



بسم الله الرحمن الرحيم

بررسی مهم‌ترین فناوری‌های نوظهور تولید آمونیاک

شهریورماه ۱۳۹۹

فهرست مطالب

۱	چکیده	۳
۲	ضرورت پژوهش	۴
۳	شرح فرآیند هابر-بوش	۶
۴	فناوری‌های جایگزین	۱۰
۴-۱	استفاده از الکترولیزر برای تولید هیدروژن	۱۱
۴-۲	استفاده از جاذب برای جداسازی گازها	۱۴
۴-۳	دیگر فناوری‌ها	۱۸
۴-۴	نقشه راه تهیه‌شده توسط دانشگاه موناخ	۲۰
۵	جمع‌بندی و نتیجه‌گیری	۲۴
۶	مراجع	۲۶

۱ چکیده

آمونیاک پرمصرف‌ترین محصول پایه پتروشیمی است که مهم‌ترین کاربرد آن در ساخت کود است. به همین دلیل تولید این ماده شیمیایی به منظور تامین امنیت غذایی بسیار اهمیت دارد. فناوری فعلی تولید آمونیاک موسوم به فرآیند هابر-بوش است که بیش از ۱۰۰ سال از قدمت آن می‌گذرد و تغییر اساسی نیز در طی این سال‌ها در آن رخ نداده است. این فرآیند با چالش‌های جدی همراه است که از آن جمله می‌توان به مصرف انرژی زیاد، عدم صرفه اقتصادی در مقیاس‌های کوچک و همچنین تولید قابل توجه کربن اشاره کرد. اما در مقابل فناوری‌های جدیدی برای تولید آمونیاک مطرح شده که مزایا و معایبی نسبت به فناوری فعلی دارند. در این گزارش به بررسی فناوری فعلی تولید آمونیاک و فناوری‌های جایگزین آن پرداخته شده است. رصد فناوری نشان می‌دهد که با توجه به سطح بلوغ فناوری‌های نوظهور، فرآیند هابر-بوش بعید است که تا یک دهه آتی دچار تغییر اساسی بشود. اما فناوری الکترولایزر برای تولید هیدروژن و همچنین فناوری‌های جداسازی آمونیاک به خصوص جاذب‌های نمکی دو حوزه بسیار مهم هستند و لازم است تا تحولات این دو موضوع در دهه جاری، با دقت بیشتری دنبال شود.

۲ ضرورت پژوهش

در سال ۱۹۰۹ دو دانشمند به نام فریتز-هایبر و کارل-بوش فرآیندی را توسعه دادند که به موجب آن با استفاده از نیتروژن موجود در هوا، آمونیاک تولید شد. از آن زمان، آمونیاک به طور گسترده‌ای در تولید کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است که باعث گسترش جمعیت از دو تا بیش از هفت میلیارد نفر در طی قرن گذشته شده است. استفاده از آن در مواد منفجره نیز در تعیین مرزهای جغرافیایی سیاسی فعلی تعیین کننده بوده است. آمونیاک پرمصرف‌ترین محصول پایه پتروشیمی است و تولید جهانی آن در سال ۲۰۱۶ تقریباً ۱۶۰ میلیون تن و معادل ۶۰ میلیارد دلار بوده است و پیش بینی می‌شود سالانه ۲,۳٪ افزایش یابد.

آمونیاک در دماها و فشارهای معمولی مایع است و به همین دلیل در مقایسه با هیدروژن، به عنوان یک منبع جذاب بدون کربن برای ذخیره‌سازی و حمل و نقل انرژی مطرح است زیرا چگالی انرژی آن بالاتر، ذخیره‌سازی آن بسیار ساده‌تر و حمل و نقل آن بسیار راحت‌تر است. در نتیجه استفاده از آمونیاک به عنوان ذخیره انرژی بدون کربن، می‌تواند دومین انقلاب خود را به عنوان جایگزین جذاب برای ذخیره کوتاه مدت (ثانیه به ساعت) و بلندمدت (روزها تا ماه‌ها) نیز ارائه دهد. اگر این امر اتفاق بیفتد آنگاه تقاضای آینده آمونیاک با سفارش بزرگی افزایش خواهد یافت [1] و [2].

حتی برخی شرکت‌ها مانند DNV GL پیش‌بینی می‌کنند که تا سال ۲۰۳۷ استفاده از آمونیاک در سوخت کشتی‌ها تجاری شود و تا سال ۲۰۵۰، سهم خود از کل سوخت کشتی را به ۲۵٪ برساند [3]. از نمونه فعالیت‌های اخیر شروع شده در این زمینه می‌توان به همکاری مشترک گروه فناوری وارستیل^۱ و رپسول^۲ برای انجام اولین آزمایش طولانی مدت و مقیاس کامل آمونیاک در موتورهای چهارزمانه دریایی اشاره کرد. این آزمایش با کمک ۲۰۱ میلیون دلاری از شورای تحقیقات نروژ تامین مالی می‌شود و در سه ماهه اول سال ۲۰۲۱ در مرکز آزمایشات مرکز کتپولت انرژی در استورد^۳ آغاز خواهد شد [4].

با توجه به اهمیت آمونیاک، آژانس پروژه‌های تحقیقاتی پیشرفته انرژی یک بودجه ۳۵ میلیون دلاری را از دپارتمان انرژی برای برنامه "انرژی تجدید پذیر به سوخت از طریق استفاده از مایعات با چگالی انرژی بالا" در سال ۲۰۱۶

^۱ Wärtsilä

^۲ Repsol

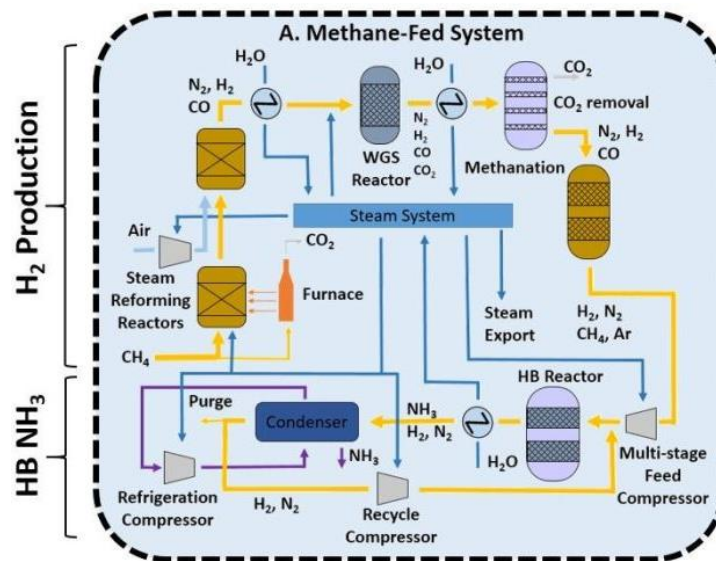
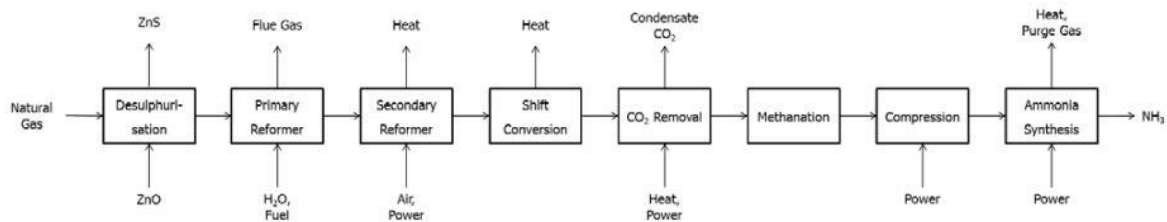
^۳ Sustainable Energy Catapult Center's

کسب نمود. این برنامه مشتمل بر ۱۶ پروژه تحقیقاتی است که ۱۳ پروژه از بین آن‌ها مربوط به آمونیاک است [3].

