9,0%⁷¹ NH_3 met uiteenlopende energieconsumpties van 27 MJ/mol⁷⁰ (3,5% opbrengst) tot 576 MJ/mol⁶⁸ (0,57% opbrengst). Voor ammoniak vorming blijkt een gepakte DBD het meest voordelig te zijn.³⁹

Voor NO/NO_x - vorming wordt er gebruik gemaakt van verscheidene reactoren met zeer verschillende opbrengsten (0,1⁷⁴ – 14%⁷⁵) en energieconsumpties (0,30⁷⁵ – 1600 MJ/mol⁷⁶). Thermische plasma's vertonen typisch hoge energie-consumpties (tot 1600 MJ/mol⁷⁶) vermits de energie wordt verdeeld over alle vrijheidsgraden. Ondanks hun redelijke NO_x opbrengst wordt dit soort plasma's dus niet veel meer onderzocht voor stikstoffixatie. MW en GA reactoren blijken het meest belovend te zijn, vermits deze een gereduceerd elektrisch veld bezitten van 5 – 100 Td (1 Td = $10^{-21} V \cdot m^2$), waarbij de meeste energie gaat naar vibrationele excitatie, wat meer energie-efficiënte fixatie toelaat. Bij de DBD reactor (>100 – 200 Td) gaat de grootste hoeveelheid energie echter naar elektronische excitatie.³⁹ (Figuur 3)

Vermits HB dicht aan haar theoretische limiet zit en plasma-gebaseerde stikstoffixatie een energieconsumptie limiet heeft die theoretisch 2,5 keer lager ligt dan HB (0,2 MJ/mol)¹, vindt er momenteel intensief onderzoek hierrond plaats. De resultaten zijn nog niet competitief met HB, maar er dient wel vermeld te worden dat deze verkregen werden bij milde omstandigheden, gepaard met de reeds opgenoemde praktische voordelen, zoals on-site productie, waardoor HB wellicht niet als referentie moet gebruikt worden.³⁹



Figuur 3 De fractie aan elektronenenergie die naar verschillende excitatiekanalen wordt overgedragen in functie van het gereduceerde elektrisch veld en de elektronenenergie. De ionisatie- en dissociatiewaarden zijn voor een 50/50 N_2/O_2 mengsel. De twee verticale stippellijnen bakenen het gebied af typisch voor de GAP de klasieke GA.¹⁴

2. HET MODEL

2.1 DE ROL VAN SIMULATIES

Om plasmatoepassingen te optimaliseren, is een goed inzicht nodig in de onderliggende processen. Door de complexiteit van de reacties, waarbij ook verschillende vibrationele niveaus een rol spelen, wordt er in dit werk geopteerd om gebruik te maken van computersimulaties. Deze alfanumerieke berekeningen bootsen zo accuraat mogelijk de natuurfenomenen na, door de fysische en chemische wetten te vertalen naar computercodes. Ze verschaffen data die zeer moeilijk experimenteel te bekomen is, en ze helpen zo om de optimale procescondities te bepalen. Het doel is om zo goed mogelijk te voorspellen welke processen er zullen plaatsvinden bij het invoeren van beginparameters, zoals temperatuur, druk, elektrisch veld en beginconcentraties. Simulaties spelen de rol van het "ideale experiment". Nadat een model is vergeleken met een reeks experimenten en het blijkt in staat om het proces correct te simuleren, kunnen de achterliggende mechanismen worden onderzocht en kan het model vervolgens gebruikt worden om het proces te optimaliseren. Dit is een goedkopere en vaak minder tijdsintensieve manier om beter inzicht te verkrijgen in de achterliggende processen. Bovendien biedt dit de mogelijkheid om uit te lichten welke factoren meer of minder belangrijk zijn voor het verbeteren van de plasma-omzetting. Op die manier vormen simulaties een goede basis voor de wetenschapper bij het opzetten van experimenten.^{47,77}

2.2 HET NULDIMENSIONAAL MODEL

Om plasma-gebaseerde NO_x productie vanuit een N_2/O_2 mengsel in een GAP reactor beter te begrijpen, wordt in deze masterthesis een 0D chemische reactiekinetiek model gebruikt voor het beschrijven van het gedrag van de verschillende plasmadeeltjes (Tabel 1). Door gebruik te maken van dit model, kan het gedrag van een grote hoeveelheid deeltjes worden beschreven door de evolutie van de dichtheden van de verschillende plasmadeeltjes doorheen de tijd te berekenen in een gegeven volume. Dit is gebaseerd op het oplossen van de reactiesnelheidsvergelijkingen voor alle deeltjesdichtheden.¹⁴ Hierbij wordt het plasma als uniform beschouwd. Dit wil zeggen dat er geen concentratiegradiënten

zijn en er dus geen transportverschijnselen optreden. De deeltjesdichtheden veranderen dus enkel door middel van chemische reacties.

Desondanks kan het 0D model wel de ruimtelijke afhankelijkheid van de deeltjes beschrijven. Immers, indien de stroom- of deeltjessnelheid in de reactor gekend is, kan de plasmachemie in functie van de residentietijd worden omgezet naar functie van de afgelegde weg in de reactor. Door het feit dat het plasma als uniform beschouwd wordt en enkel kan veranderen in functie van de tijd, beschrijft men als het ware een cilindrische *plug flow* reactor met een vlak snelheidsprofiel, waarbij de deeltjesdichtheden enkel veranderen in de axiale richting en niet in de radiale richting van de reactor. Een voordeel hiervan is dat dit model weinig rekentijd vraagt, terwijl het toch gebruik kan maken van een complexe chemie, maar het is uiteraard wel een benaderende methode.^{78,79}

Het 0D model gebruikt in dit werk is het ZDPlaskin model. Dit is een Fortran 90 computercode, ontwikkeld voor het berekenen van de deeltjesdichtheden en de gastemperatuur in functie van de tijd in niet-evenwichtsplasma's.⁸⁰

Een aantal vergelijkingen wordt opgelost om de verandering in de plasmasamenstelling te berekenen. De volgende reactiesnelheidsvergelijking wordt numeriek opgelost:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \left[(a_{ij}^R - a_{ij}^L) k_j \prod_i n_i^{L_i} \right] \quad (2)$$

Hierbij stelt n_i de dichtheid voor van deeltjessoort i , a_{ij}^R en a_{ij}^L stellen de linker- en rechter-stoichiometrische coëfficiënten voor van de volgende algemene reactie:



Met deeltjes i in de j -de reactie. Hierbij zijn A, B, C en D de verschillende deeltjes en a , b , c en d hun stoichiometrische coëfficiënten. $\delta\varepsilon$ stelt de eventuele energieverandering voor. De reactiesnelheidsconstanten k_j worden enerzijds uit de literatuur genomen of, zoals het geval is bij de meeste elektron impact reacties,

berekend met behulp van de *Boltzmann solver* (BOLSIG+), die zit ingebouwd in de ZDPlaskin code. Deze *Boltzmann solver* lost de Boltzmann vergelijking op voor de elektronen, en dit levert als oplossing de elektronenergiedistributiefunctie (EEDF). Voor het oplossen van deze vergelijking is het nodig de *cross secties* (werkzame doorsnedes) te kennen van de verschillende elastische en inelastische botsingen die de EEDF kunnen beïnvloeden. Deze cross secties worden uit de literatuur gehaald. De reactiesnelheidsconstanten van de zware deeltjes zijn voornamelijk afhankelijk van de gastemperatuur, terwijl reacties met elektronen verondersteld worden afhankelijk te zijn van de elektronenenergie (en dus de EEDF) of elektronentemperatuur, die op zijn beurt afhankelijk is van het gereduceerde elektrisch veld. De snelheidsconstante voor reacties met elektronen wordt op de volgende manier berekend:

$$k_j = \int_0^{\infty} \sigma_i(\varepsilon) f_e(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} d\varepsilon \quad (4)$$

In deze vergelijking stelt $f_e(\varepsilon)$ de elektronenergiedistributiefunctie (EEDF), m_e de massa van een elektron en $\sigma_i(\varepsilon)$ de cross sectie van de i-de reactie voor.⁸¹

De plasmachemie en dus ook de conversie wordt bepaald door de deeltjesdichtheden, de gas-, elektronen-, en vibrationele temperatuur.

De gastemperatuur kan worden berekend door het model zelf, maar vermits dit vaak niet accuraat genoeg is, wordt in deze thesis een gastemperatuursprofiel (kamertemperatuur tot 3500 K of lager naargelang de condities) ingevoerd vanuit een 3D fluid dynamics simulatie met zuivere CO₂.⁵⁴ Nunnally beschreef de gastemperatuur van een CO₂ plasma (2700 K) bij 150W en vond dat deze gelijkaardige resultaten gaf als met lucht (2350 K).⁸² Deze methode werd reeds toegepast voor *dry reforming*⁵⁷. De temperatuursprofielen elektronen- en vibrationele temperatuur worden door het 0D model zelf berekend. Het elektrisch veld wordt berekend m.b.v. van de *local field approximation* (lokale veld benadering).

$$E = \sqrt{P/\sigma} \quad (5)$$

$$\sigma \quad [A \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}]$$

$$P \quad [W \cdot m^{-3}]$$

Waarbij P de vermogensdichtheid voorstelt en σ de specifieke plasmageleidbaarheid.⁸³ De vermogensdichtheid wordt afgeleid uit het volume van de ontleding en het plasmavermogen. Het volume van de ontleding wordt uit 3D fluid plasma simulaties gehaald.⁴⁴ De specifieke plasmageleidbaarheid wordt geschat door vergelijking 5 bij het begin van de simulatie.

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot n_{e,begin}}{m_e \cdot v_m} \quad (6)$$

Waarbij e de lading van een elektron voorstelt ($1.6022 \cdot 10^{-19} C$), $n_{e,begin}$ de dichtheid aan elektronen bij het begin van de simulatie in m^{-3} , m_e de massa van een elektron en v_m de botsingsfrequentie in s^{-1} .⁸³ De specifieke plasmageleiding wordt bijgewerkt na iedere tijdstap door gebruik te maken van vergelijking 6.

$$\sigma_x = \frac{e \cdot v_d \cdot n_e}{(E/n)_{x-1} \cdot n_0} \quad (7)$$

v_d staat voor de driftsnelheid van de elektronen en wordt berekend met BOLSIG+. $(E/n)_{x-1}$ is het elektrisch veld uit de vorige tijdstap.

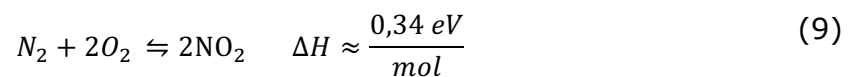
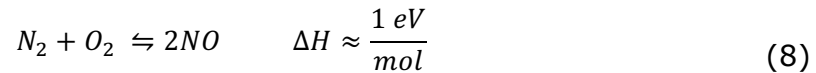
De vermogensdichtheid P wordt berekend vanuit het vermogen, dat wordt verkregen uit experimenten, gedeeld door het plasmavolume. Uit 3D fluid simulaties in een GAP blijkt dat de straal van het plasma ongeveer 2 mm is, rekening gehouden met het feit dat de simulaties werden uitgevoerd met argon en het eigenlijk gebruikte gas moleculair is, waardoor de temperaturen net buiten de boogontleding hoger zijn, en het plasma dus een groter volume inneemt.⁵⁴ Samen met de afmetingen van de kathode (10,20 mm) en de anode (16,30 mm) en de inlaat van 3 mm, wordt een plasmavolume van $0,37 \text{ cm}^3$ bekomen.

Het is mogelijk om de GAP via een 0D model te simuleren, vermits het plasma gestabiliseerd wordt in de *vortex* en ongeveer uniform is, waardoor de vermogensdichtheid als constant kan worden beschouwd en het gas dus ook dit constant vermogen ondervindt tijdens zijn gehele residentietijd.⁵⁴ De deeltjesdichtheid wordt dus in functie van de tijd berekend, waarbij geen rekening wordt gehouden met de plaats. Deze tijdsafhankelijke variaties kunnen wel naar

spatiale variaties omgevormd worden en vice versa. De plasmakolom wordt dus beschouwd als een *plug flow* reactor, waarbij de plasma-samenstelling varieert in functie van de afstand die het gas heeft afgelegd, wat hetzelfde is als het verloop van de gassamenstelling in de tijd, zoals gesimuleerd in het model.⁵⁷

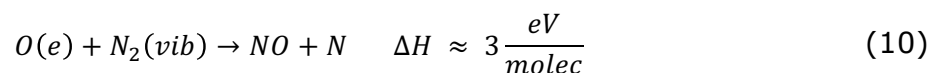
2.2.1 Plasma-gebaseerde synthese van stikstofoxides vanuit zuurstof- en stikstof

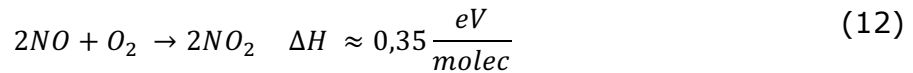
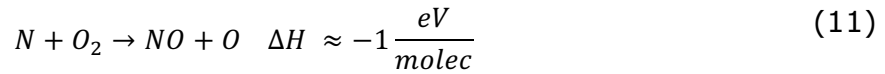
De NO_x synthese vanuit een N₂/O₂ mengsel ziet er als volgt uit:



Dit proces werd, zoals eerder aangehaald, voor het eerst uitgevoerd op industriële schaal door Birkeland en Eyde.

De omzetting van N₂ gebeurt het meest energie-efficiënt wanneer de limiterende stap, nl. de dissociatie van N₂, plaatsvindt via een proces dat wordt gestimuleerd door vibrationele excitatie. Wanneer een vibrationeel geëxciteerde molecule is gevormd, wordt deze verder geëxciteerd door VV/VV' – relaxaties, een proces waarbij vibrationeel geëxciteerde moleculen energie uitwisselen. Hierdoor kunnen er hoog vibrationeel geëxciteerde moleculen gevormd worden. Een vibrationeel geëxciteerde stikstofmolecule kan de energiebarrière voor dissociatie lager maken of overwinnen en reageren met een voldoende elektronisch geëxciteerd atomair zuurstof, ter vorming van een eerste NO molecule en atomair stikstof. Dit atomair stikstof reageert verder met een zuurstofmolecule ter vorming van een tweede NO molecule en atomair zuurstof, dat vervolgens weer kan reageren met een vibrationeel geëxciteerde stikstofmolecule. Dit mechanisme wordt het Zeldovich mechanisme genoemd³⁶ (reacties 10 – 11). NO kan vervolgens verder geoxideerd worden door reactie met O₂, tot vorming van NO₂ (reactie 12), wat eveneens kan gebruikt worden in de synthese van meststoffen.¹⁴





Bovenstaand mechanisme vindt traditioneel plaats bij een hoge temperatuur tijdens verbranding en explosies, maar kan ook plaatsvinden in een niet-thermisch plasma bij lagere temperaturen.³⁶

De dissociatie van N_2 via vibrationele excitatie is niet alleen het meest efficiënte, maar ook vaak het dominantste mechanisme vermits, zoals in de volgende sectie wordt uitgelegd, de meeste energie wordt overgedragen aan elektronen, die verder vibrationele excitatie teweegbrengen.³⁶

De vibrationele niveaus van de moleculen opgenomen in het model zijn dus van belang voor het goed beschrijven van de plasmachemie. Hieronder wordt beschreven hoe deze worden geïmplementeerd in het 0D model.

2.2.2 Vibrationele niveaus van N_2

In dit werk wordt de splitsing van N_2 bestudeerd met een nuldimensionaal (0D) kinetisch model (zie hierboven). Dit model incorporeert een set vibrationeel geëxciteerde niveaus en hun bijhorende reacties, zoals elektron impact reacties, elektron-ion recombinaties, ion-ion, ion-neutraal, en neutraal-neutraal reacties (zie verder).⁷⁹ Het belang van de vibrationeel geëxciteerde niveaus van stikstofgas bij deze reacties wordt hier toegelicht, vermits deze een belangrijke rol spelen bij stikstoffixatie in een *gliding arc* plasmatron.³⁶

De elektronenenergieën die voor de meest effectieve vibrationele excitatie zorgen in niet-thermische plasma's zijn 1 – 3 eV. Dit stemt normaalgezien overeen met het maximum in de EEDF voor een GAP. De snelheidsconstanten, bekomen door de cross secties te integreren over de EEDF, zijn hierdoor hoog, tot $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$. Bij een elektronenenergie van 1 – 3 eV gaat dus de overgrote meerderheid (95%) van de energie naar vibrationele excitatie.^{36,79} Dit is duidelijk te visualiseren door de fractie aan elektronenenergie die wordt verloren aan verschillende soorten inelastische botsingen (excitatie, ionizatie, dissociatie van N_2 en O_2) uit te zetten in functie van de elektronenenergie en het gereduceerd elektrisch veld. (Figuur 3) Bij typische

waarden voor een GA ontlading, afgebakend door de gestippelde verticale lijnen, wordt de grootste fractie aan energie overgedragen aan vibrationele excitatie van N_2 .¹⁴

Vibrationele excitatie is gewenst bij het splitsen van N_2 m.b.v. plasma, vermits dit de meest energie-efficiënte manier is om zo een stabiele molecule te dissociëren. In dit geval is namelijk exact de dissociatie-energie nodig.⁷⁹ Wang et al.¹⁴ analyseerden de processen belangrijk voor de plasma-gebaseerde omzetting van N_2 in een klassieke *gliding arc*, via 0D-modellering, en kwamen tot de conclusie dat deze vibrationele niveaus inderdaad een grote bijdrage leveren aan de conversie. Het is dus belangrijk dat deze worden geïmplementeerd in het model.¹⁴ Stikstofgas wordt immers sterk vibrationeel geëxciteerd door elektron impact excitatie, en deze vibrationeel geëxciteerde stikstofmoleculen worden omgezet in NO_x .⁵⁸

2.2.3 Reactiesnelheidsconstanten voor vibrationele excitatie

Er zijn drie grote types reacties waar vibrationale energie belangrijk is: elektron impact excitatie, vibrationele energie-uitwisseling en chemische reacties.