علیرغم اهمیت آمونیاک در تولید کود و همچنین یک منبع جذاب برای ذخیره‌سازی انرژی، فرآیند تولید آن با ایرادات جدی همراه است. آمونیاک در دما و فشارهای بالا تولید می‌شود و به همین دلیل مصرف انرژی آن بشدت بالا بوده و کربن زیادی نیز تولید می‌کند. از طرفی، فرآیند فعلی تولید آمونیاک در مقیاس‌های کوچک اقتصادی نبوده و بسیاری کارشناسان معتقدند برای گسترش استفاده از این ماده با کاربردهای مختلف، لازم است تا مقیاس‌های کوچک تولید آن نیز اقتصادی شوند. با توجه به این ویژگی‌های اشاره شده، فناوری‌های جدیدی به عنوان جایگزین فرآیند گذشته هابر-بوش مطرح شده است که در این گزارش به آن پرداخته شده است.

۳ شرح فرآیند هابر-بوش

آمونیاک^۱ در حال حاضر از سوخت‌های فسیلی، هوا و آب تولید می‌شود. گاز متان معمولاً به عنوان سوخت فسیلی مورد استفاده قرار می‌گیرد و تقریباً ۷۷٪ ظرفیت آمونیاک جهان را شامل می‌شود. ۲۳٪ باقیمانده از مصرف زغال سنگ، نفت کوره سنگین یا باقیمانده برج خلاء تشکیل شده است. در شکل (۱) دیاگرام بلوکی و فرآیندی تولید آمونیاک با گاز طبیعی نشان داده شده که فرآیند آن در ادامه توضیح داده شده است [5] و [1].



شکل ۱- دیاگرام بلوکی تولید آمونیاک با گاز متان، قسمت بالایی: حالت ساده و قسمت پایینی: حالت تفصیلی تر [5] و [1]

در ابتدا به منظور از بین بردن هرگونه ترکیب گوگرد، گاز طبیعی وارد فرآیند گوگردزدایی می‌شود. اصلی‌ترین دلیل این است که گوگرد و به طور کلی ترکیبات حاوی گوگرد برای بسیاری از کاتالیزورهای مورد استفاده در پایین دست سمی هستند.

^۱ NH3

در مرحله بعد، گاز طبیعی قبل از ورود به اصلاح کننده اولیه^۱ با بخار مخلوط شده و تا حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس گرم می‌شود. در داخل اصلاح کننده اولیه، گاز از درون لوله‌هایی که پر از نیکل هستند که حاوی کاتالیزورهای اصلاح شده است عبور می‌کند و گاز طبیعی با بخار واکنش نشان می‌دهد تا مخلوطی از مونوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و هیدروژن تشکیل شود. فقط ۳۰ تا ۴۰ درصد از گاز طبیعی موجود در خوراک در اصلاح کننده اصلی اصلاح می‌شود که این امر به دلیل محدودیت تعادل شیمیایی در شرایط عملیاتی است. واکنش اصلاح بسیار گرماگیر است و این مقدار انرژی با سوختن گاز طبیعی در خارج از لوله‌ها تأمین می‌شود. گاز دودکش‌های حاصل از این احتراق یکی از بزرگترین منابع آلاینده‌گی را تشکیل می‌دهد [5].

از اصلاح کننده ثانویه برای تبدیل باقیمانده گاز طبیعی موجود در جریان خروجی اصلاح کننده اولیه استفاده می‌شود. این گاز با هوا مخلوط می‌شود و در بین کاتالیزورهای حاوی نیکل سوزانده می‌شود. هوا برای تأمین اکسیژن لازم برای احتراق و نیتروژن مورد نیاز برای سنتز آمونیاک استفاده می‌شود. درجه حرارت در اصلاح کننده ثانویه به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد و در نتیجه آن تا ۹۹٪ خوراک گازی اولیه به گاز سنتز تبدیل می‌شود. فرآیند اصلاح ثانویه گرمازا بوده و حرارت زیادی را تولید می‌کنند که برای تولید بخار برای کمپرسورها و تأمین گرما در جاهای دیگری از این فرآیند استفاده می‌شود [5].

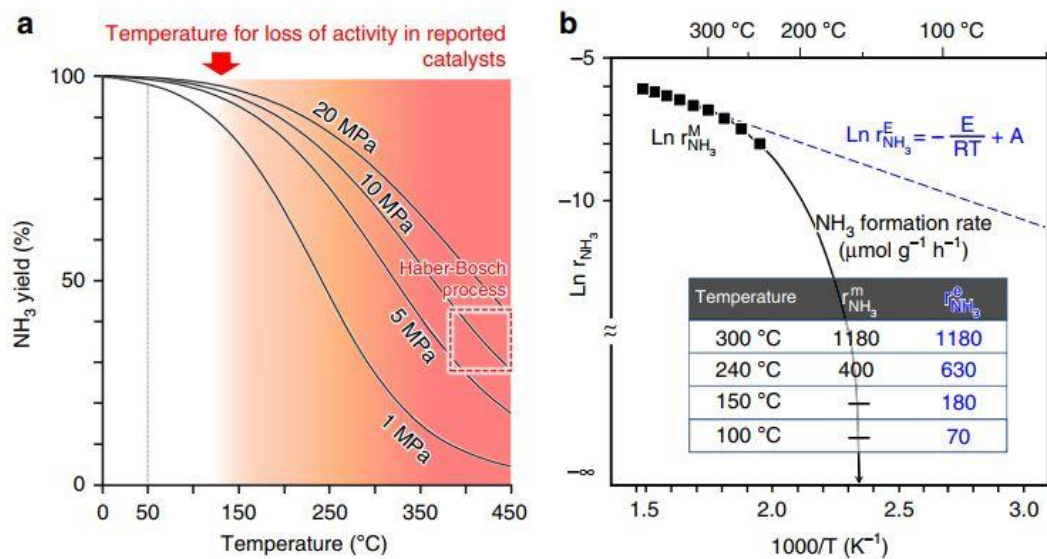
بیشتر واحدهای آمونیاک پس از استفاده داخلی دارای بخار مازاد هستند که در بعضی مواقع برای تولید برق استفاده می‌شود. گاز خروجی از اصلاح کننده ثانویه حاوی کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید، هیدروژن، نیتروژن، بخار آب و سایر ترکیبات جزئی (متانول، آمینها، اسید فرمیک، اسید استیک و غیره) است. کربن مونوکسید با افزودن بخار به کربن دی‌اکسید و هیدروژن تبدیل می‌شود. ترکیبات جزئی نیز به همراه آب متراکم می‌شوند. در مرحله بعد، کربن دی‌اکسید با استفاده از یک فرآیند مبتنی بر آمین برداشته می‌شود تا کربن دی‌اکسید از فرآیند گاز خارج شود. کاتالیزورهای سنتز آمونیاک توسط ترکیبات حاوی اکسیژن مسموم می‌شوند. بنابراین هر گونه کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید تبدیل نشده باید حذف شود. این امر با استفاده از متاناسیون حاصل می‌شود، جایی که کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید با مقداری هیدروژن برای تشکیل متان و آب ترکیب می‌شوند. سپس آب با استفاده از مرحله خشک کردن از بین می‌رود [5].

^۱ primary reformer

پس از اتمام مراحل فوق، گاز فرآیند که عمدتاً حاوی هیدروژن و نیتروژن است برای سنتز آمونیاک تامین شده است. فشار گاز سنتز با استفاده از کمپرسورهای گریز از مرکز بین ۱۰۰ تا ۲۵۰ بار افزایش یافته و در راکتور سنتز آمونیاک با استفاده از کاتالیست بر پایه آهن و دمای بین ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس تغذیه می‌شود. به دلیل محدودیت تعادل شیمیایی تنها بین ۱۵ تا ۳۰٪ از خوراک ورودی به آمونیاک تبدیل می‌شود. به همین دلیل برای افزایش بازده تولید آمونیاک در هر مرحله، محصولات و خوراک نیتروژن و هیدروژن تبدیل نشده با تبدیل گاز به مایع (معمولاً فشار ۱۴۰ بار و دمای ۲۵- تا ۳۳- درجه سلسیوس) از یکدیگر جدا شده و خوراک‌های تبدیل نشده مجدداً طی چند مرحله به راکتور بازگردانده می‌شوند تا نهایتاً ضریب تبدیل به ۹۸٪ افزایش یابد. یک جریان تمیز کردن کوچک نیز برای جلوگیری از ایجاد گازهای بی اثر مورد نیاز است [5] و [1]. واکنش‌های مختلف در تولید آمونیاک در جدول زیر نشان داده شده است.

واکنش	نام فرآیند
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	رفرمینگ با بخار آب
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	رفرمینگ با اکسیژن
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	تبدیل کربن مونوکسید به کربن دی‌اکسید
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	متانیشن
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	سنتز آمونیاک

شرایط بهینه برای تولید بالا در رابطه با واکنش تولید آمونیاک حائز اهمیت است. در این فرآیند به علت بالاتر بودن تعداد مولکول‌های واکنش‌دهنده از محصولات و تعادلی بودن آن، افزایش فشار موجب افزایش ضریب تبدیل می‌شود. اما در تغییرات دمایی یک تقابل دوگانه وجود دارد. بدین صورت که به علت گرماده بودن واکنش، کاهش دما باعث افزایش ضریب تبدیل می‌شود. اما ماهیت واکنش به گونه‌ای است که کاهش دما باعث کاهش نرخ واکنش می‌شود. این مطلب در شکل (۲) نشان داده شده است.

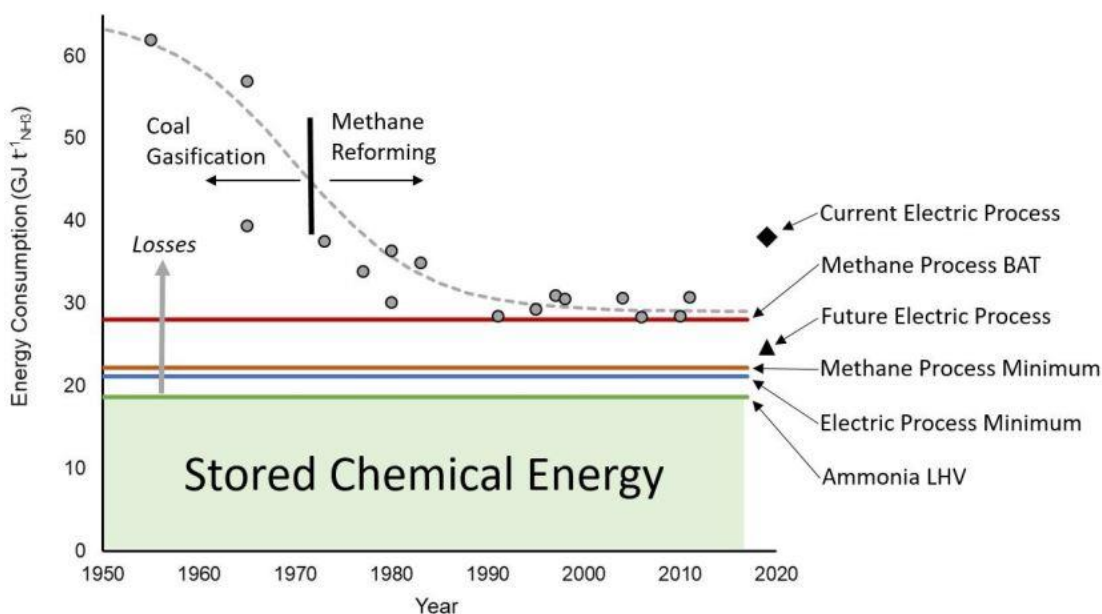


شکل ۲- تاثیر فشار و دما بر ضریب تبدیل و سرعت واکنش تولید آمونیاک

با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود برای دمای زیر ۲۴۰ درجه و کاتالیست بر پایه آهن، نرخ واکنش بشدت افت کرده و به صفر میل می‌کند. با توجه به تاثیر دما و فشار بر واکنش، برای اقتصادی نمودن تولید آمونیاک این روش اتخاذ شده که دما را به حداقل ۳۰۰ درجه سلیسوس رساند و اثر معکوس کاهش ضریب تبدیل را با افزایش فشار جبران کرد. به همین دلیل مشاهده می‌شود که در فرآیند هابر بوش فعلی، فشار راکتور بسیار بالا است.

۴ فناوری‌های جایگزین

در طول قرن گذشته، روند هابر-بوش به طور مداوم بهینه شده است به طوری که به تدریج حداقل انرژی مورد نیاز برای تولید آمونیاک از ۶۰ گیگاژول بر یک تن آمونیاک در سال ۱۹۵۰ به حدود ۲۷,۴ الی ۳۱,۸ گیگاژول بر تن در سال ۱۹۹۵ رسیده و از آن سال تاکنون تقریباً نیز ثابت مانده است. همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است، چنین پیشرفت‌هایی نشان دهنده افزایش بهره وری انرژی کلی از ۳۶٪ به ۶۲ - ۶۵٪ فعلی است. بیشترین افزایش بهره وری با جایگزینی مواد اولیه ذغال سنگ با متان برای تولید هیدروژن توسط فرآیند رفرمینگ متان بخار^۱ به جای گاززدایی^۲ محقق شد. پیشرفت‌های چشمگیر فن آوری مانند معرفی کمپرسورهای سانتریفیوژ بزرگ نیز باعث افزایش راندمان و افزایش ادغام گرما و انرژی شد. بهترین فرایندهای تغذیه شده با متان موجود (BAT) با بالاترین بازده انرژی به عنوان یک معیار برای مقایسه فناوری‌های جایگزین استفاده می‌شود [1].



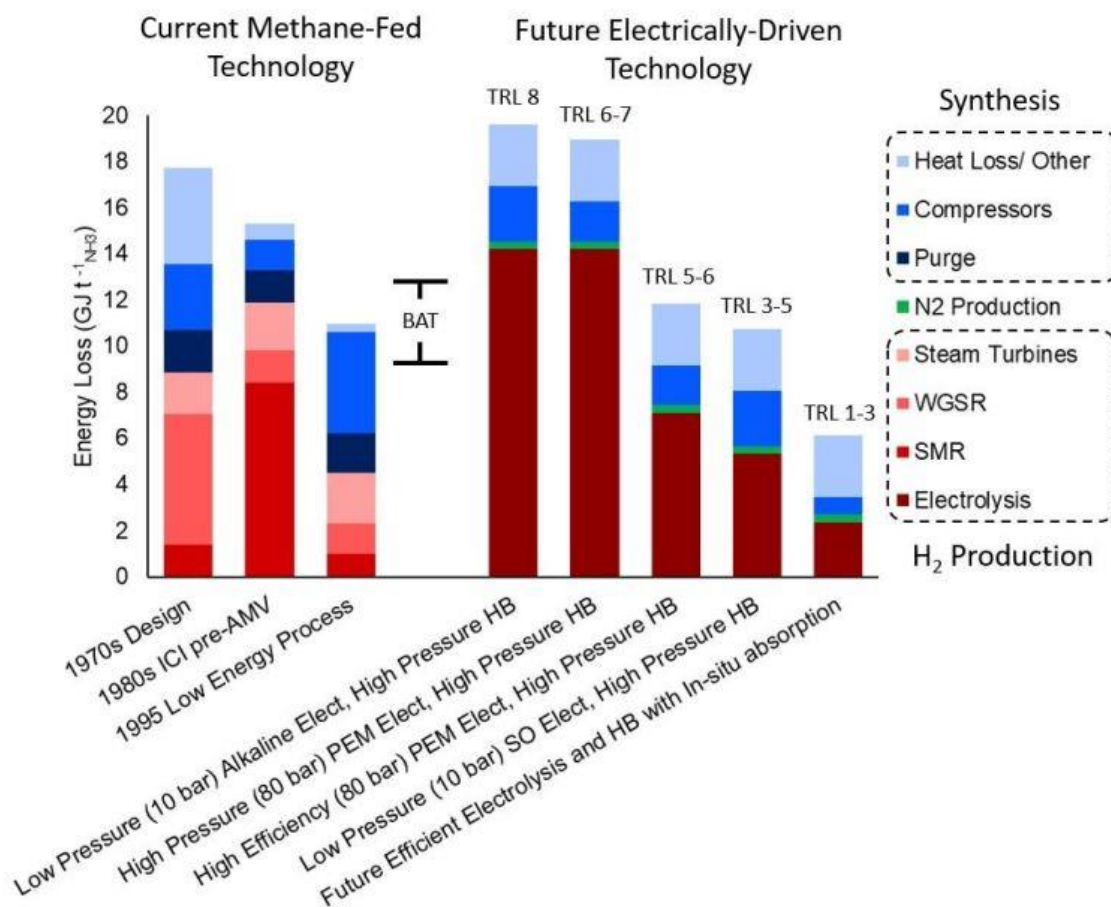
شکل ۳- روند بهینه‌سازی مصرف انرژی در فرآیند تولید آمونیاک [1]

^۱ steam methane reforming

^۲ gasification

جدا شود. به همین دلیل این واحد در فناوری الکترولاایزر اضافه خواهد شد. الکترولاایزرهایی که برای تولید هیدروژن از برق تجدیدپذیر استفاده می‌شود مختلف هستند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: غشاپلیمری، آلکینی و اکسید جامد [1].