De snelheidsconstanten voor electron impact vibrationele excitatie, waarbij de lagere vibrationele niveaus van stikstof en zuurstof kunnen worden aangeslagen, worden afgeleid uit de Phelps cross-secties uit de LXCAT database⁸⁴. De cross secties voor vibrationele excitatie van niveau n naar niveau m kunnen worden afgeleid door gebruik te maken van de Fridman benadering voor meer-kwantum-vibrationele excitatie (*Fridman approximation for multi-quantum-vibrational excitation*), gebaseerd op de volgende empirische formule.³⁶

$$\sigma_{nm}(\varepsilon) = \frac{\exp(-\alpha(m - n - 1))}{1 + \beta n} \sigma_{01}(\varepsilon + E_{01} - E_{nm}) \quad (13)$$

$$E_{01} = E_1 - E_0$$

$$E_{nm} = E_m - E_n \quad \text{Met } E_x \text{ de corresponderende drempel energie}$$

Dit is nodig vermits er een gebrek is aan data die de excitatie naar hogere vibrationele niveaus beschrijft.⁸⁵ De Fridman benadering verschuift de cross sectie op de energieschaal, om de verandering in drempelenergie in rekening te brengen.¹⁴ Dit

gebeurt door gebruik te maken van de parameters α en β , in het geval van N_2 respectievelijk 0,7 en 0,05. Voor O_2 werd $\alpha = 0,7$ gebruikt,³⁶ maar er is geen waarde voor β bekend, vermits er niet genoeg data beschikbaar is over de excitatie van $O_2(v_1)$ naar hogere vibrationele toestanden. Voor de eenvoud wordt β voor O_2 gelijk aan 0 gesteld, dit betekent dat er vanuit wordt gegaan dat σ_{12} gelijk is aan σ_{01} .¹⁴

De cross secties voor elektron impact deëxcitatie zijn afkomstig van de excitatie crosssecties d.m.v. het *detailed balance* principe, beschreven in ref.⁸⁵. Een molecule kan vibrationele energie uitwisselen d.m.v. VT relaxatie (*vibrational-translational*), VV relaxatie (*vibrational-vibrational*), waarbij de energie wordt uitgewisseld in dezelfde vibratiemode tussen twee moleculen, of VV' relaxatie, waarbij energie uit verschillende vibratiemodes wordt uitgewisseld.⁸⁵ De VT relaxatie snelheidsconstanten van de vibratieniveaus van N_2 en O_2 worden bepaald door het *Forced Harmonic Oscillator* (FHO) model.^{86,87} Deze methode geeft resultaten die goed overeenkomen met exacte kwantum methodes.⁸⁸ De VV relaxatie zorgt voor een stapgewijze *ladder climbing* van de lagere niveaus naar de hogere, en is dus van groot belang. Deze reactiesnelheidsconstanten worden eveneens berekend met het FHO model, voor zowel O_2 als N_2 .⁸⁷ In dit model wordt er verondersteld dat een transfer van maximaal één kwantum kan plaatsvinden, vermits de meer-kwanta relaxaties een snelheid hebben die twee grootte-orde lager zijn.⁸⁷

Vibrationeel geëxciteerde moleculen ondergaan dezelfde chemische reactie als hun tegenhanger in de grondtoestand. De vibrationele energie van de moleculen kan wel de energiedrempel voor een reactie verlagen. De snelheidsconstanten van dit soort reacties worden dus berekend door die van de grondtoestand te vermenigvuldigen met een bepaalde exponentiële factor, die de verlaging van de energiebarrière in rekening brengt, zoals beschreven in het Fridman-Macheret α -model.^{36,87}

$$k(E_v, T_g) = A_0 \exp\left(\frac{-E_a - \alpha E_v}{T_g}\right) \theta(E_a - \alpha E_v) \quad (14)$$

A_0 is de pre-exponentiële factor, α staat voor de efficiëntie van de excitatie-energie in het overwinnen van de energiebarrière, $\theta(E_a - \alpha E_v) = 1$ vermits $E_a > 0$, en E_v is de energie van het vibrationeel niveau. Voor het bepalen van α werden de richtlijnen

beschreven in ref. ³⁶ toegepast. Deze waarde verandert naargelang de reactie een binding verbreekt, meteen of via een complex, en hieruit een geëxciteerde of niet-geëxciteerde molecule ontstaat, en ook naargelang deze reactie endo-, exotherm of thermoneutraal is.³⁶

- wanneer er geen bindingen breken, is α zeer laag (vb. 0,03).
- wanneer er wel bindingen breken in de vibrationeel geëxciteerde deeltjes, wordt α gelijk aan 0,9 genomen.
- wanneer er buiten puntje 2 ook een atoom wordt getransfereerd, wordt α gelijk aan 1,0 genomen.

In sectie 1.5.2 werd besproken hoe een klassieke *gliding arc* evolueert van een thermisch naar een niet-thermisch plasma. Door de hoge ontladingsfrequentie is het regime 90% niet-thermisch en kunnen we het thermisch gedeelte negeren. Het temperatuurprofiel in de *arc* is afkomstig van 3D *fluid* simulaties met CO_2 , beginnende vanaf kamertemperatuur tot de maximumtemperatuur van 1000 – 3500 K (zie voorheen).

2.3 BEREKENING VAN DE CONVERSIE EN ENERGIECONSUMPTIE

Het OD – model berekent de deeltjesdichtheden in functie van de tijd, zoals hierboven uitgelegd. Door de deeltjesdichtheden aan het begin en het einde met elkaar te vergelijken, kan de (absolute) conversie van stikstof en zuurstof en de opbrengst aan NO_x worden berekend, zoals beschreven in vergelijking 15.

$$\chi_{N_2} [\%] = \frac{1 - n_{N_2,e} \cdot v_e}{n_{N_2,i} \cdot v_i} \cdot 100 \% \quad (15)$$

Waarbij $n_{N_2,e/i}$ de eind/initiële dichtheid van N_2 voorstelt in m^{-3} en $v_{e/i}$ de eind/initiële gassnelheid in $m \ s^{-1}$. Voor zuurstof wordt de conversie analoog berekend. De ontlading neemt niet de gehele reactor in, en bijgevolg dient de conversie geschaald te worden, rekening houdend met de effectieve hoeveelheid gas die zich door de *arc* zal verplaatsen (hier verondersteld als 14,8 %).⁵⁷ De effectieve conversie houdt rekening met de ingevoerde fractie O_2 en N_2 , door de absolute conversies te

vermenigvuldigen met hun respectievelijke fractie. De som van de effectieve conversies is gelijk aan de totale conversie.

De specifieke energie input wordt als volgt berekend:

$$SEI \left[\frac{kJ}{L} \right] = \frac{\text{plasma vermogen [kW]}}{\text{stromingssnelheid} \left[\frac{l}{min} \right]} \cdot 60 \left[\frac{s}{min} \right] \quad (16)$$

Of kan ook worden uitgedrukt in eV/molecule:

$$SEI [eV \cdot molecule^{-1}] = \frac{SEI[kJ \cdot L^{-1}] \cdot V_{mol}[L \cdot mol^{-1}] \cdot 10^3[J \cdot kJ^{-1}]}{1,6 \cdot 10^{-19}[J \cdot eV^{-1}] \cdot 6,022 \cdot 10^{23}[molecules \cdot mol^{-1}]} \quad (17)$$

De energieconsumptie wordt berekend in MJ/mol, zodat de waarden kunnen worden vergeleken met de literatuur:

$$EC_{N_2/O_2} \left[\frac{MJ}{mol} \right] = \frac{SEI[kJ \cdot L^{-1}] \cdot V_{mol}[L \cdot mol^{-1}]}{X_a \cdot 1000} \quad (18)$$

De factor 1000 dient om KJ/mol om te zetten in MJ/mol. X_a is uitgedrukt in een fractie en dus dimensieloos.

2.4 CHEMIESET

De chemieset is gebaseerd op die van Wang et al.¹⁴, waar deze succesvol werd gebruikt voor het simuleren van een O_2/N_2 plasma in een klassieke *gliding arc*. Deze chemieset werd voorheen ook gevalideerd voor een microgolf- en DBD – ontleding voor een N_2/CO_2 - plasma.⁸⁷ De deeltjes die in dit model in rekening worden gebracht zijn opgelijst in Tabel 1. Naast de invoergassen N_2 en O_2 worden in het model verschillende soorten neutrale deeltjes, ionen, elektronen, radicalen en geëxciteerde deeltjes beschouwd. v_x staat voor een vibrationeel geëxciteerde molecule van niveau x en E_x staat voor een elektronisch geëxciteerd deeltje.

Tabel 1 Overzicht van de deeltjes in rekening gebracht in het model.

Neutrale moleculen	Geladen deeltjes	Radicalen	Geëxciteerde deeltjes
	Elektronen (E)		
N_2	N^+, N_2^+, N_3^+, N_4^+	N	$N_2(v_1 - v_{24}), N_2(C^3\Pi_u),$ $N(2D), N_2(A^3\Sigma_u), N_2(A^1\Sigma_u),$ $N_2(B^3\Pi_g), N_2(E_1), N_2(W^3\Delta_u), N_2(E^3\Sigma_u)$ $N_2(E^3\Sigma_g), N_2(A^1\Pi_G), N_2(W^1\Delta_u), N_2(A\Sigma_g)$
O_2, O_3	$O^+, O_2^+, O_4^+, O^-, O_2^-, O_3^-, O_4^-$	O	$O_2(v_1 - v_4), O_2(E_1 - E_2)$
$NO, N_2O, NO_2, NO_3,$ N_2O_5, N_2O_3, N_2O_4	$NO^+, N_2O^+, NO_2^+, NO^-$ $N_2O^-, NO_2^-, NO_3^-, O_2^+N_2$		

3. DOELSTELLING VAN DEZE MASTERTHESIS

Tijdens dit eindwerk wordt er gewerkt met 0D simulaties van een N_2/O_2 plasma in een *gliding arc plasmatron* met oog op de vorming van NO_x verbindingen. Het model wordt aangepast vanuit een reeds gevalideerd model van een klassieke GA voor hetzelfde gasmengsel en wordt vervolgens vergeleken met experimenten. De conversie en achterliggende mechanismen worden bekeken om meer inzicht te krijgen in hoe dit proces kan worden geoptimaliseerd en in hoeverre dit verschilt met een klassieke GA. Verder wordt er ook aandacht geschonken aan de vibrationele niveaus van stikstofgas en hoe hun distribute wordt beïnvloed door de reactorcondities en bijgevolg ook de mechanismen voor vorming van NO_x . Op deze manier hoop ik om meer inzicht te krijgen in dit soort plasmaomzetting, waardoor het proces zou kunnen worden geoptimaliseerd.

4. METHODE

Om het model te valideren werden er experimenten uitgevoerd in de GAP binnen de groep PLASMANT, door Dr. Hafezkhiani, die vervolgens konden worden vergeleken met simulaties onder dezelfde reactorcondities, nl. totale gasstroomsnelheid van 10 L/min, 10 – 90% O_2 (in stappen van 10%), experimenteel bepaald vermogen voor iedere N_2/O_2 verhouding (orde van 356 – 415 W, zie Appendix Tabel 1), een druk van 1 bar en een temperatuurprofiel bekomen uit 2D – 3D simulaties in een GAP met CO_2 (zie Figuur 4).

Om een vergelijking op te stellen met een klassieke GA werd er gesimuleerd onder condities waardoor de residentietijd en SEI gelijk zouden zijn met de simulatie en experimenten die werden uitgevoerd in een klassieke GA.

Ten slotte werden er simulaties uitgevoerd onder een reeks condities (Tabel 2) waarbij telkens één parameter werd aangepast, met als basis 200 W, 10 L/min en 1 bar (vetgedrukt in Tabel 1). Het temperatuurprofiel werd telkens aangepast, rekening houdend met de (zie Figuur 4). De stromingssnelheden en de vermogens zijn gebaseerd op reeds gerapporteerde waarden in een GAP.⁵⁶ Als laatste wordt er gefocust op lagere drukken, vermits deze vaak een positieve invloed hebben op plasma conversie.⁹²

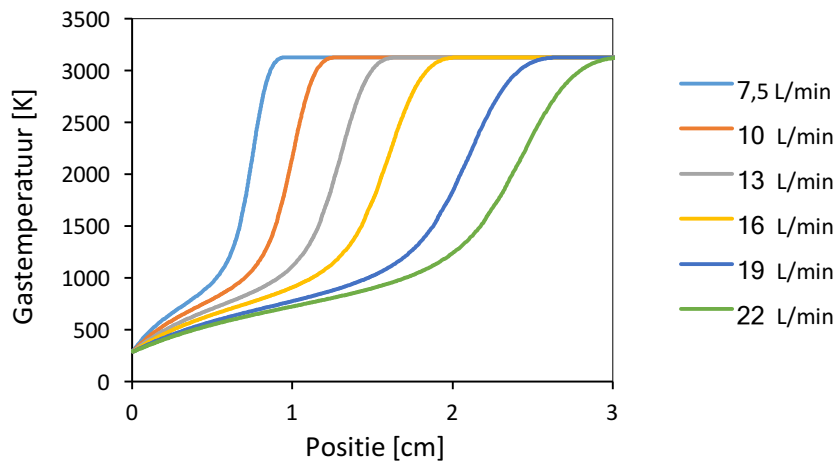
Tabel 2 Invoerwaarden voor de simulaties.

	Conditie				
Temperatuur [K]	1000	1500	2000	2500	3100
Stromingssnelheid [L/min]	10	13	16	19	21
Druk [mbar]	10	100	1000	1500	
Vermogen [W]	200	300	500	700	
Percentage O_2 [%]	10 – 90 in stappen van 10 %				

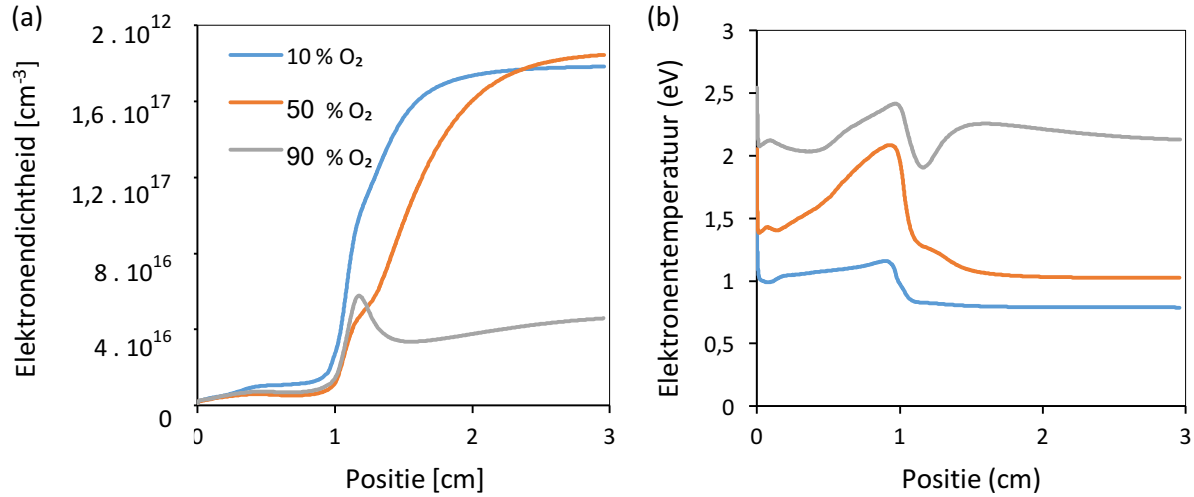
5. RESULTATEN EN BESPREKING

5.1 BESPREKING VAN DE GASTEMPERATUUR, VIBRATIONELE TEMPERATUUR, ELEKTRONENTEMPERATUUR EN –DENSITEIT

Zoals uitgelegd in sectie 2.2 wordt een temperatuurprofiel aangelegd in de *arc*. Dit profiel wordt verondersteld onafhankelijk te zijn van de samenstelling van het invoermengsel, de druk en het vermogen. Het is echter wel afhankelijk van de stromingssnelheid. Hoe groter de stromingssnelheid, hoe later het temperatuursmaximum wordt bereikt. Figuur 4 toont het temperatuurprofiel bij verschillende stromingssnelheden (7,5;10;13;16;19;22 L/min) in functie van de positie.



Figuur 4 Temperatuurprofiel voor verschillende stromingssnelheden. (7,5;10;13;19;22 L/min)



Figuur 5 Evolutie van de elektronendichtheid (a) en de elektronentemperatuur (b) in functie van de positie, voor 10, 50 en 90% O₂ bij 200W, 10 L/min, 1 bar en 3000 K.

Figuur 5 toont de evolutie van de berekende elektronendichtheid (a) en elektronentemperatuur (b). In het begin (0 – 1 cm) is de elektronendichtheid nog laag, er is immers nog niet veel ionisatie opgetreden, en is de elektronentemperatuur hoog, vermits de energie verdeeld wordt over het klein aantal elektronen dat dan nog maar aanwezig is. Wanneer de elektronendichtheid toeneemt (na 1 cm), daalt als gevolg de elektronentemperatuur. Voor 90% O₂ is dit niet het geval. Ondanks dat O₂ (12,1 eV⁹⁰) een lagere ionisatiepotentiaal bezit dan N₂ (15,6 eV⁹¹), is O₂ meer elektronegatief. Een plasma met voornamelijk O₂, is dus rijk aan negatieve ionen, waardoor er minder vrije elektronen beschikbaar zijn. De elektronendichtheid piekt kort in een 90% O₂ plasma, aangezien dan er voldoende energie beschikbaar is om de ionisatiepotentiaal te overwinnen, net zoals voor N₂. De elektronendichtheid daalt echter snel terug in een zuurstofrijk plasma, door elektron aanhechting. De elektronentemperatuur volgt logischerwijs het tegenovergesteld verloop.