در فرآیند اصلی تولید آمونیاک بیشترین اتلافات انرژی در کمپرسورها و توربین‌های بخار است در حالی که زمانی که از الکترولاایزر استفاده شود، بیشترین اتلافات در الکترولاایزر است. مقایسه بین اتلافات انرژی بین گزینه‌های مطرح شده و فرآیندهای فعلی، در شکل (۵) انجام شده است [1].



شکل ۵- مقایسه اتلاف انرژی بین فناوری‌های گذشته، فعلی و آینده تولید آمونیاک با استفاده از الکترولاایزر [1]

با توجه به شکل (۵) مشخص است زمانی که برای تولید هیدروژن از الکترولایزرهای فعلی به جای گاز متان استفاده شود، میزان اتلافات انرژی افزایش می‌یابد زیرا بازدهی آن کمتر است. در بین گزینه‌های مطرح شده فعلی، تنها الکترولایزر اکسید جامد و آن هم به علت بازدهی بالا منجر به اتلافات انرژی کمتری نسبت به فرآیند فعلی می‌شود که سطح آمادگی این فناوری در حد متوسط است. همچنین برخی مطالعات جدید نوید الکترولایزرهای با بازدهی بالای ۹۰٪ (از نوع غشا پلیمری یا اکسید جامد) را می‌دهند که با توجه به شکل (۵)، اتلافات انرژی کمتری نسبت به الکترولایزرهای فعلی دارند اما سطح بلوغ فناوری آن‌ها در مرتبه پایین است [1].

به طور کلی می‌توان گفت که ایده استفاده از برق در الکترولایزر برای تولید هیدروژن، جدید نبوده اما با این وجود به علت مصرف انرژی مجموع بیشتر و حتی هزینه سرمایه‌گذاری بالاتر هنوز گسترده نشده است. اخیراً در گزارشی که توسط موسسه فناوری فرآیند پایدار^۱ منتشر شد، به این نکته اذعان شده است که تولید آمونیاک با برق‌های تجدیدپذیر تا سال ۲۰۳۰ نمی‌تواند با سوخت‌های فسیلی رقابت کند. لازمه رقابت این است که قیمت تولید الکترولایزرهای فعلی به میزان ۷۰٪ از قیمت مرجع ۱۰۰۰ یورو بر کیلووات کاهش یابد. اما در صورت گسترش نفوذ برق‌های تجدیدپذیر، این روند معکوس خواهد شد و البته تنها با استفاده از تکنولوژی اکسید جامد و باتولایزر^۲ این امکان فراهم خواهد شد تا هزینه تولید آمونیاک با برق تجدیدپذیر از رفرمینگ متان کمتر شود. این امر به علت بازدهی بالای فناوری اکسید جامد و درآمد اضافی حاصل از باتولایزر زمانی که به صورت باتری عمل می‌کند محقق خواهد شد [5]. همچنین در این گزارش آورده شده است که اگر چنانچه برق لازم جهت تولید هیدروژن در الکترولایزر از سوخت فسیلی تامین شود آنگاه نه تنها مجموع میزان کربن دی‌اکسید تولیدی جهت تولید آمونیاک کاهش نمی‌یابد بلکه تا ۳ برابر نیز افزایش خواهد یافت. در نتیجه برای نیل به هدف کاهش کربن، استفاده از برق تجدیدپذیر ضرورت دارد [5].

با وجود عدم گسترش استفاده از فناوری الکترولایزر، شرکت‌های بزرگ از جمله، تیزن‌کراپ^۳، هالدور-تاپسو^۴ و کی-بی-آر^۵ اعلام کرده‌اند که دانش فنی این فناوری را دارند و قادر به اجرای پروژه در این زمینه هستند. برخی از آن‌ها از جمله تیزن‌کراپ، ساخت یک واحد ۵۰ تنی بر روز برای تولید آمونیاک با الکترولایزر ۳۰ مگاواتی با

^۱ The Institute for Sustainable Process Technology (ISPT)

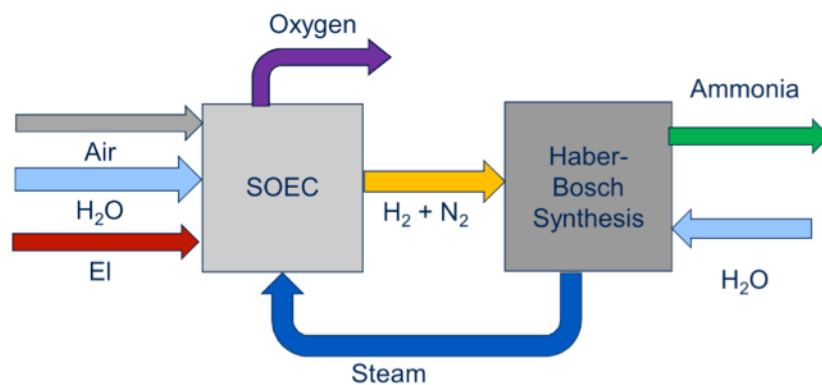
^۲ battolyser

^۳ ThyssenKrupp

^۴ Haldor Topsoe

^۵ KBR

بودجه ۹۵ میلیون دلاری را در کشور استرالیا شروع کرده‌اند [6]. اخیراً نیز شرکت هالدر-تاپسو اعلام نمود که در پروژه‌ای با عنوان «SOC4NH3»، مبلغ ۴ میلیون دلار را از آژانس انرژی دانمارک برای امکان‌سنجی تولید یک واحد پایلوت صنعتی (۱ تا ۲ تن بر روز) دریافت کرده است. این پروژه از سال ۲۰۱۹ برای تولید آمونیاک سبز شروع شده و انتظار می‌رود واحد مذکور تا سال ۲۰۲۵ ساخته شود. در این پروژه از الکترولایزر اکسید جامد برای تولید هیدروژن استفاده شده و اصلی‌ترین نوآوری آن در حذف واحد جداسازی نیتروژن از هوا است که اقتصاد پروژه را بهبود بخشیده و میزان مصرف انرژی آن نیز حدود ۲۶ گیگاژول بر تن آمونیاک خواهد بود که مصرف انرژی آن از فناوری‌های موجود کمتر و بازدهی آن بالاتر است [7]. شکل (۶) زیر نمایی از این سیستم را نشان می‌دهد.



شکل ۶- دیاگرام بلوکی فرآیند جدید هالدر-تاپسو

۴-۲- استفاده از جاذب برای جداسازی گازها

در طی سالیان گذشته تلاش‌های زیادی برای کاهش فشار فرآیند هابر-بوش انجام شده است. اشاره شد در فرآیند فعلی تولید آمونیاک برای فشار ۱۵۰ بار و دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، ضریب تبدیل حدود ۲۰٪ برای تولید آمونیاک است. در این حالت لازم است تا برای افزایش بازدهی تولید آمونیاک، محصول و گازهای تبدیل نشده تا دمای منهای ۲۵ درجه سلسیوس خنک شده و از یکدیگر جدا شوند. سپس خوراک‌های تبدیل نشده به راکتور بازگردانده شود. شکل (۷) نشان می‌دهد که هزینه غالب در فرآیند فعلی تولید آمونیاک مربوط به کمپرسور تغذیه گاز است. با توجه به این نکته، همواره تلاش‌های زیادی برای کاهش فشار راکتور تولید آمونیاک شده است. به

عنوان نمونه اگرچه جایگزینی آهن و وستیت^۱ به جای آهن مگنتیت توانست فشار راکتور را تا ۱۰۰ بار کاهش دهد اما همچنان با این روش، هزینه بازگرداندن گازهای تبدیل نشده و افزایش فشار گازهای ورودی بالا است.