De vibratoire temperatuur kan als volgt uit de VDF worden afgeleid:

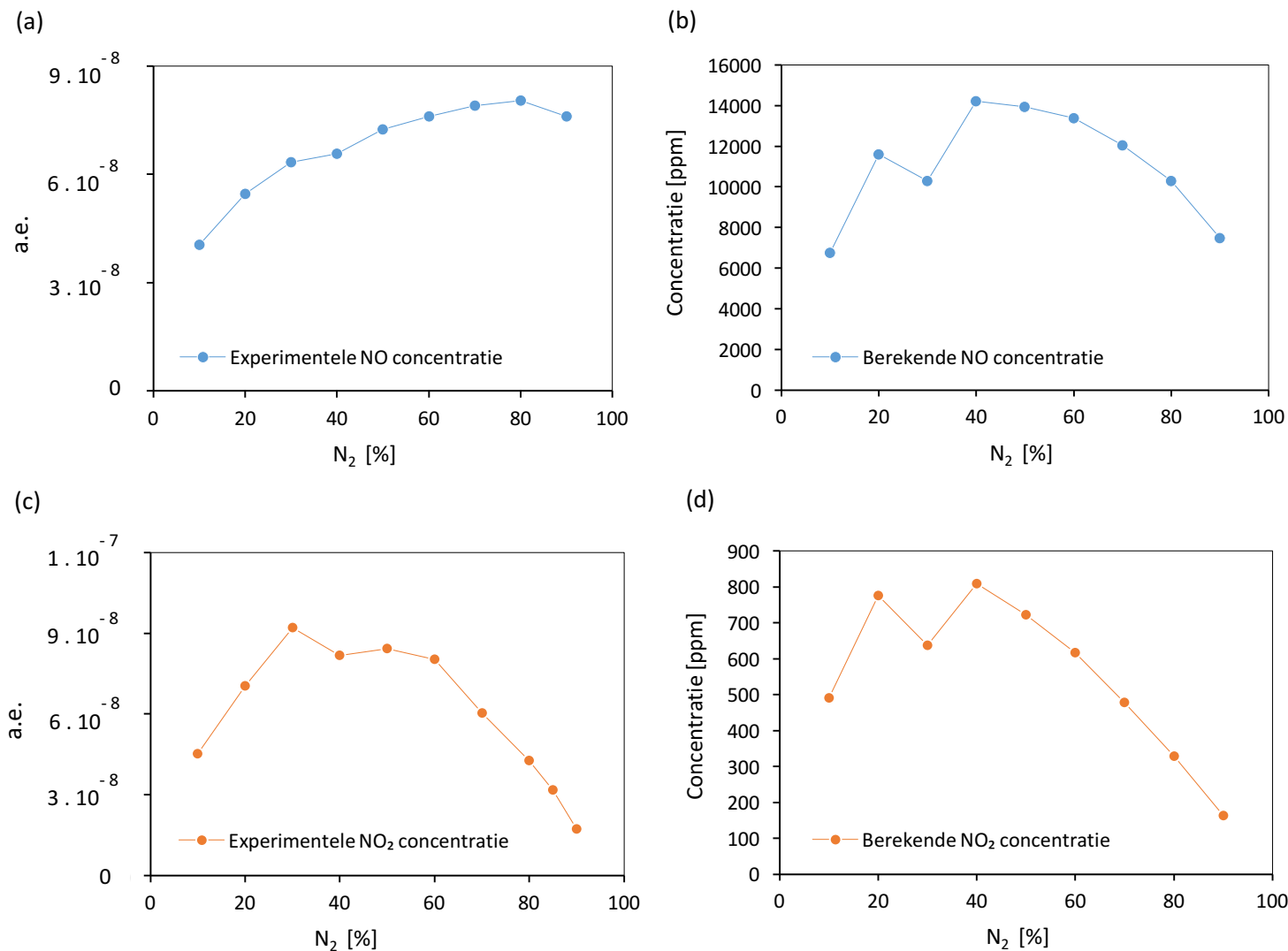
$$T_v = \frac{1}{24} \sum_{n=1}^{24} - \frac{E_n}{\ln\left(\frac{n_n}{n_0}\right)} \quad (19)$$

Waar E_n de energie van het vibrationeel niveau n voorstelt en n_n en n_0 respectievelijk de dichtheden van niveau n en het grondniveau (0). Voor de reactorcondities die

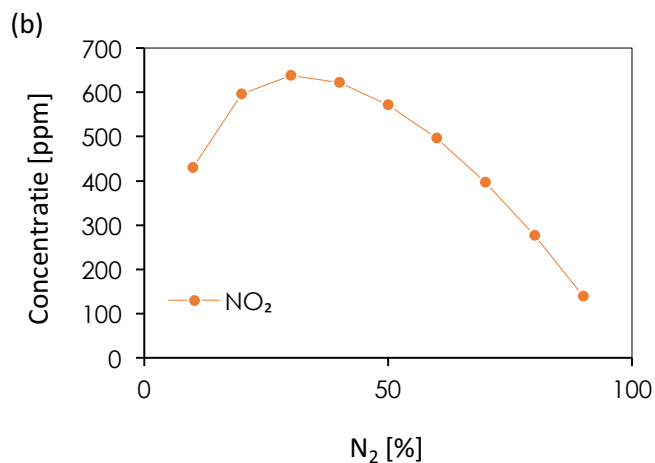
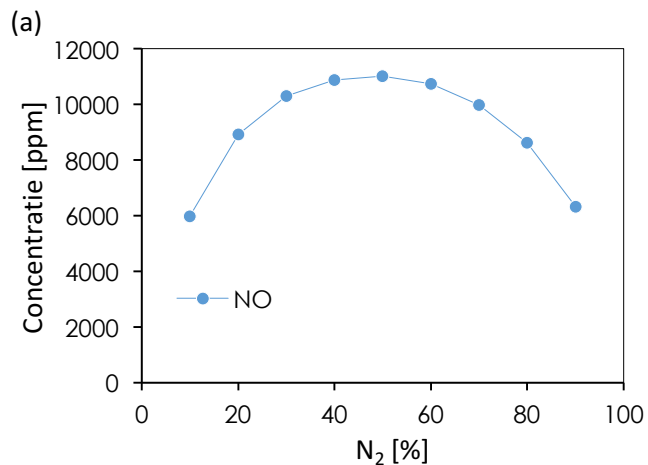
werden gebruikt ter vergelijking met het experiment (zie sectie 5.2) ligt deze temperatuur tussen de 3100 en 3200 K (0,267 en 0,282 eV), m.a.w. rond de maximale gastemperatuur in de GAP.

5.2 VALIDATIE VAN HET MODEL

Onderstaande figuren geven de vergelijking weer tussen het model en de experimenten, uitgevoerd in de GAP met een N_2/O_2 plasma. Er dient opgemerkt te worden dat deze experimenten niet gekalibreerd zijn, en dus enkel de trends van NO_x kunnen worden vergeleken in plaats van absolute concentraties. De experimentele opbrengst van NO (Figuur 6a) toont een licht parabolisch verloop, maar stijgt vooral naarmate de stikstofconcentratie stijgt. Dit komt overeen met de simulaties (Figuur 6b), al is deze trend meer uitgesproken parabolisch bij de berekeningen. De experimentele opbrengst van NO_2 (Figuur 6d) toont een duidelijk parabolisch verloop, in overeenstemming met de berekende opbrengst (Figuur 6c), echter de NO_2 concentratie is veel lager dan de berekende NO concentratie. Dit kan nog niet uit de experimenten worden afgeleid, vermits deze nog niet zijn gekalibreerd. Echter, Ramakers heeft de NO en NO_2 concentraties kwantitatief bepaald voor een CO_2/N_2 GAP, en vond dat de NO_2 concentratie een factor 20 lager is dan de NO concentratie.⁹³ Dit komt redelijk overeen met onze berekende resultaten, al kan een exacte vergelijking niet gemaakt worden, gezien het een verschillend gasmengsel betreft. De overeenkomst is redelijk, voor zover vergelijking mogelijk is, en dus kan het model gebruikt worden voor verdere analyse van de mechanismen.



Figuur 6 Relatieve experimentele concentratie van NO (a) en NO_2 (c), en berekende concentratie van NO (b) en NO_2 (d) met het OD -model, onder dezelfde condities als in de experimenten. De y-as van (a) en (c) is uitgedrukt in een arbitraire eenheid (a.e.).



Figuur 7 Berekende NO (a) en NO_2 (b) concentraties in een GAP in functie van het percentage aan N_2 , bij de GA condities zoals beschreven in de tekst.

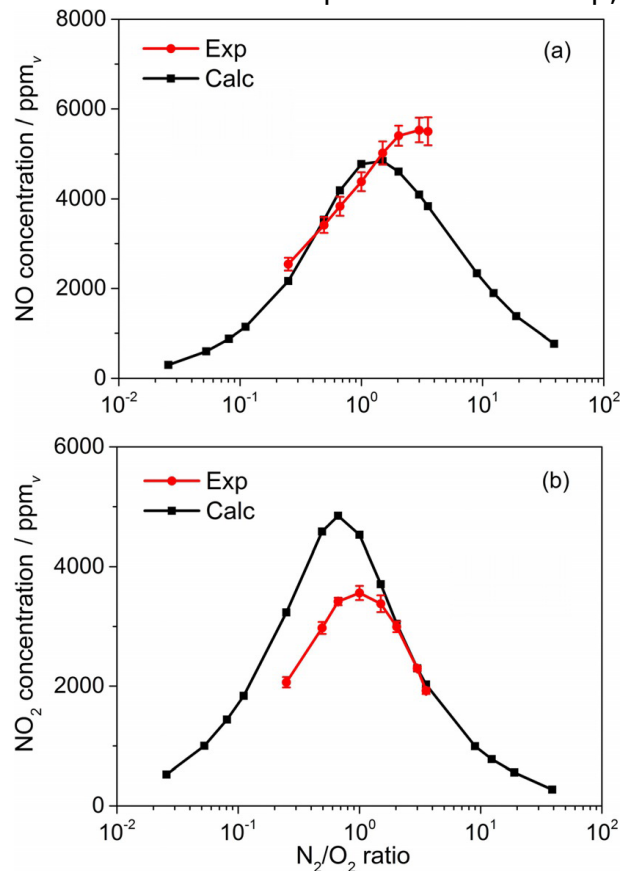
5.3 VERGELIJKING VAN DE MECHANISMEN MET EEN KLASSIEKE GLIDING ARC

Om plasma-gebaseerde stikstoffixatie in een GAP en een klassieke GA te vergelijken, wordt de berekende NO en NO_2 concentratie in de GAP uitgezet in functie van de N_2 fractie in het ingevoerde gasmengsel (Figuur 7). De condities zijn zo gekozen dat de residentietijd in het plasma en de specifieke energie input (SEI) gelijk zijn aan die gebruikt in het artikel van Wang et al.¹⁴ Dit komt neer op een stromingssnelheid van 7,5 l/min en een vermogen van 175 W bij een druk van 1 bar. We vergelijken deze resultaten met de NO en NO_2 concentraties in een klassieke GA bij dezelfde condities, weergegeven in Figuur 8. De temperaturen zijn eigen aan de klassieke GA en GAP zelf: in

de klassieke GA is de temperatuur tussen de 1000 en 1500 K lineair dalend doorheen de GA, terwijl in de GAP de temperatuur snel stijgt tot 3000 K (Figuur 4).

De NO concentratie heeft een parabolisch verloop in beide GA reactoren, met een maximum bij een 1/1 verhouding van N_2/O_2 . Dit is logisch aangezien N_2 en O_2 beide precursoren zijn voor de aanmaak van NO . De berekende NO concentratie bereikt in

een GAP een maximum van 11021 ppm, terwijl dit in een klassieke GA lager ligt, rond 5000 ppm (Figuur 8). De NO_2 concentratie vertoont ook een parabolisch verloop, met een maximum bij een 30/70 verhouding van N_2/O_2 . De vorming van NO_2 bereikt een maximum bij een hoger O_2 percentage dan NO vermits er meer O_2 nodig is voor de vorming van NO_2 . Dit is eveneens het geval in de klassieke GA. De absolute waarden zijn daarentegen zeer verschillend. De berekende waarde in een GAP bereikt een maximum van 640 ppm, terwijl in een klassieke GA een maximum concentratie van 5000 ppm bereikt wordt. De NO_2 concentratie in de GAP is dus veel lager, en de NO concentratie hoger. We kunnen dit nog niet vergelijken met experimenten in de GAP, vermits de gemeten waarden nog niet gekalibreerd zijn. Echter, uit de gemeten waarden voor een CO_2/N_2 GAP blijkt ook dat de NO_2 concentratie een factor 20 lager is dan de



Figuur 8 Berekende en experimentele NO_x concentraties in klassieke GA in functie van de N_2/O_2 verhouding.¹⁴

NO concentratie, wat goed overeen komt met onze berekeningen voor een N_2/O_2 mengsel. De reden waarom in de GAP de NO_2 concentratie zoveel lager is dan in een klassieke GA is mogelijk de hogere temperatuur. Simulaties bij 2000 K geven een maximum NO_2 concentratie van 266 ppm bij 70% N_2 en een maximum NO concentratie van 479 ppm bij 60% N_2 , bij respectievelijk 0,09 en 0,08% conversie. Bij deze lagere temperatuur verschillen de concentraties dus slechts een factor 2, terwijl dit bij 3000 K een factor 20 is. Dit is een indicatie dat de hoge gastemperatuur in de GAP de NO_2 vorming onderdrukt.

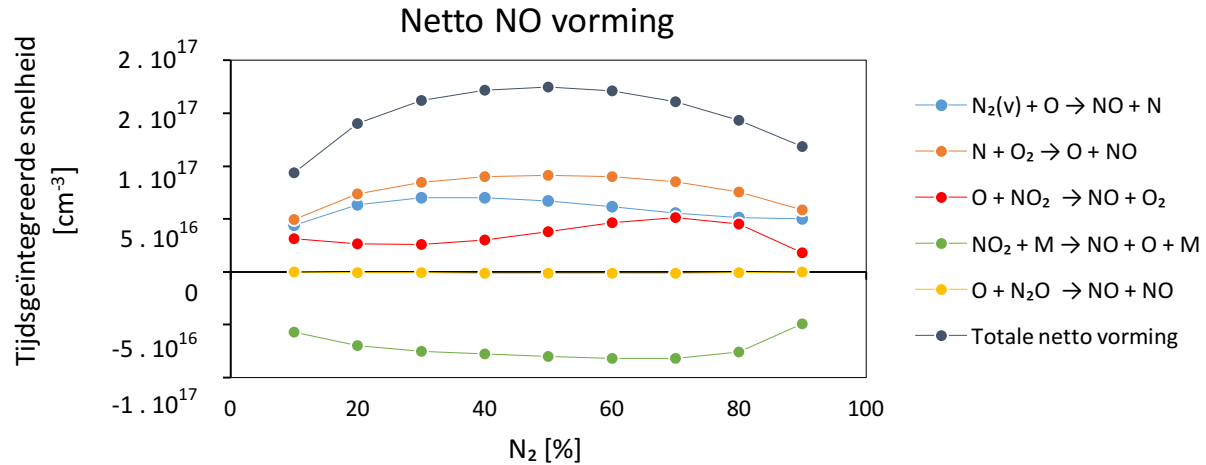
Om de verschillen in de NO en NO_2 concentraties tussen de klassieke GA en de GAP te verklaren, worden de achterliggende mechanismen vergeleken, om meer inzicht te krijgen in de invloed van de stikstof – zuurstof verhouding op de productie en het

verlies van NO_x . De energie-efficiëntie en dus deels de bruikbaarheid van de plasmareactor wordt immers bepaald door de mechanismen die aan de basis liggen van het breken van de stikstof-stikstofverbinding. In een klassieke GA wordt de NO_x vorming geïnduceerd door elektron impact vibrationele excitatie van N_2 en O_2 (Figuur 3), waardoor de energiebarrière efficiënter kan worden overwonnen, gevolgd door het Zeldovich mechanisme (zie sectie 2.2.1).¹⁴ Het gereduceerd elektrisch veld in een GAP neemt waarden aan in hetzelfde bereik, er kan dus verwacht worden dat in deze reactor eveneens elektron impact vibrationele excitatie een grote rol speelt. In Tabel 3 worden de belangrijkste reacties voor de aanmaak en het verlies van NO en NO_2 in een GAP weergegeven.

Tabel 3 De belangrijkste vormings- en verliesreacties van NO_x met hun respectievelijke kleur, zoals weergegeven in Figuur 9 - Figuur 14.

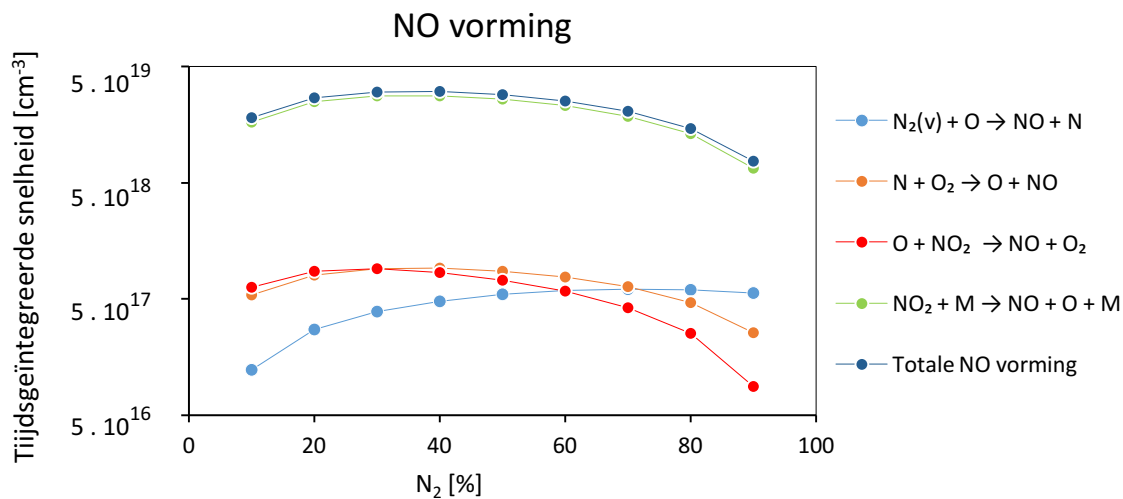
Naam	Reactie
R1	$N_2(v) + O \rightarrow NO + N$
R2	$N + O_2 \rightarrow O + NO$
R3	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$
R4	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$
R5	$O + N_2O \rightarrow NO + NO$

De netto tijdsgeïntegreerde reactiesnelheden voor de vorming van NO , voor de volledige residentietijd, worden uitgezet in functie van de % N_2 verhouding, alsook de absolute vormings- en verliessnelheden van NO , in Figuur 9 - Figuur 11. Een negatieve netto reactiesnelheid wijst erop dat de omgekeerde reactie belangrijker is.

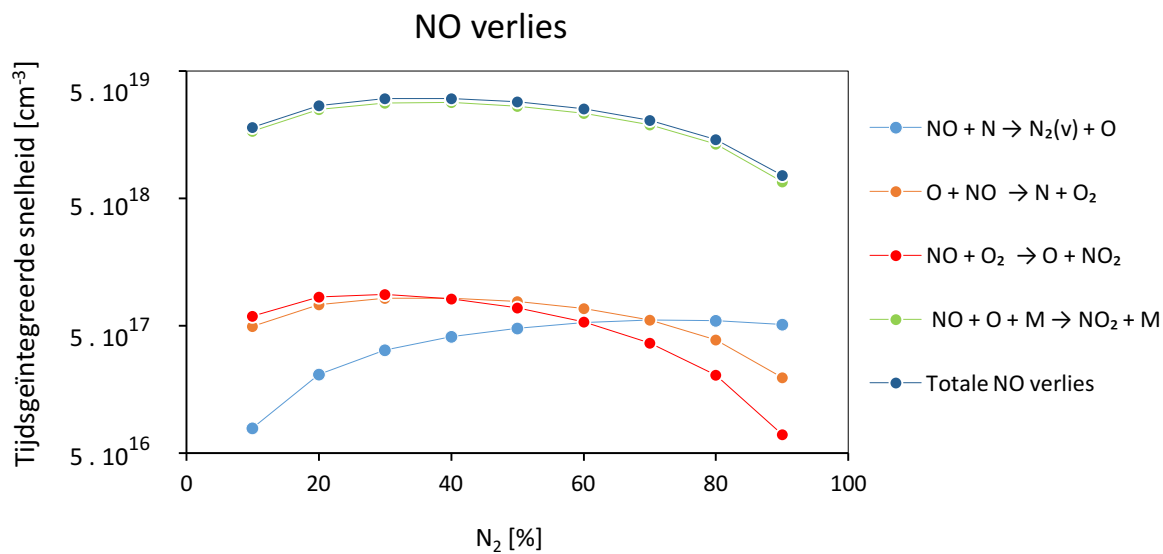


Figuur 9 Netto tijdsgeïntegreerde snelheden van de NO - vormingsreacties in functie van het percentage aan N₂

Wanneer de heen- en terugreactie in rekening wordt gebracht, levert reactie R2 (oranje) de grootste bijdrage voor NO vorming (Figuur 9). Zijn snelheid stijgt licht wanneer het aandeel N₂ stijgt en daalt weer wanneer de hoeveelheid O₂ lager is dan 40%, vermits deze reactie zowel stikstof als zuurstof nodig heeft. De splitsing van N₂ vindt voor 95 % plaats vanuit vibrationeel geëxciteerd stikstofgas. Dit is ook het tweede grootste netto proces voor vorming van NO (R1; blauw). Reactie R3 (rood) is het derde grootste NO vormingsproces en stijgt wanneer de fractie O₂ daalt. De afbraak van NO vindt voor 92% plaats via reactie R4 (groen), met vorming van NO₂ (zie verder). Andere reacties, zoals R5 (geel), leveren geen netto bijdrage, vermits de heen- en terugreactie elkaar opheffen.



Figuur 10 Tijdsgeïntegreerde snelheden van de NO vormingsreacties in functie van de fractie N₂.