به طور خاص در سال ۱۹۹۲، شرکت کی-بی-آر فرآیند جدید و پیشرفته آمونیاک^۲ را با استفاده از فلز روتینیوم و با احداث یک واحد در کانادا معرفی کرد. امروزه نیز ۱۶ واحد از این فرآیند در کل دنیا وجود دارد. استفاده از فلز روتینیوم باعث شده است که سطح فعالیت کاتالیست حتی در فشار اتمسفر و دمای ۳۰۰ الی ۴۰۰ درجه سانتیگراد، ده برابر کاتالیست پایه آهن در همان شرایط شود. چالش اصلی استفاده از فلز روتینیوم این بود که به علت فشار جزئی پایین گازهای خروجی از راکتور، نمی‌توان آمونیاک را در دماهای بالای منفی ۴۵ درجه سلسیوس مایع کرد. اگر چنانچه میزان فشار راکتور نیز در یک بازه متوسط و تا حدود ۲۰ الی ۳۰ بار باشد آنگاه اگرچه مساله جداسازی گازها از یکدیگر تا حدی مرتفع می‌شود اما باز هم هزینه انرژی و سرمایه‌گذاری از فرآیند فعلی بیشتر خواهد شد. زیرا لازم است تا در فشار ۲۰ بار، آمونیاک را از دمای بالا تا حداقل منهای ۳۳ درجه سلسیوس خنک نمود. این امر سبب می‌شود تا هزینه سردسازی و مبدل‌های حرارتی نسبت حالت معمولی (به عنوان مثال دمای منهای ۲۵ درجه در فشار ۱۵۰ بار برای سردسازی کافی است) بسیار بیشتر شود. با توجه به دلایل گفته شده، تولید آمونیاک با استفاده از فلز روتینیوم کمتر از ۵٪ تولید کل آمونیاک است و تنها در راکتور پایین دست راکتور اولیه (بر پایه کاتالیست آهن) و به علت سطح فعالیت بالای آن در ضریب تبدیل بالا استفاده می‌شود [1]. اگر چنانچه از روتینیوم در فشارهای بالا استفاده شود این کاتالیست با مشکلاتی از جمله عمر پایین، شکست و از بین رفتن پایه آن همراه است. در حال حاضر نیز برخی محققان به دنبال افزایش کارایی و عمر این فلز و به خصوص کاتالیست ترکیبی از آهن و روتینیوم هستند [8].

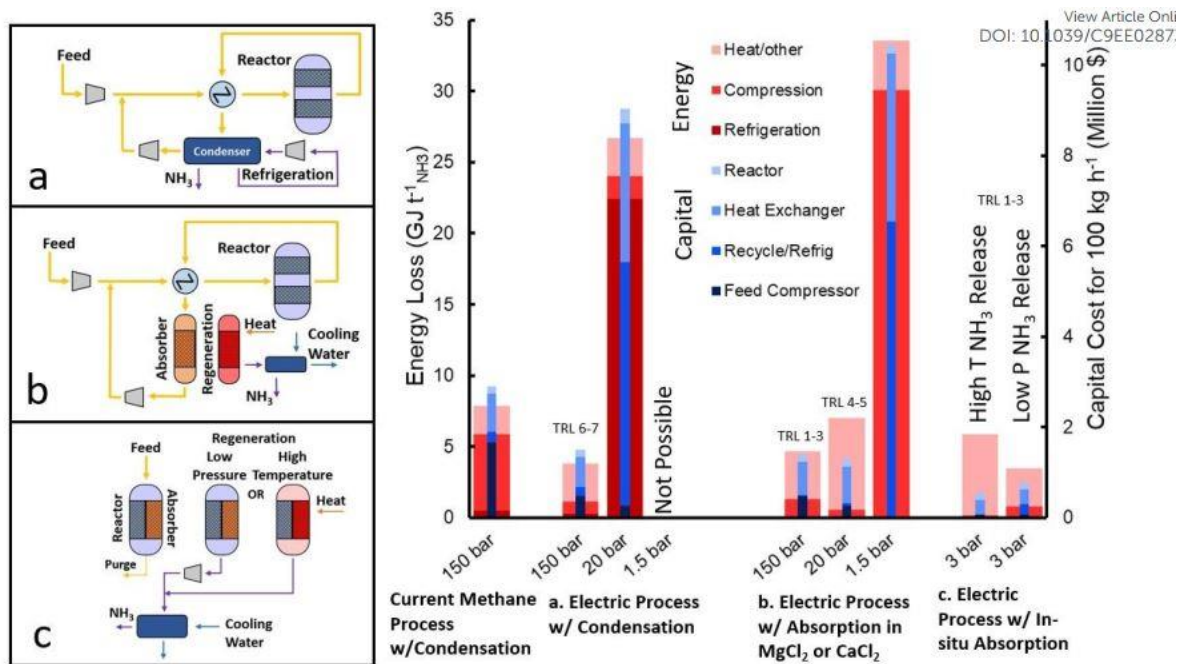
یک روش جدیدی که در سال‌های اخیر برای رفع چالش جداسازی توسط کاسلر و همکاران^۳ مطرح شده است، استفاده از جاذب‌های درون کریستال‌های نمک به جای میعان گاز است. برخی جاذب‌ها می‌توانند آمونیاک را در فشارهای بسیار کم حتی زیر ۰٫۱ بار و دمای بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس از گاز نیتروژن و هیدروژن جدا کنند. با این وجود تخمین هزینه انرژی و سرمایه‌گذاری نشان می‌دهد که برای جداسازی آمونیاک در فشار کلی

^۱ Wüstite

^۲ KAAP Process

^۳ یکی از اعضای فعال و موثر در این گروه و زمینه آقای دکتر مهدی مالملی است. ایشان در دوران کارشناسی در دانشگاه شریف بوده و الان نیز در دانشگاه تگزاس تک، دستیار استاد است. برای اطلاعات بیشتر به صفحه شخصی لینکدین ایشان مراجعه شود.

۱ بار با کاتالیست روتینیوم، به کمپرسورهای بازگرداننده گاز و مبدل‌های بسیار بزرگ نیاز است که موجب افزایش هزینه‌ها می‌شود (شکل ۷) [1].



شکل ۷- مقایسه تخمینی بین اثر استفاده از جاذب و میعان گاز آمونیاک بر اتلاف انرژی و هزینه سرمایه‌گذاری [1]

علیرغم هزینه بالای استفاده از جاذب در فشار پایین، استفاده از جاذب به جای میعان آمونیاک، یک دریچه جدید برای تولید آمونیاک در فشارهای متوسط گشود. با توجه به شکل (۷) مشاهده می‌شود که در فشارهای متوسط تا ۲۰ بار، هزینه سرمایه‌گذاری جاذب حتی نسبت به استفاده از مایع‌سازی آمونیاک در هر فشاری کمتر خواهد شد اگرچه مقدار اتلاف انرژی آن بیشتر است. اما با افزایش فشار به ۱۵۰ بار، هزینه سرمایه‌گذاری به علت استفاده از کمپرسورهای قوی‌تر مقداری افزایش می‌یابد هرچند که اتلافات انرژی به علت تغییرات دمایی کم بر اثر تعادل بیشتر واکنش، کاهش می‌یابد.