Figuur 11 Tijdsgeïntegreerde snelheden van de NO verliesreacties in functie van de fractie N₂.

De belangrijkste vormingsreactie is de reactie van NO₂ met een willekeurige molecule in het plasma (M) (Figuur 10; R4: groen), maar deze wordt in grote mate tegengewerkt door zijn teruggaande reactie (NO + O + M → NO₂ + M; Figuur 12) en is netto gezien een verliesreactie (zie Figuur 9). Voor zowel verlies als vorming zijn reactie R3 (rood) en R2 (oranje) respectievelijk de tweede en derde belangrijkste processen bij N₂ fracties lager dan 60%, met elk een bijdrage van ongeveer 3%. Reactie R1 (licht blauw) en R2 (oranje) worden belangrijker bij N₂ fracties boven 60%.

De trends van de verlies- en vormingsreacties zijn heel gelijkend, en de tijdsgeïntegreerde snelheden van de heen- en terugreacties liggen zeer dicht bij elkaar. Toch zijn er minieme verschillen (niet zichtbaar op deze logaritmische schaal), die aanleiding geven tot de netto reactiesnelheden voor vorming van NO in Figuur 9.

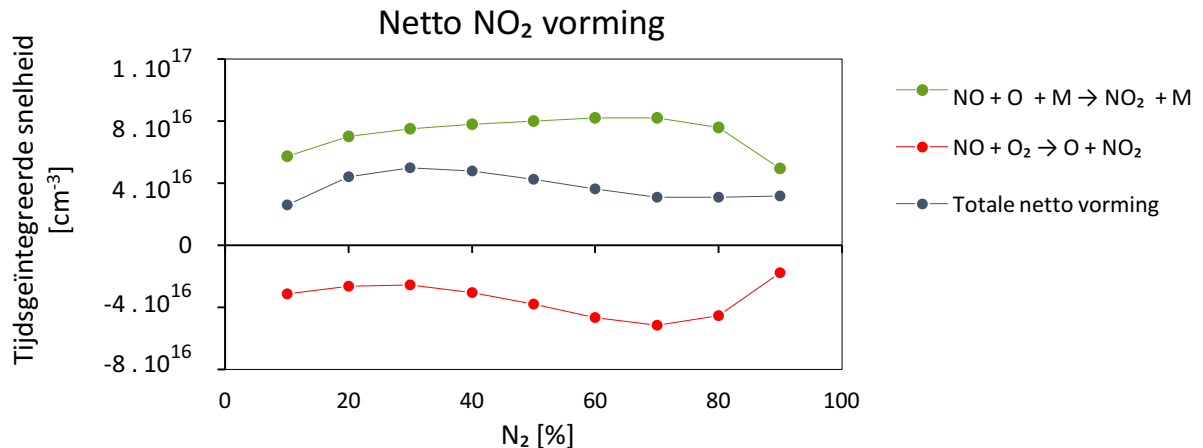
Tabel 4 toont de netto reacties in volgorde van belang, in zowel een klassieke GA en GAP, voor de vorming van NO. Het plus- en minteken duidt aan of het om een netto vormings- of verliesreactie gaat. Voor de GAP zijn ook de relatieve bijdragen van deze reacties tot de totale vorming of verlies weergegeven.

Tabel 4 Belangrijkste netto vormings- of verliesreacties van NO in een klassieke GA en GAP, in volgorde van dalend belang. Voor de GAP is ook hun relatief belang weergegeven tot de totale vorming of verlies, bij 50% N₂.

Belangrijkste netto reacties			
Klassieke <i>Gliding arc</i> ¹⁴		<i>Gliding arc plasmatron</i>	Bijdrage [%]
K1	+ $O + N_2(v) \rightarrow N + NO$	R2	+ $N + O_2 \rightarrow O + NO$ 46,5
K2	+ $N + O_2/O_2(v) \rightarrow O + NO$	R1	+ $O + N_2(v) \rightarrow NO + N$ 34,1
K3	+ $NO_2^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$	R3	+ $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$ 19,4
K4	- $NO \rightarrow NO_2$ som van: $NO + O_2 \rightarrow O + NO_2$ $NO + NO \rightarrow N + NO_2$ $O + NO \rightarrow NO_2$ $NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	R4	- $NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$ 98,3
K5	- $NO_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + NO_2$		

Het grootste verschil tussen beide GA reactoren is het belang van NO vorming vanuit vibrationeel geëxciteerd N₂ (K1 en R1). Voor een klassieke GA is dit het belangrijkste netto vormingsproces, terwijl dit voor een GAP slechts het tweede belangrijkste proces is, en reactie R2 de bovenhand neemt. Verder zijn volgens deze berekeningen ionaire processen (K3 en K5) veel minder van belang (<1%) in een GAP bij deze condities. De grootste verliesreacties zijn ook van verschillende aard, maar zorgen in beide gevallen voor de vorming van NO₂ (K4, K5 en R4). Het zijn de andere producten van de verliesreacties (O-radicalen), alsook R3, wat de derde belangrijkste

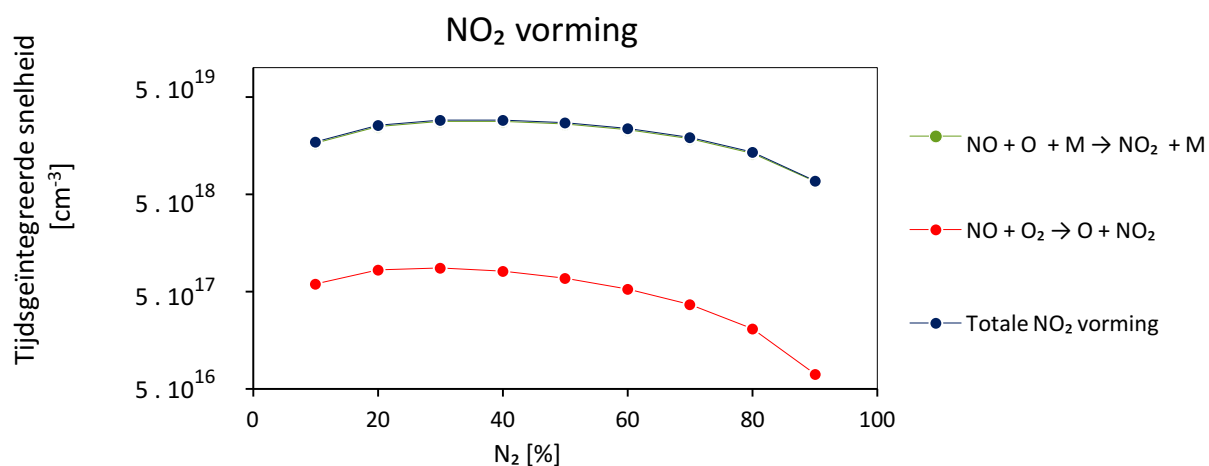
vormingsreactie van NO is, die vermoedelijk zorgen voor het verschil met de klassieke GA. Dit wordt verder besproken.



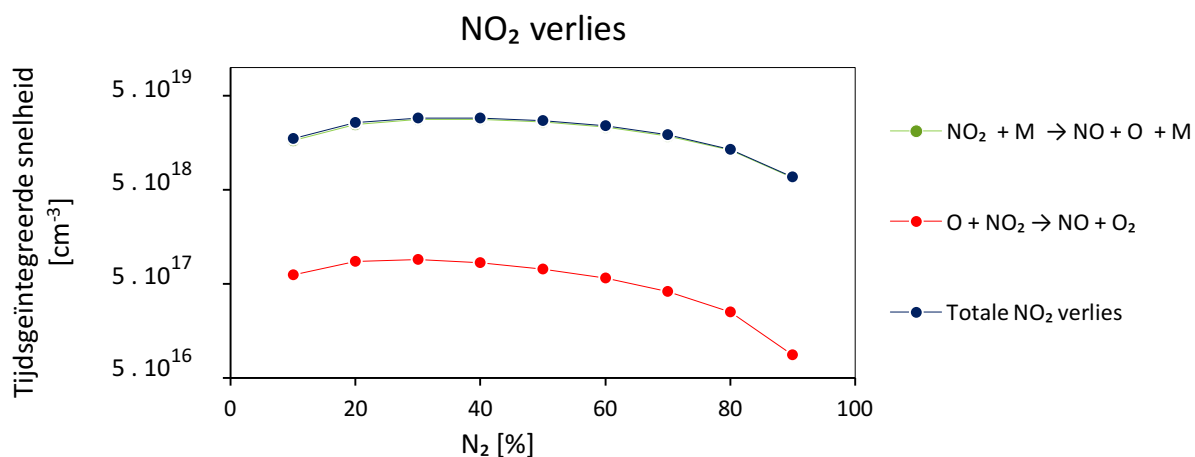
Figuur 12 Netto tijdsgeïntegreerde snelheden van de NO_2 - vormingsreacties in functie van het percentage aan N_2 .

Figuur 12 toont dat er veel minder processen een grote bijdrage leveren tot de vorming of verlies van NO_2 . Proces R4 (groen) is met 98% het enige proces dat substantieel bijdraagt tot de vorming van NO_2 . Reactie R4 stijgt lichtjes maar blijft over het algemeen constant bij stijging van de N_2 fractie. Dit verloop geeft het evenwicht weer tussen enerzijds de NO concentratie die nodig is, en een optimum heeft bij 50%, en anderzijds de benodigde zuurstofradicalen, die meer voorhanden zijn bij een lagere N_2 fractie. Bij N_2 fracties boven 80% is er weinig NO en O aanwezig, waardoor de reactiesnelheid daalt. Proces R3 (rood) wordt meer negatief (d.w.z. meer vorming van NO uit NO_2 dan omgekeerd) vanaf 30% N_2 . Dit is het gevolg van 2 factoren: er is steeds minder O_2 aanwezig in het invoermengsel en na 50% N_2 daalt de productie van NO (Figuur 7a). Het feit dat de reactiesnelheid minder negatief wordt bij fracties groter dan 70% N_2 kan verklaard worden door het gebrek aan zuurstofradicalen (voor de terugreactie), omdat die gevormd worden via NO , O_2 en N , en minder aanwezig zijn bij een hoge N_2 fractie. Het gebrek aan O en NO_2 onderdrukt de teruggaande reactie van R3, waardoor de netto snelheidsconstante minder negatief wordt.

De trends van de NO_2 -vormings- en verliesreacties zijn gelijkend. De verschillen zijn klein en niet zichtbaar op de logaritmische schaal. Ze komen enkel goed tot uiting wanneer we de netto bijdrage berekenen, zoals in Figuur 12. Ze worden weergegeven in Figuur 13 en Figuur 14. De twee heen- en teruggaande reacties (R3;rood en R4;groen) tonen een zwak parabolisch verloop met een sterkere daling bij hoge N_2 fracties, voor zowel vorming als verlies van NO_2 . Beide reacties hebben zowel N_2 als O_2 nodig, maar een gebrek aan O_2 (hoge N_2 fracties) is meer nefast, vooral voor R3 (rood).



Figuur 13 Tijdsgeïntegreerde snelheden van de NO_2 vormingsreacties in functie van de fractie N_2 .



Figuur 14 Tijdsgeïntegreerde snelheden van de NO verliesreacties in functie van de fractie N_2 .

Tabel 5 Belangrijkste netto vormings- of verliesreacties van NO_2 in een klassieke GA en GAP, in volgorde van dalend belang. Voor de GAP is ook hun relatief belang weergegeven tot de totale vorming of verlies, bij 50% N_2 .

Belangrijkste netto reacties		
Klassieke <i>Gliding arc</i> ¹⁴	<i>Gliding arc plasmatron</i>	Bijdrage [%]
K6 + $O + NO \rightarrow NO_2$	R4 + $NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	>99
K7 + $NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	R3 - $NO + O_2 \rightarrow O + NO_2$	>99
K8 - $N + NO_2 \rightarrow O + N_2O$		

Ook hier zijn er verschillen op te merken tussen de klassieke GA en de GAP wat betreft de belangrijkste verlies- en vormingsreacties. De vormingsreacties (K6 en R4) zijn gelijkaardig: een zuurstofradicaal bindt zich met NO . Verder gebeurt de vorming van NO_2 in een klassieke GA ook vanuit meer geoxideerde stikstofverbindingen (K7). De verliesreacties in een GAP vormen NO , terwijl in een klassieke GA vooral N_2O gevormd wordt. Dit is een mogelijke verklaring voor de veel hogere berekende NO concentratie in de GAP, die in sectie 5.3 werd besproken.

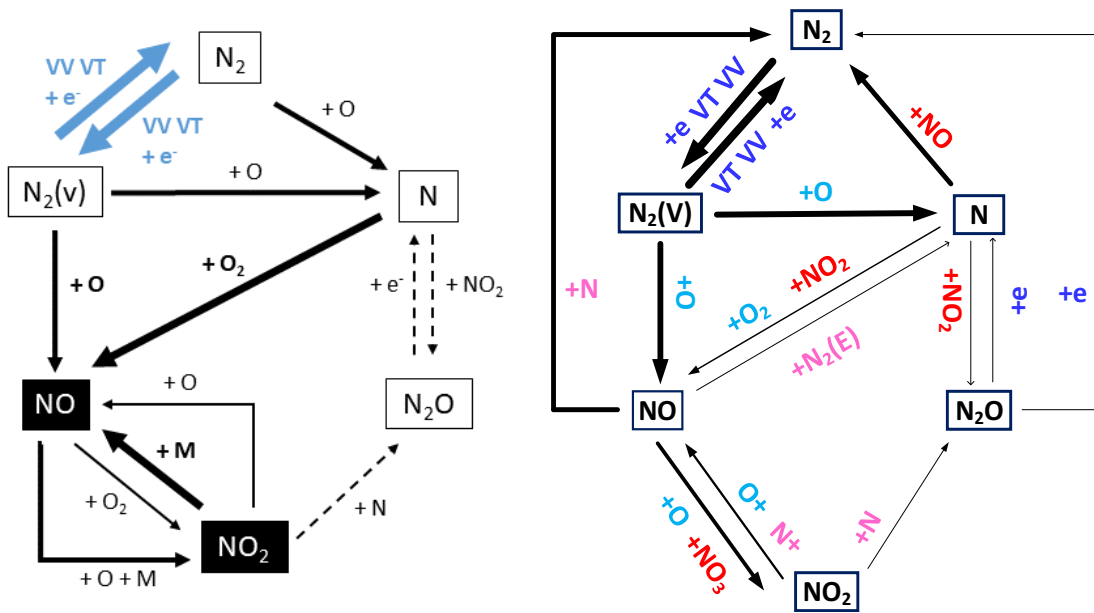
In Figuur 15a worden de meest dominante processen voor de vorming van NO_x in een GAP schematisch weergegeven, zoals berekend in het huidig model. Hoe dikker de pijl, hoe belangrijker het proces. Dit schema kan vergeleken worden met een gelijkaardig (Figuur 15b) schema voor een klassieke GA, uit Wang et al.¹⁴ Deze schema's geven weer wat hierboven werd besproken. Over het algemeen spelen meer geoxideerde deeltjes (NO_2 en NO_3) een minder belangrijke rol voor vorming en verlies van NO_x in de GAP. De reden hiervoor is mogelijks de hogere gastemperatuur in een GAP (zoals uit de 3D simulaties in een GAP met CO_2 blijkt), vermits oxidatie van NO daalt bij een hogere gastemperatuur.⁹⁴ Bovendien wordt in een GAP NO_2 meer omgezet naar NO , terwijl in een klassieke GA omgekeerd is. Gelijkelijk is de manier waarop N_2 gedissocieerd wordt in de eerste stap. In beide GA reactoren vindt dit voor meer dan 90 % plaats via vibrationele excitatie door elektron impact gevolgd door door botsing met O atomen (via R1; zie Figuur 15). Met andere woorden, de N atomen (nodig voor R2) worden wel eerst gevormd door R1, zodat R1 globaal ook wel een belangrijke rol speelt in de GAP.

Dit is te wijten aan het aanwezige gereduceerd elektrisch veld dat zeer gelijkend (10 – 100 Td) is in beide GA reactoren, zoals voorheen besproken.

In een klassieke GA is de dissociatie vanuit vibrationeel geëxciteerd $N_2(v)$ het belangrijkste proces voor de vorming van NO (K1), terwijl dit in de GAP het tweede belangrijkste proces is (R1), en R2 het belangrijkste is. Hun bijdragen liggen relatief dicht bij elkaar (R2;46,5% en R1;34,1). Dit verschil in belang tussen de klassieke GA en de GAP kan mogelijk als volgt verklaard worden. De eerste factor is het verschil in afbraakprocessen: R4 is met 98,3% het grootste afbraakproces in een GAP, het verbruikt hierbij zuurstofradicalen en concurreert zo met R1. Daarbij verbruikt R3 eveneens zuurstofradicalen en is dus een kleinere, maar tweede concurrent. Het grootste proces in een GAP (R2) ondervindt geen directe concurrentie en wordt juist gestimuleerd door de reactieproducten van R1 en R3.

In een klassieke GA worden er meer verschillende en meer complexe deeltjes gevormd; dit is waarschijnlijk een gevolg van de lagere gastemperatuur die in dit soort reactor heerst. Wanneer er in dit geval afbraakreacties voorkomen die eveneens gebruik maken van zuurstofradicalen, is hun bijdrage beduidend minder dan bij de GAP het geval is. Reactie K2 (R2 bij de GAP) wordt daarbij niet gestimuleerd door NO afbraakproducten of andere reacties met een significante bijdrage. Niet alleen het relatief belang van deze twee belangrijkste processen (K1;R1 en K2;R2) verschilt, maar ook hun absolute grootte ten opzichte van de andere reactor. In de GAP is de netto reactiesnelheid van R2 en R1 respectievelijk 9 en 3 maal groter dan bij de klassieke gliding arc. De NO opbrengt is ook groter in een GAP (11021 ppm) dan in een klassieke GA (± 5000 ppm). Maar dit weerspiegelt niet het verschil in netto reactiesnelheden in dezelfde mate.

Deze verschillen zouden dus deels verklaard kunnen worden door het verschil in temperatuur die een andere chemie teweegbrengt zoals besproken in sectie 5.1.



Figuur 15 Reactieschema met de belangrijkste processen voor stikstoffixatie in een GAP (links) en klassieke GA¹⁴ (rechts). Hoe meer het proces bijdraagt, hoe dikker de pijl.

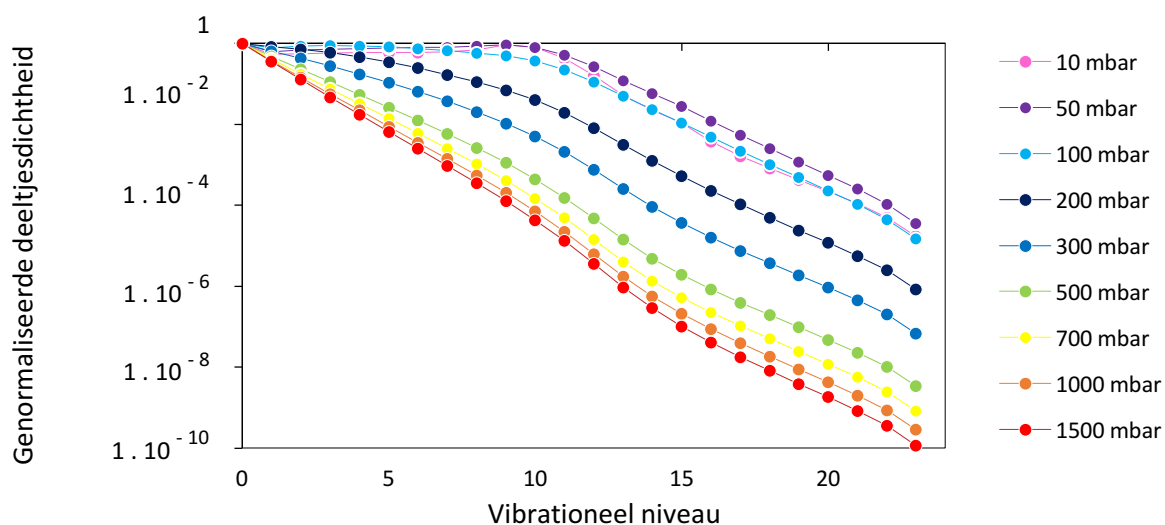
5.4 INVLOED VAN DE REACTORONDIETES OP DE VIBRATIONELE DISTRIBUTIEFUNCTIE (VDF) VAN N_2

Omdat N_2 -fixatie het meest energie-efficiënt is vanuit vibrationeel geëxciteerde niveaus, worden hier de vibrationele distributiefuncties (VDFs) getoond, verkregen aan het einde van de simulatie. Dit is representatief voor de ganse reactor vanaf 1 cm, vermits de plasma karakteristieken (T_e , T_g en n_e) vanaf dan constant blijven. Dit geldt niet voor zeer snelle stroomingsnelheden (19 en 22 L/min) omdat daar de maximale gastemperatuur pas respectievelijk bij 2,5 en 3,0 cm bereikt wordt. Er was echter geen tijd meer om een VDF in het begin/midden van de simulatie te implementeren. De invloed van stroomingsnelheid, vermogen, druk, gastemperatuur en fractie O_2 wordt beschreven, en dit wordt gelinkt aan de conversie (of bekomen NO en NO_2 concentraties) (sectie 5.5) alsook de energieconsumptie (sectie 5.6) bij deze condities.

Het effect van stroomingsnelheid, vermogen, fractie O_2 en gastemperatuur staat weergegeven in de Appendix. De populatie aan hoog vibrationeel geëxciteerd N_2 stijgt lichtjes bij verlaging van de stroomingsnelheid. De residentietijd wordt zo immers

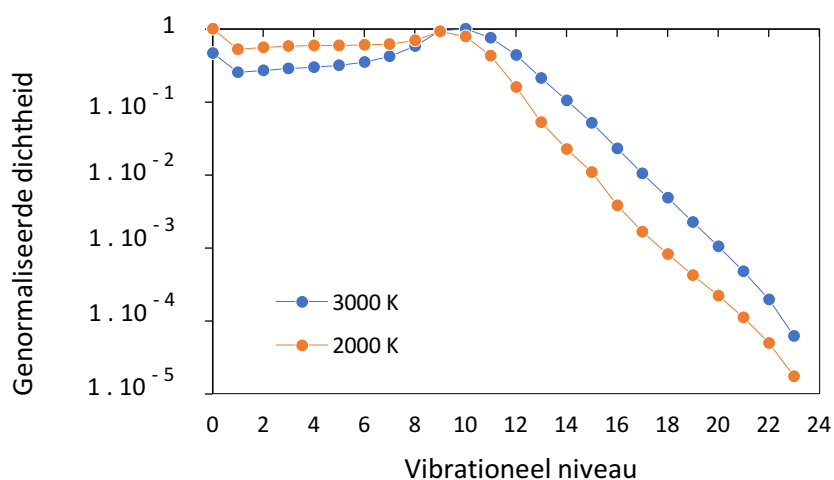
verhoogd, waardoor de populatie aan vibrationeel geëxciteerde deeltjes meer tijd heeft om op te bouwen. Verhoging van de fractie N_2 in het gasmengsel zorgt voor meer VV uitwisseling en geeft ook een minieme stijging van de populatie. Verhoging van het vermogen zorgt voor een hogere elektronendichtheid, vermits er meer energie beschikbaar is voor ionisatie. Dit zorgt voor een kleine stijging in de populatie van hoger vibrationeel geëxciteerd N_2 , maar de verdeling blijft wel Maxwelliaans (zie Appendix figuur 1 - Appendix figuur 4 voor 3000 K). Simulaties bij 2000 K tonen dezelfde afhankelijkheid.

De druk heeft wel een grotere invloed op de VDF (Figuur 16). Bij een lage druk (10 – 100 mbar) is de populatie van vibrationele niveaus 1 – 10 substantieel hoger (genormaliseerde dichtheid ligt tussen 0,9 en 0,6) dan bij een hogere druk (1000 – 1500 mbar) waarbij de verdeling Maxwelliaans is. Bij een lage druk is de botsingsdichtheid namelijk lager en thermaliseren de niveaus dus minder snel, waardoor de levensduur van een vibrationeel geëxciteerde N_2 molecule langer is. Deze niveaus vormen een plateau door efficiënte VV – relaxatie. De hogere vibrationele niveaus (10 – 24) tonen een dalende populatie, vermits de dissociatiesnelheid van deze vibrationeel geëxciteerde deeltjes snel is; het is namelijk gemakkelijker voor hoog vibrationeel geëxciteerde deeltjes om de energiebarrière voor dissociatie te overwinnen. De levensduur van deze niveaus wordt zo dus verkort.



Figuur 16 VDF bij verschillende druk (10, 50, 100, 300, 500, 700, 1000, 1500 mbar). De resultaten bij 10 mbar overlappen grotendeels met die van 50 en 100 mbar.

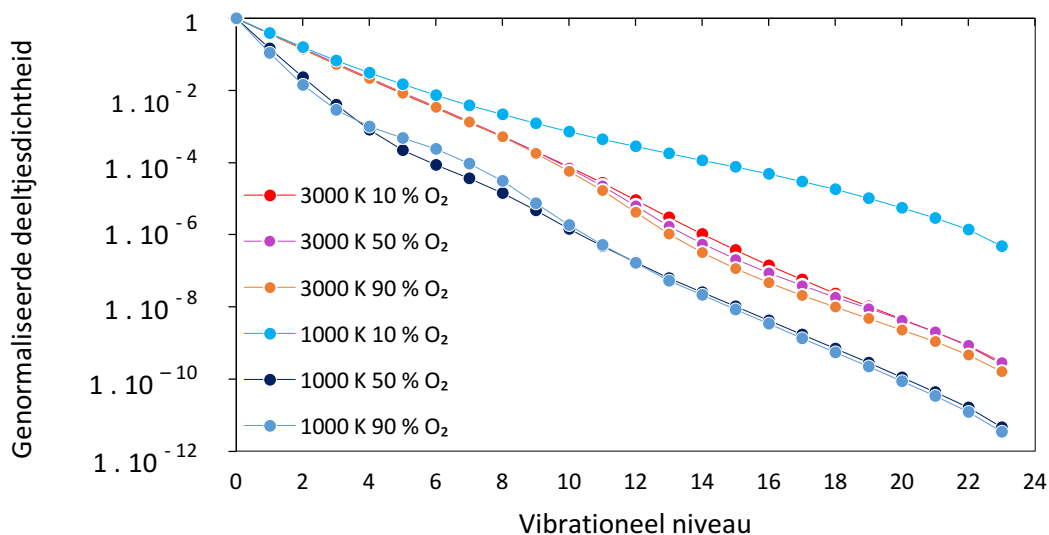
De invloed van de gastemperatuur (Appendix figuur 4) heeft net zoals vermogen, stromingsnelheid en de fractie O_2 een kleine invloed op de VDF. Een hogere gastemperatuur geeft een grotere populatie aan hoog vibrationeel geëxciteerde deeltjes, vermits er meer energie beschikbaar is, maar de verdeling blijft Maxwelliaans bij atmosferedruk. Figuur 17 toont de invloed van de gastemperatuur bij een druk van 10 mbar, om te illustreren dat de invloed van iedere parameter op zich ook afhankelijk is van de conditie. Bij deze lage druk is de populatie van niveaus 1 – 10 hoger bij 2000 K dan bij 3000 K. Een lagere gastemperatuur zorgt immers voor een meer niet-Maxwelliaanse verdeling, vermits er minder VT-relaxatie plaatsvindt. Hogere druk en hogere gastemperatuur zorgen voor een snellere thermalisatie van de VDF, waardoor de populatie aan (hoog) vibrationeel geëxciteerde deeltjes verkleint door VT-relaxatie. De stromingsnelheid, fractie O_2 en vermogen hebben een minieme impact bij de onderzochte condities.



Figuur 17 VDF bij 10 mbar, voor 2000 en 3000 K bij 50% O_2 .

Om de trends in conversie- en energieconsumptie (secties 5.5 en 5.6) te verklaren in functie van de gastemperatuur en fractie N_2/O_2 in het gasmengsel wordt in Figuur 18 de VDF uitgezet bij 1000 en 3000 K en verschillende N_2/O_2 fracties. Bij 3000 K Blijft de verdeling Maxwelliaans, de invloed van de fractie O_2 is verwaarloosbaar. Dit is niet zo bij een lagere gastemperatuur, bijvoorbeeld 1000 K. Bij een hoge fractie

aan N_2 (bijvoorbeeld 10 % O_2) is de populatie aan hoog vibrationeel geëxciteerde deeltjes groter. Er vindt meer VV plaats door de hogere fractie N_2 en minder VT door de lagere gastemperatuur. Het niet-evenwicht is minder uitgesproken dan bij verlaging van de druk, er is ook geen uitgesproken daling van de dichtheid bij hoge niveaus. Dit kan verklaard worden door de lage fractie zuurstof, waardoor de dissociatiesnelheid van deze niveaus verkleint (R1).



Figuur 18 VDF bij 1 bar, 10 L/min en 200 W, voor verschillende N_2/O_2 verhoudingen en twee gastemperaturen (1000 en 3000 K).

5.5 INVLOED VAN DE REACTORCONDITIE OP DE CONVERSIE

In Figuur 19 wordt de totale conversie weergegeven in functie van stromingssnelheid, druk, gastemperatuur en vermogen, voor 10, 50 en 90% O_2 . De conversie is steeds het hoogste bij 50% O_2 vermits dit het optimum is, zoals reeds vroeger besproken, behalve voor gastemperaturen lager dan 3000 K en bij zeer lage druk (10 mbar), waar een invoerstroom met 10% O_2 een hogere conversie geeft. Bij een lage druk zijn de vibrationele niveaus namelijk minder gethermaliseerd (Figuur 16) door de lage botsingsdichtheid waardoor er meer gebruik kan worden gemaakt van hoger vibrationeel geëxciteerd N_2 en de conversie dus hoger is bij een grotere fractie aan N_2 . Voor een lagere gastemperatuur (<2500 K) is de VDF wel afhankelijk van de

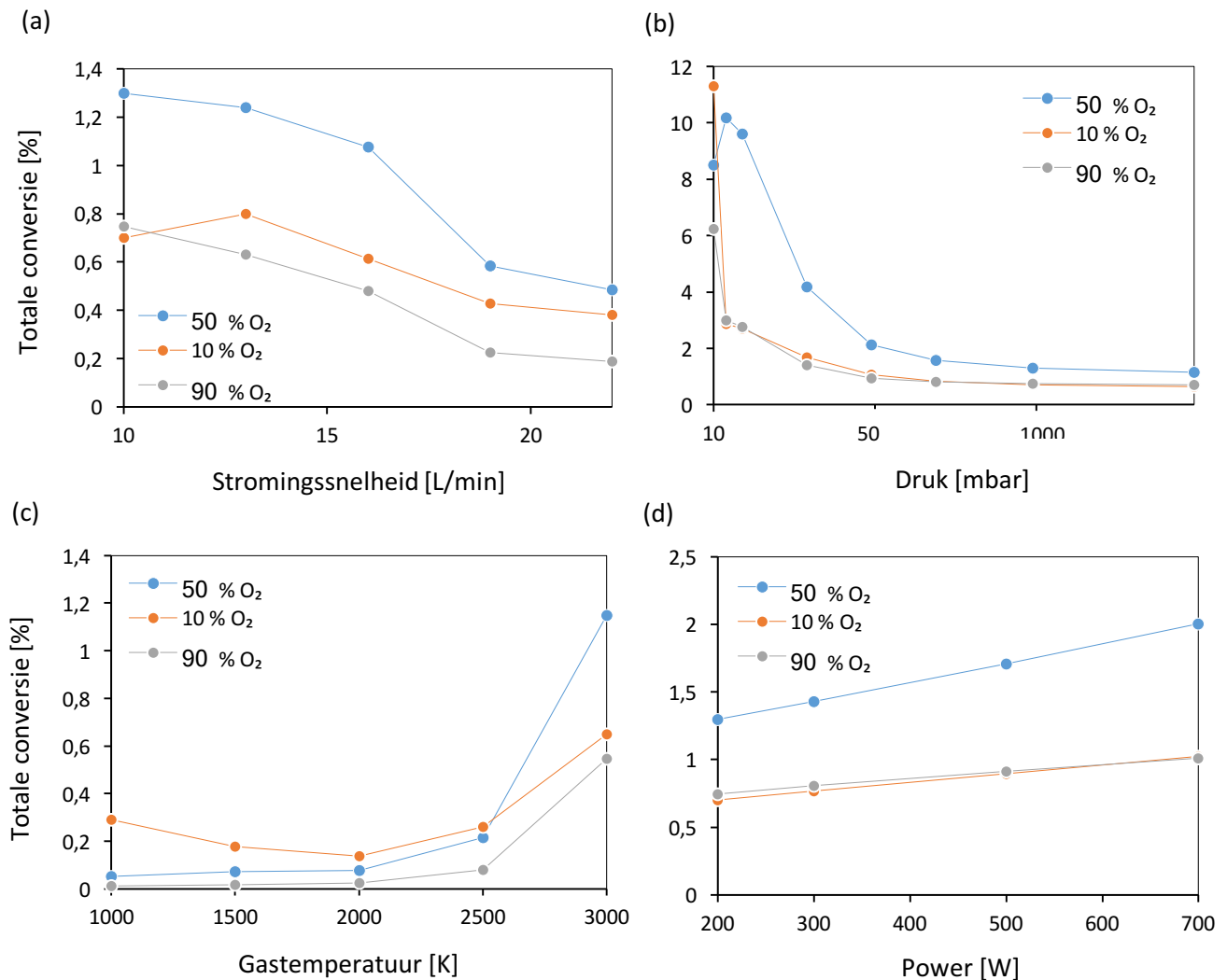
N_2/O_2 verhouding. Bij een hoge fractie aan N_2 is de populatie aan hoog vibrationeel geëxciteerde deeltjes groter (meer VV door de hogere fractie N_2 en minder VT door de lagere gastemperatuur), waardoor de verdeling minder in evenwicht is dan bij 10 en 50% N_2 . Deze hogere populatie zorgt voor een kleine stijging in conversie, er is immers niet genoeg zuurstof aanwezig om hier optimaal gebruik van te maken. Bij verandering van de druk en het vermogen blijven de conversies gelijk voor 10 en 90% O_2 . De reacties die hier een rol spelen, zijn dus waarschijnlijk afhankelijk van zowel O_2 als N_2 . Een goede illustratie hiervoor is gegeven in sectie 5.3.

Hoe lager de stromingssnelheid, hoe hoger de conversie (1,29% bij 10 L/min tot 0,48% bij 22 L/min; telkens bij 50% O_2 voor deze en volgende), dit staat namelijk gelijk aan een langere residentietijd (Figuur 19a). De conversie stijgt ook lichtjes bij een hogere gastemperatuur (0,05% bij 1000 K en 1,14% bij 3000 K; Figuur 19c) en een groter vermogen (1,29% voor 200W en 2,0% voor 700W; Figuur 19d), vermits hierdoor meer energie aanwezig is. De VDF heeft echter geen significante invloed bij deze condities, waardoor de stijging klein blijft.

Bij een lagere druk (10 – 50 mbar, voor 50% O_2) stijgt de conversie eerst (8,5 – 10%) en daalt deze terug bij een hogere druk (> 50 mbar; 9,6 tot 1,15%). De stijging in conversie in functie van vermogen, stromingssnelheid en gastemperatuur ligt rond 1%, terwijl dit in functie van de druk 8% is. (Figuur 19b) Deze trend kan gelinkt worden aan de VDFs die enkel significant afhankelijk zijn van de druk bij 3000 K (Figuur 16). Dit is logisch, vermits de totale conversie van N_2 en O_2 afhangt van de splitsing van N_2 en dit vindt meer dan 90% plaats via vibrationele excitatie. Wanneer de verdeling minder in evenwicht is, zal de conversie worden gestimuleerd. Bij 50% O_2 is de conversie hoog (8%) bij 10 mbar, en stijgt deze tot 10% conversie bij 50 mbar. Boven 100 mbar wordt de VDF steeds Maxwelliaans en daalt de conversie dus ook. Voor 90 en 10% O_2 daalt de conversie meteen logaritmisch boven 10 mbar, er is immers zowel voldoende O_2 als N_2 nodig om effectief gebruik te maken van de hoge populatie aan vibrationeel N_2 (reactie $N_2(v) + O \rightarrow NO + N$).

Het verlagen van de druk lijkt de meest effectieve methode om de conversie substantieel te vergroten. Er dient echter rekening te worden gehouden met de stijging in totale energiekost die komt kijken bij het werken bij verlaagde druk, alsook de apparatuur die hiervoor nodig is (pompsysteem). Een plasmareactor zoals deze

zou een grote troef verliezen. Het vergroten van de fractie gas die doorheen het plasma, door aanpassen van het reactordesign, lijkt hier een betere oplossing.



Figuur 19 Conversie in functie van stromingssnelheid (a), druk (b), gastemperatuur (c) en vermogen (d), bij 200 W, 1000 bar, 10 L/min en 3000 K (tenzij deze parameter gevarieerd wordt), en voor 10, 50 en 90% O₂.

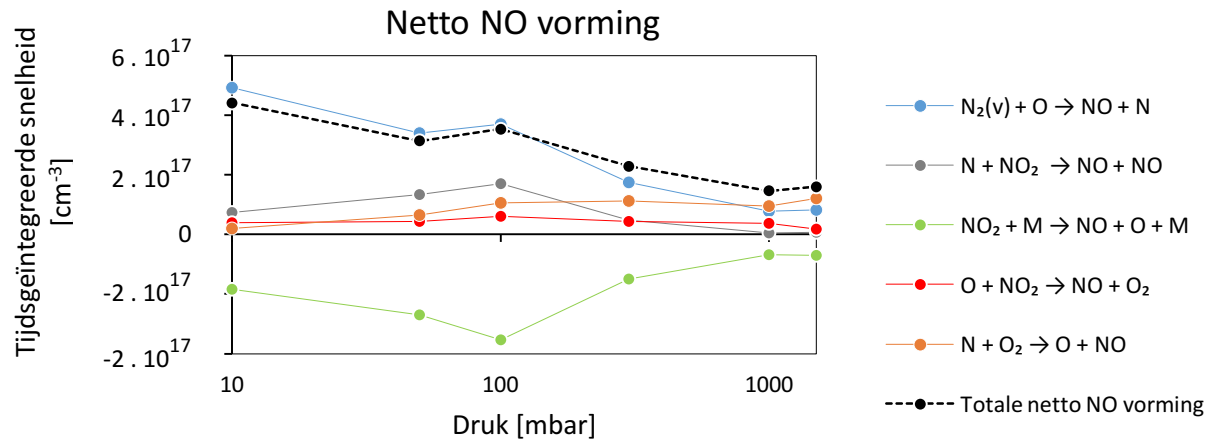
Om de trend van conversie bij veranderende druk verder uit te lichten, worden de netto vormings- en verliesreacties van *NO* en *NO*₂ uitgezet in functie van de druk (Figuur 20 - Figuur 21). De belangrijkste netto reacties worden opgelijst in Tabel 6. De daling van de *NO* vorming, wat netto gezien voornamelijk plaatsvindt door reactie R1, is logisch vermits er bij verhoging van de druk minder vibrationeel geëxciteerd N₂ is (Figuur 16), waardoor de energiebarrière minder gemakkelijk wordt overwonnen.