یک فناوری هیجان‌انگیز بیشتر در همین راستا، سنتز آمونیاک و جداسازی در یک مرحله (یعنی با هم و درون یک راکتور) است. مهم‌ترین نوآوری در این زمینه در سال ۲۰۱۶ توسط دکتر مالملی در همان تیم کاسلر ارائه شده است که در آن واکنش و جذب به صورت ساده با هم ترکیب شده است. ایشان توانستند با استفاده از کلسیم-کلراید در فشار ۱۵ بار به ضریب تبدیل ۸۰ درصدی برای واکنش دست پیدا کنند [1] و [8]. این فناوری هنوز در حال پیشرفت است و سطح آمادگی آن بین ۳ تا ۴ است.

این نوآوری در زمینه ادغام سنتز و جداسازی، دو گزینه برای احیای جاذب به منظور حصول آمونیاک را ارائه می‌دهد. در حالت اول می‌توان دمای جاذب را به میزان ۱۰۰ درجه سلیسوس افزایش داد تا فشار تعادل جاذب افزایش یافته و بلافاصله آمونیاک را خنک نمود. یا اینکه با کمترین تغییرات دمایی، آمونیاک را به فشار اتمسفر رساند و در نتیجه آن را قبل از چگالش، فشرده نمود. روش اول هزینه سرمایه‌گذاری کمتر اما به میزان انرژی بیشتری نیاز دارد اما روش دوم به هزینه سرمایه‌گذاری بیشتر به علت استفاده از کمپرسور اما انرژی کمتری نیاز دارد (شکل ۷). با این وجود در هر دو روش، هزینه سرمایه‌گذاری نسبت به فشارهای بالا کمتر خواهد شد زیرا جداسازی در محل باعث می‌شود تا محدودیت‌های تعادلی از بین رفته و در نتیجه نیازی به فشارهای بالا برای افزایش ضریب تولید و چرخش مجدد خوراک به راکتور نباشد. درحالی که استفاده از گرمکن برای بازسازی جاذب هزینه ناچیزی دارد. این مزیت، راه‌های جدیدی در زمینه طراحی راکتور و مهندسی فرآیند را باز می‌کند که در یک دهه گذشته بشدت کاهش یافته بود.

همانطور که در شکل (۷) نیز نشان داده شده است، اگر چنانچه فناوری جذب در محل با یک الکترولایزر با بازدهی حدود ۹۰٪ همراه باشد (که این هدفگذاری برای پیل‌های سوختی اکسید جامد و غشاپلیمری آینده کاملاً معقول است) آنگاه بازدهی کل مراحل شامل تولید هیدروژن و آمونیاک، از بازدهی فرآیندهای فعلی با خوراک متان و همچنین الکترولایزرهای فعلی فشار بالا (و بدون جاذب) بیشتر خواهد بود [1].

علاوه بر هزینه‌های برآورده شده برای تجهیزات اصلی که در شکل (۷) نشان داده شده است، در نظر گرفتن هزینه‌های مخازن ذخیره هیدروژن و باتری برای ایجاد یک فرآیند منعطف هابر-بوش با انرژی متناوب باد و خورشیدی بسیار مهم است. به طور کلی در فرآیندهای دارای زنجیره‌ای از کمپرسورهای فشار قوی، یکپارچه سازی گرمای گسترده و کاتالیزورهای حساس در خارج از حالت پایا ممکن نیست و به ذخیره زیادی از هیدروژن و برق احتیاج است. اما انتظار می‌رود که فرآیند کم فشار (۲۰ بار) با جاذب و فرآیند جداسازی در محل (۳ بار) باعث کاهش قابل توجه ذخیره موقت هیدروژن از طریق کمپرسورهای کمتر و ادغام گرمای کمتری شود. در واقع، استفاده از کاتالیزورهای جدید در یک فرآیند فشار کم نیز ممکن است منجر به حساسیت کمتر کاتالیزور در مقایسه با کاتالیزورهای مبتنی بر آهن فعلی شود. در نتیجه، علاوه بر ساده سازی مستقیم تجهیزات در فرآیند هابر-بوش، تجهیزات جانبی کمتر و ساده‌تری نیز مورد نیاز خواهد بود [1].

با توجه به اهمیت مبحث جاذب، آژانس انرژی پروژه های پیشرفته آمریکا، یک بودجه ۳ میلیون دلاری را برای تحقیق و توسعه در زمینه افزایش بازدهی سنتز آمونیاک به دانشگاه مینسوتا^۲ اختصاص داده است. این پروژه از اواخر سال ۲۰۱۷ شروع و تا سپتامبر سال ۲۰۲۱ ادامه خواهد داشت. تیم تحقیقاتی در این پروژه به جای ایجاد یک کاتالیزور جدید، به دنبال افزایش کارایی فرایند با جذب آمونیاک در فشارهای متوسط به محض تشکیل آن هستند. فشارهای پایین، سیستم را برای برنامه های کوچک مقیاس مناسب و با منابع انرژی متناوب سازگارتر می کند. آزمایش های اولیه موفقیت آمیز بوده و نشان می دهد این رویکرد جدید ممکن است در کاهش سرمایه و هزینه های عملیاتی تولید آمونیاک موثر باشد [9].

با توجه به مطالب این قسمت، می توان نتیجه گرفت که فرآیند فعلی هابر-بوش به علت فرآیند جداسازی آمونیاک در دمای بالا محدود شده است و نوآوری های آینده در جایگزینی چگالش با جذب برای جداسازی آمونیاک در چرخه سنتز حائز اهمیت هستند. توسعه جاذب هنوز در اول راه است و بهینه سازی شرایط جذب، احیا و ثبات در آینده نزدیک باید مورد توجه باشد.

۴-۳- دیگر فناوری ها

به طور کلی فرآیندهای جایگزین فرآیند فعلی هابر-بوش به خصوص به منظور تولید پراکنده در شکل زیر نشان داده شده اند [1].

^۱ Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E)

^۲ The University of Minnesota (UMN)

Ammonia Production Technologies	TRL ^a
Electric HB with Alkaline Electrolysis	8-9
Electric HB with High Pressure PEM Electrolysis	6-7
Electric HB with SO Electrolysis	3-5
Electrochemical	1-3
Electric Low-Pressure HB with Absorption	4-5
Electric Low-Pressure HB with in-situ Absorption	1-3
Non-thermal plasma	1-3
Photocatalytic	1-3
Metallocomplexes	1-3
Biological	1-3

شکل ۸- مقایسه بین سطح تکنولوژی فناوری‌های مختلف در تولید آمونیاک [1]

غالباً سنتز الکتروشیمیایی مستقیم آمونیاک از آب و نیتروژن یا هوا به دلیل شرایط کم دما و فشار کم، به عنوان یک جایگزین جذاب در بین فناوری‌های مطرح ارائه می‌شود و حتی حضور خود در بازار را نیز آغاز کرده است اما به علت مشکلات قابل توجهی که دارد نیاز به تحقیق و توسعه بیشتری دارد. برای تمام الکترودهای فلزی مورد مطالعه، حداقل پتانسیل واکنش کاهش نیتروژن همیشه از پتانسیل واکنش تولید هیدروژن پایین‌تر است و به همین دلیل تولید هیدروژن بر مصرف نیتروژن غلبه دارد و در نتیجه گزینش پذیری آمونیاک بسیار پایین خواهد بود. در پیشرفت‌های اخیر میزان گزینش پذیری افزایش یافته است اما هزینه انرژی فرآیند الکتروشیمیایی حداقل دو برابر فرآیند فعلی هابر-بوش بر پایه متان است. چالش بعدی در نرخ تولید آمونیاک است و بررسی مقالات علمی در این زمینه نشان می‌دهد که اصلی‌ترین چالش در فرآیندهای الکتروشیمیایی سنتز مستقیم آمونیاک، نرخ تولید است. به طوری که حتی در مرتبه آزمایشگاهی هم به حد مطلوب نرسیده و بایستی نرخ تولید آمونیاک از حیث بزرگی حداقل یک مرتبه افزایش یابد [1]. یک نمونه از پژوهش‌ها توسط پروفیسور مکفرلان و تیم همراه از دانشگاه موناش استرالیا انجام شده است. اگرچه ایشان توانستند بازدهی تولید آمونیاک را به حداقل ۶۰٪ در دما و فشار محیط برسانند و حتی نرخ تولید واکنش را ۱۰ برابر افزایش دهند اما همچنان نرخ تولید در پژوهش ایشان نیز بایستی به چند برابر دیگر افزایش یابد [2].

مشابه روش الکتروشیمیایی که پتانسیل الکتریکی از طریق منبع انرژی تأمین می‌شود، سنتز فوتوکاتالیستی آمونیاک نیز این پتانسیل را ایجاد می‌کند تا بتوان با استفاده از نور، نیتروژن را روی مواد نیمه‌هادی یا پلاسماونیک به آمونیاک تبدیل کرد اما این روش تنها در مقیاس آزمایشگاهی اعمال شده است [1].

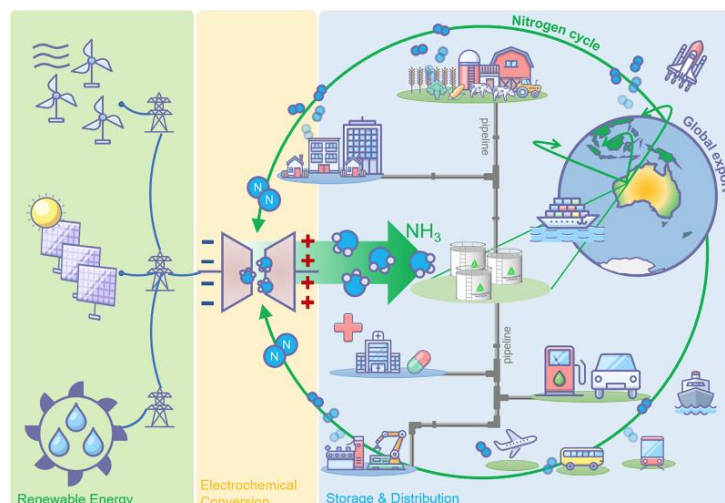
فن آوری های دیگر برای تولید آمونیاک شامل پلاسماهای غیر حرارتی^۱ است. در این حالت، حتی اگر حداقل مصرف انرژی تئوری نیمی از فرآیند هابر-بوش باشد، مطالعات انجام شده تاکنون نشان داده‌اند که نیاز به مصرف انرژی حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از فرآیند متعارف هابر-بوش با خوراک متان را دارد که این روش را برای مقیاس‌های بزرگتر غیرممکن می‌کند [1].

یک روش دیگر استفاده از آنزیم‌های نیتروژناز درون میکروب‌ها است اما در عمل، انرژی اضافی برای پشتیبانی از عملکردهای حیاتی ارگانیزم مورد نیاز است که باعث کاهش راندمان انرژی شده و در نتیجه بعید است این فناوری از مقیاس آزمایشگاهی فراتر برود. با این اوصاف جایگزینی شرایط شیمیایی آنزیم نیتروژناس با متالوکامپلکسس، به عنوان راهکار دیگر مطرح شده است اما انرژی مورد نیاز این روش هم از حیث بزرگی حداقل یک مرتبه بیشتر از فرآیند معمولی هابر-بوش است [1].

۴-۴- نقشه راه تهیه‌شده توسط دانشگاه موناخ

محققان دانشگاه موناخ استرالیا یک نقشه راه برای آمونیاک تجدیدپذیر که در آینده در مقیاسی قابل توجه نسبت به سوخت فسیلی تولید خواهد شد پیشنهاد کرده‌اند. با توجه به این نقشه راه در بازه زمانی میان‌مدت و بلندمدت، آمونیاک از برق تجدیدپذیر تولید خواهد شد و کاربرد آن نیز بسیار گسترده‌تر از کشاورزی خواهد بود. شکل (۹) نمایی از این چرخه در سه دهه آتی را نشان می‌دهد [10].

^۱ non-thermal plasma



شکل ۹- نمایی از چرخه تولید و مصرف آمونیاک در نقشه راه تهیه شده توسط دانشگاه موناش [10]

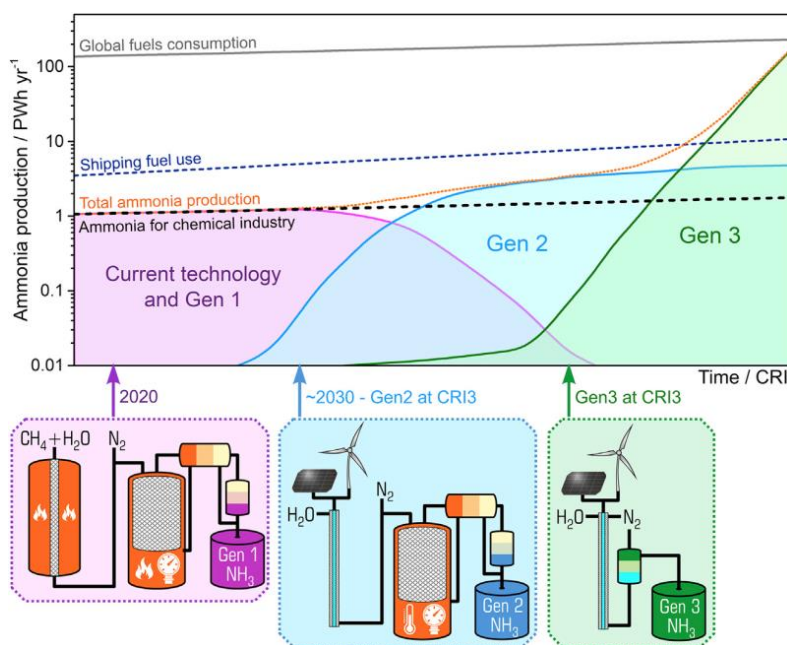
این پژوهش در نشریه ژول منتشر شده که مسیر سه دهه آتی را توسط سه نسل مختلف از فناوری تولید آمونیاک ارائه کرده است. این سه نسل تولید آمونیاک عبارتند از [10]:

- نسل اول: مبتنی بر توسعه تولید آمونیاک از طریق فرایند هابر-بوش امروزی با استفاده از جداسازی و ذخیره کربن دی اکسید و به منظور به صفر رساندن آلایندگی کربنی در فرایند تولید آمونیاک است. این روش با استفاده از جداسازی و یا خنثی نمودن کربن می تواند تأثیر کربن خالص حاصل از تولید آمونیاک را به صفر برساند (آمونیاک آبی رنگ). جداسازی کربن در فناوری هابر-بوش موجود می تواند هزینه و پیچیدگی ساختار کارخانه را افزایش دهد. به همین دلیل، این احتمالاً تنها یک راه حل گذرا است که به ایجاد بازار آمونیاک فراتر از کودها و صنعت شیمیایی کمک می کند. کارخانه های مدرن هابر-بوش می توانند آمونیاک را با حداقل هزینه انرژی ۸ مگاوات ساعت بر تن تولید کنند. ارزش گرمایش پایین تر (LHV) آمونیاک در حدود ۵۰۲ مگاوات ساعت بر تن است، که این نشان دهنده راندمان انرژی ۶۵ درصدی است.
- نسل دوم: فرایند هابر-بوش را به سمت منابع تجدید پذیر هیدروژن سوق می دهد. تولید آمونیاک تجدید پذیر در این فرآیند از هیدروژن تجدیدپذیر به جای سوخت فسیلی است. یکی از مزایای این روش این است که کارخانه هابر-بوش موجود را می توان بدون ایجاد هیچ اختلال اساسی یا خسارات شدید به کارخانه جدیدی که هیدروژن آن با برق تجدیدپذیر تولید می شود، تبدیل کرد. این فرآیند از توربین ۲۰ کیلوواتی شرکت زیمنس برای تامین الکتریسته تجدیدپذیر استفاده می کند. این توربین از یک الکترولیزور

آب غشای تبادل پروتون (PEM) که می تواند روزانه تا حدود ۳۰ کیلوگرم آمونیاک تولید کند استفاده می کند.