De tijdsgeïntegreerde reactiesnelheid van R4 voor de vorming van NO_2 stijgt bij lage druk (10 – 100 mbar) en daalt terug na 100 mbar. Bij lage druk stijgt R4 in functie van de druk, omdat er bij deze druk veel $N_2(v)$ aanwezig is, wat een precursor is voor NO (zie VDF i.f.v. de druk; Figuur 16). Door een grotere hoeveelheid hiervan stijgt de nettosnelheid van R4. Wanneer de druk verder stijgt, daalt de snelheid echter drastisch, de VDF toont dan ook een Maxwelliaans verloop bij een druk >100mbar, waardoor de vorming van NO en O uit $N_2(v)$ daalt en bijgevolg die van NO_2 . De belangrijkste verliesreactie is bij een druk <100 mbar R6 (rood) en bij een druk <100 mbar R3 (rood). Bij een druk <100 mbar zijn er namelijk meer stikstofradicalen aanwezig, waardoor R6 belangrijker wordt.

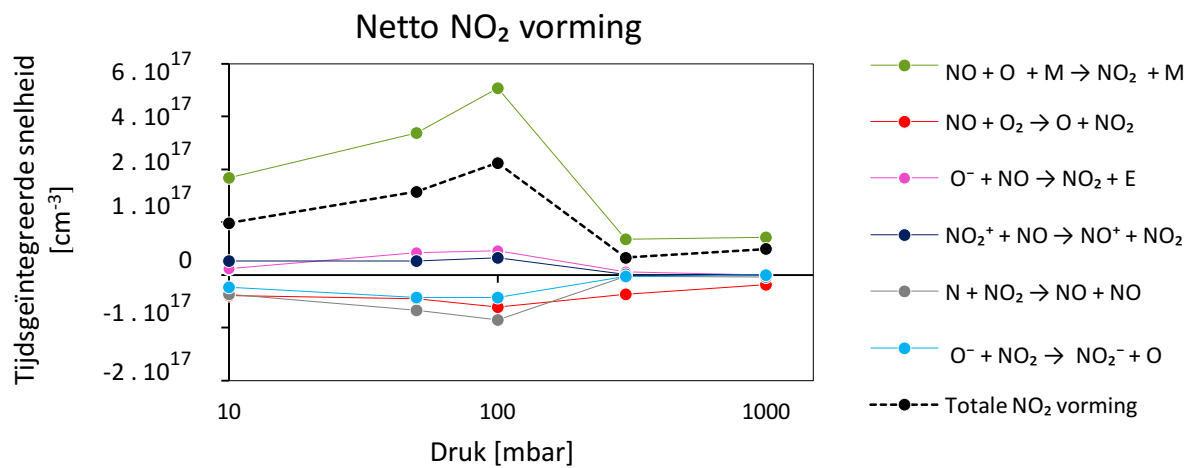
Wederom bepaalt één reactie het NO_2 productieverloop in functie van de druk. De trends in netto vormingssnelheden van NO en NO_2 komen overeen met de conversietrend van Figuur 19b. Verder valt op dat bij lagere druk ionaire processen een grotere rol spelen dan bij atmosfeerdruk. Hetzelfde vermogen wordt gebruikt over een kleiner aantal deeltjes. Voor de vorming van NO is dit bijvoorbeeld 25% bij 10 mbar, en slechts <1% bij 1 bar.

Tabel 6 Oplijsting van de belangrijkste netto reacties tussen 10 – 1500 mbar voor 50/50 N_2/O_2 met hun respectievelijke kleur.

Naam	Reactie
R1	$N_2(v) + O \rightarrow NO + N$
R2	$N + O_2 \rightarrow O + NO$
R3	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$
R4	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$
R5	$O + N_2O \rightarrow NO + NO$
R6	$N + NO_2 \rightarrow NO + NO$
R7	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + E$
R8	$NO_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + NO_2$
R9	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O$

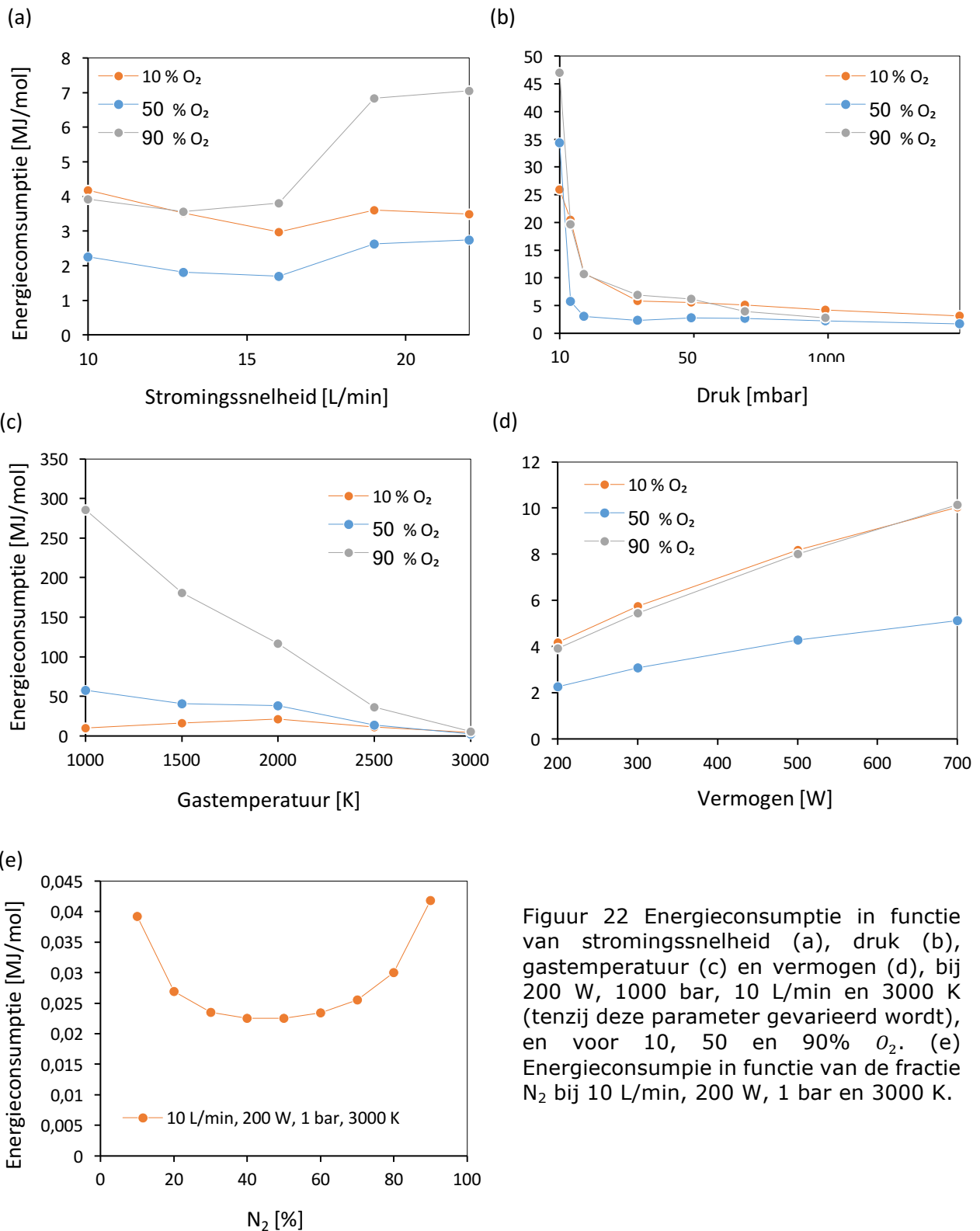


Figuur 20 Netto vormingssnelheid van NO in functie van de druk (10, 50, 100, 300, 1000 en 1500 mbar) bij 50/50 N_2/O_2 invoermengsel bij 10 L/min, 200 W en 3000 K. Positieve waarden geven de vorming van NO weer, negatieve de afbraak.



Figuur 21 Netto vormingssnelheid van NO_2 in functie van de druk (10, 50, 100, 300, 1000 en 1500 mbar) bij 50/50 N_2/O_2 invoermengsel bij 10 L/min, 200 W en 3000 K. Positieve waarden geven de vorming van NO_2 weer, negatieve de afbraak.

5.6 INVLOED VAN DE REACTORCONDITIES OP DE ENERGIECONSUMPTIE

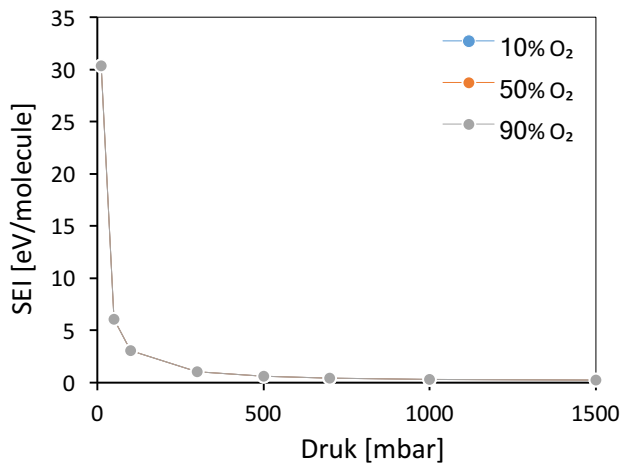


Figuur 22 Energieconsumptie in functie van stromingssnelheid (a), druk (b), gastemperatuur (c) en vermogen (d), bij 200 W, 1000 bar, 10 L/min en 3000 K (tenzij deze parameter gevarieerd wordt), en voor 10, 50 en 90% O₂. (e) Energieconsumptie in functie van de fractie N₂ bij 10 L/min, 200 W, 1 bar en 3000 K.

Er werd gekozen om de energieconsumptie (EC) in MJ/mol uit te drukken in functie van de verschillende reactorcondities, omdat deze waarden het best kunnen worden vergeleken met de literatuur.

Bij verlaging van de stromingssnelheid (Figuur 22a) verlaagt in het algemeen de energieconsumptie: het gas wordt namelijk langer blootgesteld aan de ontlading en kan meer efficiënt gebruik maken van het vermogen. Hoe lager de stromingssnelheid, hoe minder voordeel hier wordt uitgehaald. Er wordt minder en minder energie gebruikt voor productie van NO_x en meer voor opwarming van het plasma. Deze trend is de inverse van de totale conversie (Figuur 19a): een hoge conversie staat gelijk aan een lage energieconsumptie, vermits de ingevoerde energie vooral wordt gebruikt voor de omzetting naar NO_x . Volgens de VDF geeft een lagere stromingssnelheid geen grotere populatie aan vibrationeel geëxciteerde N_2 , de lagere energieconsumptie is dus het gevolg van de langere reactietijd, en dus hogere conversie, maar niet een grotere populatie aan vibrationeel geëxciteerde deeltjes.

De energieconsumptie in functie van de druk is eveneens de inverse van de totale conversie, bij 10 mbar (Figuur 22b). Door de hoge O_2 fractie (90%) kan er niet optimaal gebruik gemaakt worden van de hoge $N_2(v)$ populatie (Figuur 16), waardoor de energieconsumptie hoger ligt (46,9 MJ/mol) dan bij 50% O_2 (34,4 MJ/mol) en 10% O_2 (25,9 MJ/mol). Bij 50% wordt de hogere conversie (8,5%) bereikt op een energie-efficiënte manier, door de hoge populatie aan vibrationeel geëxciteerde deeltjes én een optimale N_2/O_2 verhouding. 10% O_2 is ver verwijderd van de optimumverhouding, maar de grote hoeveelheid $N_2(v)$ blijkt bij deze lage druk voldoende te zijn voor een hoge conversie (11,3%) en lagere energieconsumptie (25,9 MJ/mol) in tegenstelling tot 90% O_2 . De energieconsumptie is groot bij 10 mbar in vergelijking met iets hogere drukken, zelfs al is de conversie hoog. Het vermogen is namelijk te laag om effectief gebruik te maken van de hoge populatie aan $N_2(v)$. Daarbij is de SEI zeer hoog bij deze druk (Figuur 23), dit wordt verder besproken. De energieconsumptie daalt sterk tussen 50 en 300 mbar (0,1 – 0,07 MJ/mol) voor de drie fracties en loopt gelijk voor 10 en 90% O_2 .



Figuur 23 SEI in functie van de druk bij 3000 K, 10 L/min en 200 W voor 10, 50 en 90% O_2 . De waarden zijn gelijk voor de drie zuurstoffracties.

Deze trend loopt samen met de SEI in functie van de druk. (Figuur 23) Voor 50% O_2 is dit te verwachten, de conversie stijgt en blijft hoog voor 50 en 100 mbar (10,2 en 9,6 respectievelijk). De EC stijgt echter niet significant wanneer de conversie significant daalt bover 100 mbar. De SEI is bij deze condities de bepalende factor. Bij 10 en 90% O_2 is de conversie laag in vergeleken met 50% O_2 tot 100 mbar. Waardoor de

SEI over het volledige drukverloop ook de bepalende factor is, terwijl conversie minder van belang is. Door een hogere conversie bij 50% O_2 ligt de energieconsumptie 3,5 tot 7,5 MJ/mol lager dan 10 en 90% O_2 tussen 50 en 700 mbar respectievelijk, wel met dezelfde trend als 10 en 90% O_2 . Dit is een klein gevolg van de hoge conversie bij 50 en 100 mbar.

De stijging van de EC voor 90% O_2 bij verlaging van de temperatuur is veel hoger dan die van 10 en 50% O_2 . (Figuur 22c) Dit kan gelinkt worden aan de VDF, bij 1000 K is er een groter niet-evenwicht bij 10% O_2 dan bij 90 en 50% O_2 , zoals voorheen beschreven in sectie 5.5 (Figuur 18). De energie wordt efficiënt gebruikt bij 50% O_2 , want dit gaat gepaard met een hoge conversie. Bij 10% N_2 is de conversie laag en ook bij benadering gelijk aan die bij 90% O_2 . De manier waarop deze conversie bereikt wordt is echter anders, bij deze lage gastemperatuur. Voor 10% O_2 en 1000 K is de populatie aan hooggeëxciteerd N_2 veel hoger dan bij 90% O_2 en kan de omzetting naar NO_x plaatsvinden via de meest energie-efficiënte weg, waardoor de energieconsumptie onder deze condities dichter ligt bij die van 50% O_2 en er bij 90% O_2 28 keer zoveel energie wordt geconsumeerd per mol. Omdat voor een gasmengsel met een lage fractie N_2 ($\leq 50\%$) de populatie aan vibrationeel geëxciteerde stikstof daalt bij verlaging van de temperatuur (Figuur 18), stijgt de EC bij daling van de temperatuur voor 90 en 50% O_2 . (Respectievelijk 280 en en 52 MJ/mol van 3000 tot 1000 K.) Voor 10% O_2 , daalt de EC licht tussen 2000 en 1000

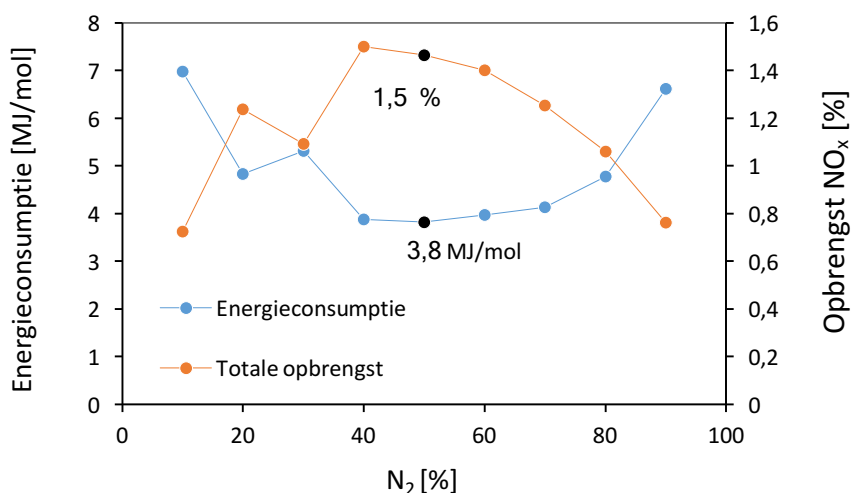
K (10 MJ/mol) omdat bij deze temperaturen de populatie aan $N_2(v)$ zich opbouwt en de conversie tot NO_x energie-efficiënter kan plaatsvinden.

Bij verandering van het vermogen (Figuur 22d) zijn 10 en 90% O_2 gelijk aan elkaar en is de energieconsumptie bij 50% O_2 het laagst als gevolg van de hogere conversie bij deze N_2/O_2 verhouding. De energieconsumptie stijgt bij verhoging van het vermogen, vermits deze energie niet volledig efficiënt kan worden gebruikt voor de omzetting naar NO_x en hierdoor verloren gaat, de VDF wordt immers maar minimaal beïnvloed door een verandering in vermogen. De stijging bij lage conversie (10, 90% O_2) is iets groter dan bij 50% O_2 , waar de energie meer efficiënt wordt benut bij stijging van het vermogen door het N_2/O_2 optimum.

In functie van de fractie N_2 (Figuur 22e) volgt de energieconsumptie een invers verloop ten opzichte van de conversie. Een hoge conversie geeft een lage energieconsumptie, omdat daar de ingevoerde energie optimaal kan worden gebruikt voor de productie van NO_x en zo een minimum aan energie wordt verspild aan andere reacties of opwarming van het gas. De energieconsumpties in functie van de reactorcondities tonen dit ook. 50% N_2 heeft steeds de laagste energieconsumptie, behalve bij gastemperaturen <2500 K en een druk van 50mbar. Een verklaring hiervoor werd gegeven in sectie 5.5: hoe hoger de conversie, hoe lager de energieconsumptie in functie van de concentratie.

5.7 VERGELIJKING VAN DE TOTALE CONVERSIE EN ENERGIECONSUMPTIE MET DE “STATE OF THE ART”

Om de energieconsumptie en totale opbrengst voor stikstoffixatie in de GAP te vergelijken met de literatuur (sectie 1.7) worden de condities uit 5.2 gebruikt, omdat dit het dichtst bij de huidige experimentele condities ligt. Figuur 24 geeft deze berekende waarden weer, waarbij het optimum (1,5% en 3,8 MJ/mol) bij 50% N_2 werd aangeduid in het zwart. Er werd hier gekozen om de totale NO_x opbrengst weer te geven in plaats van de conversie, omdat deze waarde meer wordt gerapporteerd.



Figuur 24 Energieconsumptie [MJ/mol] en totale NO_x opbrengst [%] in functie van de fractie N₂ bij 1 bar, 3000 K, 10 L/min, en experimenteel bepaald vermogen voor iedere N₂/O₂ verhouding. (zie Appendix Tabel 1)

Voor zover wij weten werden er nog geen stikstoffixatie experimenten uitgevoerd met een O₂/N₂ plasma in een *gliding arc* plasmatron. We vergelijken met andere niet-thermische plasmareactoren. De opbrengsten voor deze soort reactoren liggen tussen 0,5 en 6,0 %, met een uitschieter bij 14%.³⁹ Een opbrengst van 1,47 % is dus in dezelfde grootteorde. De gerapporteerde energieconsumptie varieert tussen 2 – 20 MJ/mol voor niet-thermische plasma's³⁹, terwijl dit bij HB 0,48 MJ/mol is.²⁰ De meest belovende resultaten bij atmosferedruk beschreven in de literatuur zijn afkomstig van een *milli-scale gliding arc with pulsed power* (GA op milli-schaal met gepulst vermogen). Voor deze reactor werd een opbrengst van 2% NO_x en een energieconsumptie van 2,8 MJ/mol gerapporteerd.^{2,43} 3,8 MJ/mol zoals berekend met ons model is dus in dezelfde grootteorde als de literatuurwaarden. Deze EC bevindt zich aan de lage kant van het spectrum, wat het belang van de vibrationele niveaus van stikstof illustreert. Zowel bij deze *milli-scale GA* als voor de GAP geldt dat de opbrengst verhoogt dient te worden zonder dat de energieconsumptie te veel stijgt.

6. CONCLUSIE

In deze thesis werd een 0D – model gebruikt voor een N_2/O_2 plasma in een *gliding arc* plasmatron om de onderliggende mechanismen beter te begrijpen, met het oog op meer energie-efficiënte stikstoffixatie. De chemieset is gebaseerd op het model gebruikt en gevalideerd voor hetzelfde gasmengsel in een klassieke *gliding arc*. Simulaties bij experimentele condities kwamen kwalitatief overeen met het experiment, maar deze laatste zijn nog niet gekalibreerd. Ramakers heeft de NO en NO_2 concentraties kwantitatief bepaald voor een CO_2/N_2 GAP, en vond dat de NO_2 concentratie een factor 20 lager is dan de NO concentratie.⁹³ Dit komt redelijk overeen met onze berekende resultaten, waar de NO_2 concentratie eveneens een factor 20 lager is, al kan een exacte vergelijking niet gemaakt worden, gezien het een verschillend gasmengsel betreft. De reactiemechanismen, vibrationele distributiefuncties, N_2 conversies en bijhorende energieconsumptie werden bij verschillende reactorcondities onderzocht en o.a. vergeleken met de resultaten van een klassieke *gliding arc*.

De trend in functie van de N_2 fractie toont voor zowel NO als NO_2 een parabolisch verloop, met een maximum bij 50% N_2 , zowel in de GAP als de klassieke GA. De NO opbrengsten voor de GAP (6000 – 1200 ppm) komen overeen in grootteorde met een klassieke GA (2000 – 7000 ppm). Voor NO_2 is de opbrengst een factor 10 lager in de GAP dan in een klassieke GA, maar deze waarde komt wel overeen met een CO_2/N_2 mengsel in een GAP. Dit toont aan dat dit groot verschil in concentratie tussen NO en NO_2 plausiebel is.

Tabel 7 Overzicht belangrijkste reacties

Naam	Reactie
R1	$N_2(v) + O \rightarrow NO + N$
R2	$N + O_2 \rightarrow O + NO$
R3	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$
R4	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$

Tabel 7 vat de belangrijkste reacties samen. Bij 10 L/min, 1 bar, 3000 K en 200 W heeft R2 de grootste netto bijdrage (46,5%) voor de vorming van NO in de GAP. De tweede (R1) en derde (R3) grootste netto NO vormingsreacties hebben respectievelijk een bijdrage van 31,1 en 19,4%. Het verlies vindt voor 93% plaats via R4 ter vorming van NO_2 , en dit proces is ook de grootste vormingsreactie voor NO_2 (97%). De grootste netto verliesreactie van NO_2 is de vorming van NO via R3.

In een klassieke GA vindt de vorming van NO echter vooral plaats via R1 (start Zeldovich mechanisme), wat bij een GAP de twee belangrijkste netto vormingsreactie is. Dit verschil kan wellicht verklaard worden door de hogere temperatuur in de GAP (± 3000 K in de GAP, en in de klassieke GA tussen 1000 en 1500 K), wat voor minder verschillende soorten plasmadeeltjes zorgt. In een klassieke GA zijn er inderdaad meer ionen en hoger geoxideerde stikstofdeeltjes aanwezig. Het feit dat deze deeltjes minder aanwezig zijn in de GAP zorgt voor competitie, met name voor zuurstofradicalen. Terwijl R1 de grootste reactie is bij de klassieke GA, moet in een GAP dit mechanisme concurreren met een vormings- en verliesreactie (respectievelijk R3 en R4). Dit is niet het geval voor R2 en daardoor neemt dit mechanisme de bovenhand. Zoals verwacht vindt de splitsing van N_2 in beide GA reactoren voornamelijk plaats via vibrationele excitatie (>90 % in een GAP bij bovenstaande condities). Dit gebeurt voornamelijk door botsing met O atomen (via R1; zie figuur 18(a)). Met andere woorden, de N atomen (nodig voor R2) worden wel eerst gevormd door R1, zodat R1 globaal ook wel een belangrijke rol speelt in de GAP.

Vermits de vibrationele niveaus een belangrijke rol spelen in de stikstoffixatie met een GA plasma, werd de VDF in functie van verschillende reactorcondities onderzocht om zo meer inzicht te krijgen in hoe de vorming van hoger vibrationeel geëxciteerd N_2 kan worden gestimuleerd. De VDF afhankelijkheid van stromingssnelheid, vermogen en de fractie O_2 is verwaarloosbaar bij 3000 K; de verdeling blijft Maxwelliaans. Een druk lager dan 100 mbar geeft een niet-Maxwelliaanse verdeling door verlaging van de botstingsdichtheid en heeft bijgevolg een positieve invloed op de totale conversie van N_2 en O_2 (8,5% bij 10 mbar en 1,29% bij 1 bar). De invloed van gastemperatuur is bij 1 bar verwaarloosbaar, maar komt wel tot uiting bij een lage druk (10 – 100 mbar). Een lagere gastemperatuur zorgt voor een grotere

populatie aan laag vibrationeel geëxciteerde deeltjes, veroorzaakt door de lage brotsingsdichtheid, en bijgevolg een niet-Maxwelliaans verloop. Bij een lage gastemperatuur (1000 K) is de VDF afhankelijk van de fractie O_2 : een lage fractie O_2 geeft een hogere populatie aan $N_2(v)$ dan hogere fracties O_2 , er is geen daling in densiteit bij de hogere vibrationele niveaus omdat de fractie O_2 te klein. Hogere druk en hogere gastemperatuur zorgen voor een snellere thermalisatie van de VDF, waardoor de populatie aan (hoog) vibrationeel geëxciteerde deeltjes verkleint.

De conversie verhoogt wanneer de stromingssnelheid wordt verlaagd (1,2% bij 10 L/min en 0,48% bij 22 L/min), de gastemperatuur wordt verhoogd (0,01% bij 1000 K en 1,2% bij 3000 K) en het vermogen wordt verhoogd (1,2% bij 200W en 2,0% bij 700W). Verandering van de andere condities hebben een minimale impact op de conversie, vermits de VDF bij benadering Maxwelliaans blijft bij deze condities. Voor het verhogen van de conversie blijkt een lagere druk het meest effectief te zijn (conversie stijgt in dit geval met factor 10; 1,2% (1000 mbar) tot 10,2% (50 mbar)). Dit kan rechtstreeks gelinkt worden aan de hogere populatie aan $N_2(v)$ bij deze condities, waardoor de energiebarrière makkelijker kan worden overwonnen. De belangrijkste mechanismen worden hierdoor bijgevolg beïnvloed. Bij een lage druk wordt R1 hierdoor logischerwijs belangrijker voor NO vorming: de netto vormingssnelheid verhoogt met factor 4 van 1000 naar 50 mbar. De belangrijkste netto verliesreactie van NO en vormingsreactie van NO_2 blijft R4, waarbij de netto reactiesnelheid eveneens stijgt met een factor 3 van 1000 mbar naar 50 mbar. Bij drukken boven 300 mbar vindt het verlies van NO_2 vooral plaats door botsing met een zuurstofradicaal en onder 300 mbar meer via botsing met een stikstofradicaal, naargelang wat er meer wordt gevormd bij die druk.

De energieconsumptie (EC) verhoogt lichtjes wanneer de stromingssnelheid wordt verhoogd (2 MJ/mol bij 10 L/min tot 3 MJ/mol bij 22 L/min, telkens bij 50% O_2 voor deze en volgende), dit is het gevolg van een kortere residentietijd, al is de stijging miniem, vermits de VDF quasi onafhankelijk is van de stromingssnelheid bij deze condities. De EC verhoogt ook bij een lagere gastemperatuur (5 MJ/mol bij 3000 K tot 6 MJ/mol bij 1000 K, en bij 90% O_2 zelfs tot 2,9 MJ/mol), dit is niet het gevolg

van de VDF, vermits die niet significant afhangt van de gastemperatuur, maar de sneleheidconstanten die groter zijn bij een hogere gastemperatuur. De VDF is enkel afhankelijk van de temperatuur bij een lage gastemperatuur (1000 K) waardoor de EC van 90% O_2 (lage populatie aan $N_2(v)$) veel hoger ligt dan 50 (hoge conversie) en 10% O_2 (hoge populatie aan $N_2(v)$). Wanneer het vermogen wordt verhoogd, stijgt de EC eveneens (2 MJ/mol bij 200 W en 5 MJ/mol bij 700 W), wat aantoont dat de energie niet efficiënter wordt gebruikt: de VDF is immers nagenoeg niet afhankelijk van het vermogen, en de stijging is dan ook miniem. De EC in functie van de druk (± 3 MJ/mol van 1500 - 300 mbar tot 35 MJ/mol bij 10 mbar) wordt bijna volledig bepaald door het SEI verloop onder invloed van de druk. De hoge populatie aan $N_2(v)$ bij een lage druk komt enkel tot uiting in een iets lager EC bij 50% O_2 tussen 100 en 300 mbar.

Zowel bij de conversie als bij de energieconsumptie toonden de berekeningen aan dat er enkel efficiënt gebruik kan gemaakt worden van een hoge populatie aan $N_2(v)$ indien de fractie aan N_2 en O_2 beide voldoende groot is. Het optimum voor zowel conversie als energieconsumptie bevindt zich bij een 1/1 N_2/O_2 verhouding.

Deze conversies en ECs zijn gelijkend aan die gerapporteerd in de literatuur voor andere niet-thermische plasmareactoren. De grootste uitdaging voor de toekomst is om de EC laag te houden, terwijl de conversie wordt verhoogd. Uit de uitgevoerde berekeningen lijkt het verlagen van de druk de meest effectieve manier om dit te bereiken. Er dient echter rekening te worden gehouden met de stijging in totale energiekost die komt kijken bij het werken bij verlaagde druk, alsook de apparatuur die hiervoor nodig is. Een plasmareactor zoals de GAP, die normaal bij atmosferedruk werkt, zou veel van zijn voordelen verliezen. Verhogen van de fractie gas die doorheen het plasma gaat, door aanpassen van het reactordesign, lijkt hier een betere oplossing.

In de nabije toekomst zullen de simulaties eerst moeten worden vergeleken met gekalibreerde experimenten, wat niet mogelijk was binnen het tijdsbestek van deze masterthesis.

7. BIBLIOGRAFIE

- (1) Cherkasov, N.; Ibhaddon, A. O.; Fitzpatrick, P. A Review of the Existing and Alternative Methods for Greener Nitrogen Fixation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *90*, 24–33.
- (2) Patil, B. S.; Peeters, F. J. J.; van Rooij, G. J.; Medrano, J. A.; Gallucci, F.; Lang, J.; Wang, Q.; Hessel, V. Plasma Assisted Nitrogen Oxide Production from Air: Using Pulsed Powered Gliding Arc Reactor for a Containerized Plant. *AIChE J.* **2018**, *64* (2), 526–537.
- (3) Darwent, B. deB. *Bureau of National Standards: Bond Dissociation Energies of Simple Molecules*; Washington, D.C., 1970.
- (4) Gambarotta, S.; Scott, J. Multimetallic Cooperative Activation of N₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (40), 5298–5308.
- (5) Chen, X.; Li, N.; Kong, Z.; Ong, W.-J.; Zhao, X. Photocatalytic Fixation of Nitrogen to Ammonia: State-of-the-Art Advancements and Future Prospects. *Mater. Horiz.* **2017**, *5* (1).
- (6) *UNEP En WHRC, Reactive Nitrogen in the Environment : Too Much or Too Little of a Good Thing. United Nations Environment Programme*; paris, 2007.
- (7) Canfield, D. E.; Glazer, A. N.; Falkowski, P. G. The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science (80-.)*. **2010**, *330* (6001), 192–196.
- (8) Chanway, C. P.; Anand, R.; Yang, H. Nitrogen Fixation Outside and inside Plant Tissues. *Adv. Biol. Ecol. Nitrogen Fixat.* **2014**, No. JANUARY 2014, 3–22.
- (9) Bergman, B.; Sandh, G.; Lin, S.; Larsson, J.; Carpenter, E. J. Trichodesmium - a Widespread Marine Cyanobacterium with Unusual Nitrogen Fixation Properties. *FEMS Microbiol. Rev.* **2013**, *37* (3), 286–302.
- (10) Kuypers, M. M. M.; Marchant, H. K.; Kartal, B. The Microbial Nitrogen-Cycling

- Network. *Nat. Rev. Microbiol.* **2018**.
- (11) Patil, B. S.; Wang, Q.; Hessel, V.; Lang, J. Plasma N₂-Fixation : 1900 – 2014. *Catal. Today* **2015**, 256, 49–66.
- (12) Baltrusaitis, J. Sustainable Ammonia Production. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (11), 9527.
- (13) Milton, R. D.; Cai, R.; Abdellaoui, S.; Leech, D.; De Lacey, A. L.; Pita, M.; Minteer, S. D. Bioelectrochemical Haber–Bosch Process: An Ammonia-Producing H₂/N₂ Fuel Cell. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, 56 (10), 2680–2683.
- (14) Wang, W.; Patil, B.; Heijkers, S.; Hessel, V.; Bogaerts, A. Nitrogen Fixation by Gliding Arc Plasma: Better Insight by Chemical Kinetics Modelling. *ChemSusChem* **2017**, 10 (10), 2110.
- (15) Erisman, J. W.; Sutton, M. a; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. How a Century of Ammonia Synthesis\ncchanged the World. *Nat. Geosci.* **2008**, 1 (October 1908), 636–639.
- (16) Barona, A.; Etxebarria, B.; Aleksanyan, A.; Gallastegui, G.; Rojo, N.; Diaz-Tena, E. A Unique Historical Case to Understand the Present Sustainable Development. *Sci. Eng. Ethics* **2017**, 1–14.
- (17) Smil, V. Detonator of the Population Explosion. *Macmillan Magazines.* 1999, p 415.
- (18) Bosch, C. Nobel Prize Adress 1933.
- (19) *The Catalyzing Mind: Beyond Models of Causality*; Cabell, K. R. Valsiner, J., Ed.; Springer, 2014.
- (20) Reuvers, J. G. Brightling, J. R. Sheldon, D. Ammonia Technology Development from Haber-Bosch to Current Times. *Conf. Int. Fertil. Soc.* **2013**, 4 (May), 1–33.
- (21) Patil, B. S. *Plasma (Catalyst) – Assisted Nitrogen Fixation : Reactor Development for Nitric Oxide and Ammonia Production*; 2017.

- (22) Schmittinger, P.; Florkiewicz, T.; Curlin, L. C.; Luke, B.; Scannell, R.; Navin, T.; Zelfel, E.; Bartsch, R. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Darmstadt, 2012.
- (23) International Energy Agency (IEA), Technology Roadmap: Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes. **2013**.
- (24) NAE Grand Challenges for Engineering.
<http://www.engineeringchallenges.org/challenges.aspx> (accessed Feb 28, 2018).
- (25) Patil, B. S.; Cherkasov, N.; Lang, J.; Ibhaddon, A. O.; Hessel, V.; Wang, Q. Low Temperature Plasma-Catalytic NO_x synthesis in a Packed DBD Reactor: Effect of Support Materials and Supported Active Metal Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194* (2), 123–133.
- (26) Nations, U. World Population 2017
https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_Wallchart.pdf (accessed Mar 1, 2018).
- (27) Pachauri. Environmental Challenges Associated with Needed Increases in Global Nitrogen Fixation. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **2002**, 101–116.
- (28) Smil, V. Global Population and the Nitrogen Cycle. *Sci. Am.* **1997**, No. July, 76–81.
- (29) Naeem, S.; Iii, F. S. C.; Costanza, R.; Ehrlich, P. R.; Golley, F. B.; Hooper, D. U.; Lawton, J. H.; Neill, R. V. O.; Mooney, H. a; Sala, O. E.; et al. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequenses. *Issues Ecol.* **1999**, *4* (4), 1–12.
- (30) Birkeland, K. On the Oxidation of Atmospheric Nitrogen in Electric Arcs. *Trans. Faraday. Soc.* **1906**, *58*, 98–116.
- (31) Hessel, V.; Cravotto, G.; Fitzpatrick, P.; Patil, B. S.; Lang, J.; Bonrath, W. Industrial Applications of Plasma, Microwave and Ultrasound Techniques: Nitrogen-Fixation and Hydrogenation Reactions. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *71*, 19–30.

- (32) Burris, R. H. Roberts, G. P. Biological Nitrogen Fixation. *Annu. Rev. Nutr.* **1993**, *13*, 317–335.
- (33) Hinnemann, B.; Nørskov, J. K. Catalysis by Enzymes: The Biological Ammonia Synthesis. *Top. Catal.* **2006**, *37* (1), 55–70.
- (34) Keyser, H.H. Li, F. Potential for Increasing Biological Nitrogen Fixation in Soybean. *Plant Soil* **1992**, *141*, 119–135.
- (35) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. Developing More Sustainable Processes for Ammonia Synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17–18), 2551–2564.
- (36) Fridman, A. *Plasma Chemistry*; Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- (37) Bogaerts, A. *Plasmatechnologie*. p 135.
- (38) Petitpas, G. Rollier, J. Darmon, A. Gonzalez-aguilar, J. Metkemeijer, R. Fulcheri, L. Comparative Study of Non-Thermal Plasma Assisted Reforming Technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2848–2867.
- (39) Bogaerts, A. Neyts, E. *Plasma : A Possible Solution for Storage of Renewable Electricity ?*; 2018.
- (40) Donnelly, V. M. Kornblit, A. Plasma Etching: Yesterday, Today, and Tomorrow. *J. Vac. Sci. Technol. A vacuum, surfaces, Film.* **2013**, *31*, 050825.
- (41) Tinck, S.; Bogaerts, A.; Shamiryman, D. Simultaneous Etching and Deposition Processes during the Etching of Silicon with a Cl₂/O₂/Ar Inductively Coupled Plasma. *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8* (6), 490–499.
- (42) Fridman, A.; Friedman, G. *Plasma Medicine*; 2013.
- (43) Patil, B. S.; Rovira Palau, J.; Hessel, V.; Lang, J.; Wang, Q. Plasma Nitrogen Oxides Synthesis in a Milli-Scale Gliding Arc Reactor: Investigating the Electrical and Process Parameters. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2016**, *36* (1), 241–257.
- (44) Ramakers, M.; Medrano, J. A.; Trenchev, G.; Gallucci, F.; Bogaerts, A.

- Revealing the Arc Dynamics in a Gliding Arc Plasmatron: A Better Insight to Improve CO₂ conversion. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2017**, *26* (12), 125002.
- (45) Kim, S. C.; Chun, Y. N. Development of a Gliding Arc Plasma Reactor for CO₂ Destruction. *Environ. Technol.* **2016**, *35*, 2940–2946.
- (46) Fridman, A.; Chirokov, A.; Gutsol, A. Non-Thermal Atmospheric Pressure Discharges. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2005**, *38*.
- (47) Kolev, S.; Bogaerts, A. Similarities and Differences between Gliding Glow and Gliding Arc Discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2015**, *24*, 8.
- (48) Mutaf-Yardimci, O.; Saveliev, A. V.; Porshnev, P. I.; Fridman, A. a.; Kennedy, L. a. Non-Equilibrium Effects in Gliding Arc Discharges. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1999**, *891*, 304–308.
- (49) Snoeckx, R.; Bogaerts, A. Plasma Technology – a Novel Solution for CO₂ Conversion? *Chem. Soc. Rev.* **2017**.
- (50) Shuanghui, H.; Baowei, W.; Yijun, L.; Wenjuan, Y.; Hu, S.; Wang, B.; Lv, Y.; Yan, W. Conversion of Methane to C₂ Hydrocarbons and Hydrogen Using a Gliding Arc Reactor. *Plasma Sci. Technol.* **2013**, *15* (6), 555–561.
- (51) Bogaerts, A Kozak, Tomas van Laer, Koen Snoeckx, R. Plasma-Based Conversion of CO₂: Current Status Future Challenges. *Faraday Discuss.* **2015**, *183*, 217–232.
- (52) Bo, Z.; Yan, J.; Li, X.; Chi, Y.; Cen, K. Plasma Assisted Dry Methane Reforming Using Gliding Arc Gas Discharge : Effect of Feed Gases Proportion. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (20), 5545–5553.
- (53) Trenchev, G.; Kolev, S.; Wang, W.; Ramakers, M.; Bogaerts, A. CO₂ Conversion in a Gliding Arc Plasmatron: Multidimensional Modeling for Improved Efficiency. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (44), 24470–24479.
- (54) Trenchev, G.; Kolev, S.; Bogaerts, A. A 3D Model of a Reverse Vortex Flow Gliding Arc Reactor. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2016**, *25* (3).

- (55) Nunnally, T.; Gutsol, K.; Rabinovich, A.; Fridman, A.; Gutsol, A.; Kemoun, A. Dissociation of CO₂ in a Low Current Gliding Arc Plasmatron. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2011**, *44*.
- (56) Ramakers, M.; Trenchev, G.; Heijkers, S.; Wang, W.; Bogaerts, A. Gliding Arc Plasmatron: Providing an Alternative Method for Carbon Dioxide Conversion. *ChemSusChem* **2017**, *10* (12), 2642–2652.
- (57) Cleiren, E.; Heijkers, S.; Ramakers, M.; Bogaerts, A. Dry Reforming of Methane in a Gliding Arc Plasmatron: Towards a Better Understanding of the Plasma Chemistry. *ChemSusChem* **2017**, *10* (20), 4025–4036.
- (58) Rusanov, V. D. F. A. A. The Physics of a Chemically Active Plasma with Nonequilibrium Vibrational Excitation of Molecules. *Sov. Phys. Usp.* **1981**, *24*, 447–474.
- (59) Rusanov, V. D.; Fridman, A. a.; Sholin, G. V. The Physics of a Chemically Active Plasma with Nonequilibrium Vibrational Excitation of Molecules. *Uspekhi Fiz. Nauk* **1981**, *134*, 185.
- (60) Indarto, A.; Ryook, D.; Choi, J.; Lee, H.; Keun, H. Gliding Arc Plasma Processing of CO₂ Conversion. **2007**, *146*, 309–315.
- (61) Asisov, R.; Vakar, A. K.; jivotov, V. K.; Krotov, M. F.; Zinoviev, O. A.; Potapkin, B. V.; Rusanov A.; Rusanov, V. Fridman, A. A. Non-Equilibrium Plasma-Chemical Process of CO₂ Decomposition in a Supersonic Microwave Discharge,. *Proc. USSR Acad. Sci.* **1983**, *271*, 94–97.
- (62) Pollo, I; Hoffman-Fedenczuk, K. The Influence of Gas-Inlet Andquenching Systems on the Nitrogen Oxides Production in Air Plasmas,. *Int. Symp. Plasma Chem.* **1981**, 756–760.
- (63) Krop, J.; Krop, E.; Pollo, I. Calculated Amounts of Nitric Oxide in a Nitrogen-Oxygen Plasma Jet. *Chem. Plasmy* **1979**, 242–249.
- (64) Pollo, I. Conditions for Obtaining Nonequilibrium Concentrations of Nitric Oxide. *Matematyka-Fizyka-Chemia* **1978**, *20*, 102–108.

- (65) Cavadias, S.; Amouroux, J. Synthesis of Nitrogen Oxides in Plasma Reactors. *Bul. la Soc. Chim. Fr.* **1986**, *2*, 147–158.
- (66) Rapakoulias, D.; Cavadias S.; Amouroux, J. Processus Catalytiques Dans Un Réac-Teur à Plasma Hors d'équilibre II. Fixation de l'azote Dans Le Système N₂-O₂. *Rev. Phys. Appliquée* **1980**, *15*, 1261–1265.
- (67) Kim, H. H.; Teramoto, Y.; Ogata, A.; Takagi, H.; Nanba, T. Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2016**, *36* (1), 45–72.
- (68) Hong, J. Praver, S. Murphy, A. B. Production of Ammonia by Heterogeneous Catalysis in a Pached-Bed Dielectric-Barrier Discharge: Influence of Argon Addition an Voltage. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2014**, *42*, 2338–2339.
- (69) Bai, M. Zhang, Z. Bai, X. Ning, W. Plasma Synthesis of Ammonia with a Microgap Dielectric Barrier Discharge at Ambient Pressure. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2003**, *31*, 1285–1291.
- (70) Iwamoto, M. Akiyama, M. Aihara, K. Deguchi, T. Ammonia Synthesis on Wool-like Au, Pt, Pd, Ag or Cu Electrode Catalysts in Nonthermal Atmospheric-Pressure Plasma of N₂ and H₂. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6924–6929.
- (71) Akay, G. Zhang, K. Process Intensification in Ammonia Synthesis Using Novel Coassenbled Supported Microporous Catalysts Promoted by Nonthermal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 457–468.
- (72) Kolev, S.; Bogaerts, A. A 2D Model for a Gliding Arc Discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2014**, *24*, 16.
- (73) Hoxie, E.; Fracasso, C. Known Knowns... Known Unknowns... and Unknown Unknowns: Processing the Research Journey. *NeuroQuantology* **2011**, *9* (3), 515–517.
- (74) Malik, M. A.; Jiang, C.; Heller, R.; Lane, J.; Hughes, D.; Schoenbach, K. H. Ozone-Free Nitric Oxide Production Using an Atmospheric Pressure Surface Discharge - a Way to Minimize Nitrogen Dioxide Co-Production. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 631–638.

- (75) Asisov, R. I.; Givotov, V. K.; Rusanov, V. D.; Fridman, A. No Title. *Sov. Phys. High Energy Chem (Khimia Vysok. Energ.* **1980**, *14*, 366.
- (76) Rehbein, N.; Cooray, V. NO_x Production in Spark and Corona Discharges. *J. Electrostat.* **2001**, *51–52*, 333–339.
- (77) Stambulchik, E.; Maron, Y. Plasma Line Broadening and Computer Simulations: A Mini-Review. *High Energy Density Phys.* **2010**, *6*, 9–14.
- (78) Bogaerts, A Kozak, Tomas van Laer, Koen Snoeckx, R. Plasma-Based Conversion of CO₂: Current Status and Future Challenges. *Faraday Discuss.* **2015**, *183* (217).
- (79) Kozák, T.; Bogaerts, A. Splitting of CO₂ by Vibrational Excitation in Non-Equilibrium Plasmas: A Reaction Kinetics Model. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2014**, *23* (4), 045004.
- (80) Hagelaar, G. J. M.; Pitchford, L. C. Solving the Boltzmann Equation to Obtain Electron Transport Coefficients and Rate Coefficients for Fluid Models. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2005**, *14* (4), 722–733.
- (81) S. Pancheshnyi, B. Eismann, G.J.M. Hagelaar, L. C. P. Computer code ZDPlaskin <http://www.zdplaskin.laplace.univ-tlse.fr>.
- (82) Nunnally, T. P. Application of Low Current Gliding Arc Plasma Discharges for Hydrogen Sulfide Decomposition and Carbon Dioxide Emission Reduction. **2011**, No. November.
- (83) Lieberman, A. M. Lichtenberg, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition*; 2005.
- (84) Lawton, S. A.; Phelps, A. V. Excitation of the B¹Σ_g⁺ state of O₂ by low energy electrons www.lxcat.net (accessed Jan 17, 2016).
- (85) Kozák, T.; Bogaerts, A. Splitting of CO₂ by Vibrational Excitation in Non-Equilibrium Plasmas: A Reaction Kinetics Model. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2014**, *23*, 045004.
- (86) Yang, W.; Zhou, Q.; Dong, Z. Simulation Study on Nitrogen Vibrational

- Kinetics in a Single Nanosecond Pulse High Voltage Air Discharge. *AIP Adv.* **2016**, 6 (5).
- (87) Heijkers, S.; Snoeckx, R.; Kozák, T.; Silva, T.; Godfroid, T.; Britun, N.; Snyders, R.; Bogaerts, A. CO₂ Conversion in a Microwave Plasma Reactor in the Presence of N₂: Elucidating the Role of Vibrational Levels. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (23), 12815–12828.
- (88) Silva, T.; Grofulović, M.; Klarenaar, B. L. M.; Morillo-Candas, A. S.; Guaitella, O.; Engeln, R.; Pintassilgo, C. D.; Guerra, V. Kinetic Study of Low-Temperature CO₂ Plasmas under Non-Equilibrium Conditions. I. Relaxation of Vibrational Energy. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2018**, 27 (1), 015019.
- (89) Pinhão, N.; Moura, A.; Branco, J. B.; Neves, J. Influence of Gas Expansion on Process Parameters in Non-Thermal Plasma Plug-Flow Reactors: A Study Applied to Dry Reforming of Methane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (22), 9245–9255.
- (90) Tonkyn, R.G.; Winniczek, J.W.; White, M. G. Rotationally Resolved Photoionisation of O₂ near Threshold. *chem. Phys. Lett.* **1989**, 146, 137.
- (91) Trickl, T.; Cromwell, E.F.; Lee, Y.T.; Kung, A. H. State-Selective Ionization of Nitrogen in the X₂=0 and V=1 States by Two-Color (1+1) Photon Excitation near Threshold. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 6006.
- (92) Berthelot, A. Bogaerts, A. Modeling of CO₂ Splitting in a Microwave Plasma: How to Improve the Conversion and Energy Efficiency. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 8236–8251.
- (93) Ramakers, M. Heijkers, S. Tytgat, T. Lenaerts, S. Bogaerts, A. *CO₂ Conversion and N-Fixation Combined in a Gliding Arc Plasmatron*; 2018.
- (94) Lindqvist, O.; Ljungström, E.; Svensson, R. Low Temperature Thermal Oxidation of Nitric Oxide in Polluted Air. *Atmo. Environ.* **1982**, 16 (8), 1957–1972.

8. APPENDIX

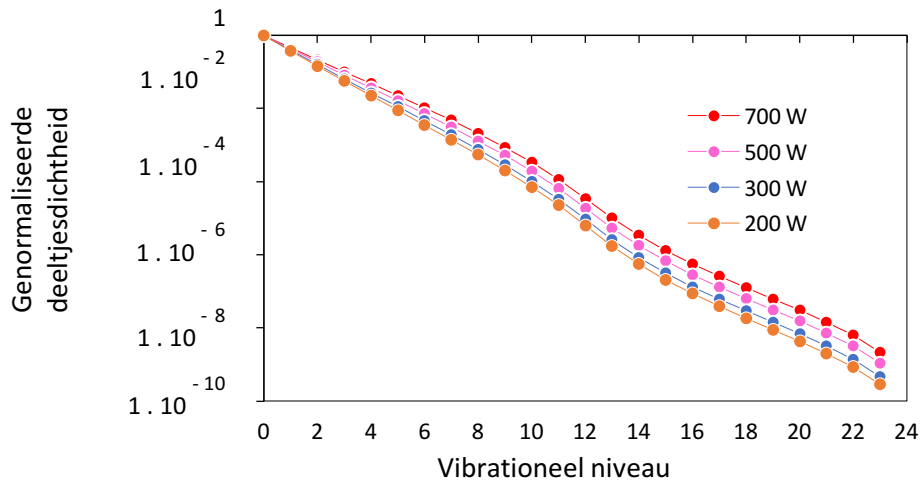
8.1 EXPERIMENTEEL BEPAALD VERMOGEN BIJ VERSCHILLENDE N₂/O₂ VERHOUDINGEN

Appendix Tabel 1 De experimenteel bepaalde vermogens die als input werden gebruikt bij vergelijking met het experiment.

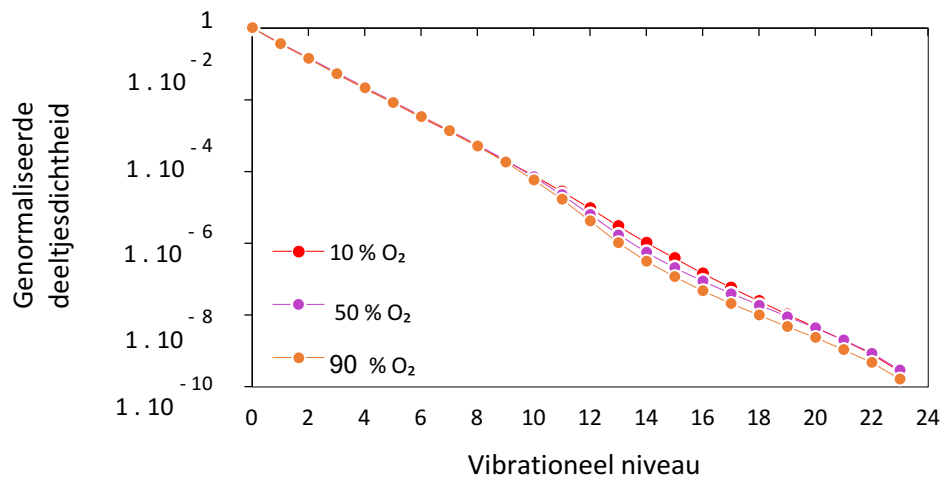
N₂ [%]	Gemiddeld vermogen (W)
90	365
85	362
80	369
75	370
70	379
60	409
50	415
40	434
30	437
20	458
10	415

8.2 VDF'S BIJ VERSCHILLENDE DRUK, VERMOGEN, STROMINGSNELHEID EN GASTEMPERATUUR.

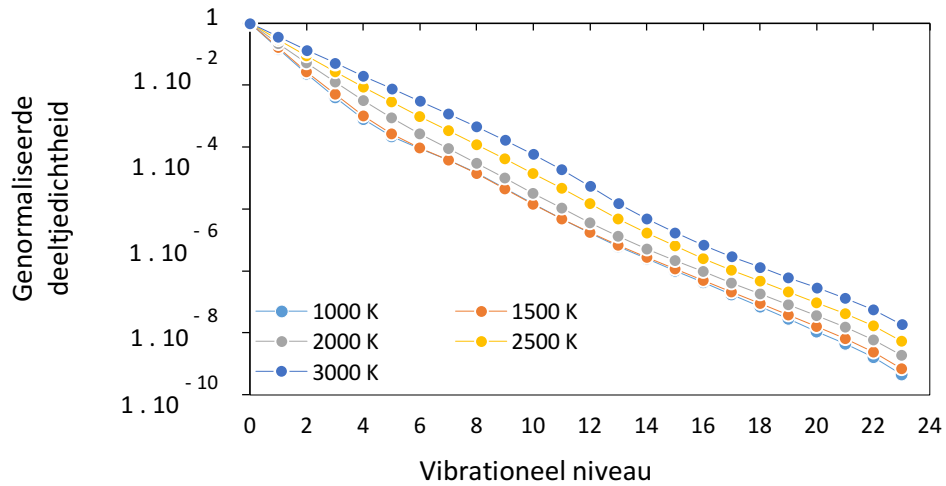
De onderstaande VDF's werden verkregen aan het einde van de simulatie. Bij 1 bar, 3000 K, 10 L/min en 200 W, behalve als deze paramete gevarieerd wordt.



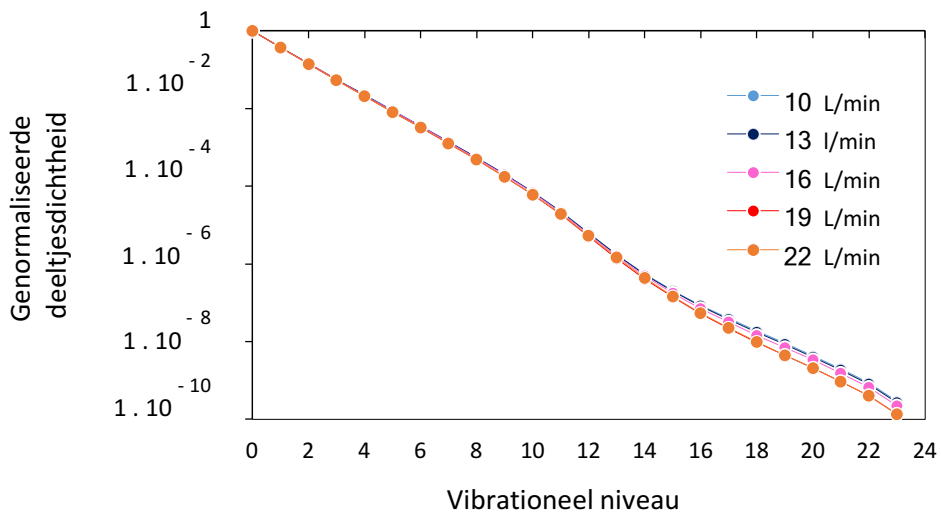
Appendix figuur 1 De VDF van N_2 bij verschillende vermogens (200, 300, 500 en 700 W).



Appendix figuur 2 De VDF van N_2 bij verschillende zuurstoffracties (10, 50 en 90 % O_2).



Appendix figuur 4 De VDF van N_2 bij verschillende gastemperaturen (1000, 1500, 2000, 2500, 3000 K).



Appendix figuur 3 De VDF van N_2 bij verschillende stromingssnelheden (10, 13, 16, 19, 21 L/min).