- نسل سوم: با تبدیل مستقیم الکتروشیمیایی نیتروژن به آمونیاک از نیاز به فرآیند هابر-بوش به طور کامل جلوگیری میکند. یکی از ویژگیهای جذاب فناوری نسل ۳ این است که می توان آن را در هر سطح مقیاس، از کیلووات تا گیگاوات، اجرا کرد. این فناوری مبتنی بر کاهش الکتریکی^۱ نیتروژن به آمونیاک به روش مستقیم یا واسطه ای است. در این فناوری دیگر فرآیند هابر-بوش لازم نیست. به جای هابر-بوش، واکنش با کاهش الکتروشیمیایی هدایت می شود و منبع هیدروژن، آب است. چندین روش وجود دارد که به طور فعال در این زمینه مورد بررسی قرار می گیرند. از جمله استفاده از الکتروکاتالیست که نیتروژن مستقیم به آمونیاک تبدیل می شود. و یا مکانیسم های غیرمستقیم (واسطه ای) که در آنها واسطه کاهش مانند لیتیوم که در ابتدا کاهش می یابد و از طریق یک سری واکنش ها، آمونیاک تولید شده و واسطه بازسازی می شود.

وضعیت این سه نسل فناوری طی سه دهه آتی در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



^۱ electroreduction

شکل ۱۰- نمایی از چرخه تولید و مصرف آمونیاک در نقشه راه تهیه شده توسط دانشگاه موناخ [10]

با توجه به این نقشه راه نیز مشاهده می شود که از اواخر دهه آتی، استفاده از الکترولایزرها (نسل دوم) شروع و متعاقباً، روند فعلی تولید هیدروژن از گاز متان نزولی خواهد شد. به تدریج نیز از اوائل دهه بعد، بخش های مصرفی دیگر رشد خواهند کرد. همچنین از اواسط دو دهه بعد، آمونیاک به صورت تدریجی توسط نسل سوم فناوری تولید و از اوائل سه دهه بعد، مصرف آمونیاک در دیگر بخش ها با شیب تندی همراه خواهد شد.

۵ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این گزارش به بررسی فناوری فعلی تولید آمونیاک موسوم به هابر-بوش و فناوری‌های جایگزین آن پرداخته شد. در فرآیند هابر-بوش عمدتاً از رفرمینگ گاز متان برای تولید هیدروژن و سپس سنتز آمونیاک در فشار نسبتاً بالا و حدود ۱۵۰ بار استفاده می‌شود. این فرآیند با چالش‌های جدی از جمله مصرف انرژی زیاد، شرایط ترمودینامیکی سخت، عدم صرفه اقتصادی در مقیاس کوچک و همچنین تولید کربن قابل توجه همراه است. با توجه به معایب فرآیند هابر-بوش و قدمت ۱۰۰ ساله آن، فناوری‌های جدیدی برای تولید آمونیاک مطرح شده که علیرغم تلاش‌های بسیار هیچکدام تجاری نشده‌اند.

به نظر می‌رسد نزدیک‌ترین فناوری به حالت تجاری، استفاده از الکترولایزر برای تولید هیدروژن به جای تولید متان است. گزارش مراکز مختلف نشان می‌دهد که استفاده از الکترولایزر از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و تا یک دهه آتی نیز تجاری نخواهد شد. اما از سال ۲۰۳۰ و با کاهش هزینه تولید برق تجدیدپذیر و همچنین تولید الکترولایزر در سطح انبوه، بسیار محتمل است که تولید آمونیاک به این روش به تدریج جایگزین رفرمینگ متان بشود. در حال حاضر تنها مزیت استفاده از الکترولایزر بدون تغییر در شرایط ترمودینامیکی، در کاهش تولید کربن است آن هم به شرطی که از برق تجدیدپذیر برای این منظور استفاده شود. اما در صورت استفاده از برق غیرتجدیدپذیر، تولید کربن حتی تا سه برابر هم افزایش خواهد یافت. در بین انواع الکترولایزر، نوع اکسید جامد نیز به علت بازدهی بالاتر بیشترین اهمیت را دارد.

برخلاف صرف استفاده از الکترولایزر، فناوری‌های دیگری هستند که کل فرآیند هابر بوش را تحت تاثیر قرار می‌دهند. از جمله آن‌ها می‌توان به سنتز الکتروشیمیایی مستقیم آمونیاک از آب و نیتروژن، سنتز فوتوکاتالیستی آمونیاک، استفاده از پلاسمای سرد، استفاده از آنزیم و همچنین استفاده از جاذب‌های نمکی برای جداسازی گازها در فشار پایین اشاره کرد.

سنتز مستقیم آمونیاک در بین این فناوری‌ها، بسیار در محافل علمی مورد توجه قرار گرفته است اما حتی در مقیاس آزمایشگاهی هم به حد مطلوب نرسیده است. اصلی‌ترین چالش در این فناوری، نرخ تولید بسیار پایین است که بایستی حداقل چندین مرتبه افزایش یابد. استفاده از آنزیم و پلاسمای سرد نیز دارای مصرف انرژی حتی تا ۱۰۰ برابری فرآیند فعلی هستند و به همین دلیل در حال حاضر از حد مطلوب بسیار فاصله دارند. سنتز فوتوکاتالیستی نیز تنها در مقیاس آزمایشگاهی مطرح شده و سطح بلوغ فناوری آن بسیار پایین است. اما در مقابل،

استفاده از جاذب آمونیاک به علت مزیت هزینه پایین، صرفه اقتصادی در مقیاس کوچک و همچنین مصرف انرژی کمتر از اهمیت بالایی برخوردار است.

در گذشته با استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر غیر آهن و به خصوص فلز روتینیوم، تولید آمونیاک در فشارهای پایین و در حد محیط ممکن شده است. اما چالش اصلی این روش در عدم توانایی جداسازی آمونیاک از خوراک‌های آن بوده است. زیرا در فشارهای خیلی پایین، جداسازی آمونیاک از گاز هیدروژن و متان به روش متداول یعنی سردسازی و میعان گاز آمونیاک، عملاً ممکن نبوده و در فشارهای متوسط نیز هزینه و اتلافات انرژی آن از روش فعلی تولید آمونیاک بیشتر خواهد شد.

اما اخیراً با معرفی جاذب به عنوان یک جایگزین با میعان گازها به منظور جداسازی محصول و خوراک از یکدیگر، دریچه‌ای از فناوری به سوی محققان گشوده شد. جاذب‌های آمونیاک خود به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند. در دسته اول، جاذب پس از راکتور اصلی سنتز آمونیاک قرار داده شده و آمونیاک را از خوراک جدا کرده و خوراک تبدیل نشده مجدداً به راکتور بازگردانده می‌شود. این روش در فشارهای پایین غیراقتصادی بوده اما در فشارهای متوسط حدود ۲۰ بار نسبت به فرآیند فعلی اقتصادی‌تر است که سطح آمادگی فن آوری آن حدود ۵ است. اما در روش دوم، جاذب در درون راکتور قرار داده شده و همزمان با واکنش، محصولات از خوراک گازی جدا می‌شوند. به همین دلیل نیازی به بازگردانی خوراک‌های تبدیل نشده به راکتور اصلی نیز وجود ندارد و به علت جذب سریع آمونیاک، محدودیت ترمودینامیکی نیز بشدت کم می‌شود. در نتیجه با استفاده از فناوری جذب در محل، می‌توان فشار راکتور را تا ۳ بار هم کاهش داد. برآورد اقتصادی این روش نشان می‌دهد که هزینه سرمایه‌گذاری با استفاده از جاذب در محل نسبت به فرآیند فعلی به مراتب کمتر و بازدهی انرژی آن نیز می‌تواند بیشتر باشد. سطح آمادگی این روش نیز حدود ۳ می‌باشد و همچنان از تجاری‌سازی فاصله دارد.

با توجه به مطالب فوق، می‌توان نتیجه گرفت که توسعه کاتالیست‌هایی که بتوانند در فشار پایین عملکرد قابل قبولی داشته باشند ایده جدیدی نبوده و استفاده از آن‌ها به دلیل عدم توانایی در جداسازی آمونیاک محدود شده است. در نتیجه نوآوری‌های آینده در جایگزینی میعان با جذب برای جداسازی آمونیاک در چرخه سنتز حائز اهمیت هستند. توسعه جاذب هنوز در اول راه است و بهینه‌سازی شرایط جذب، احیا و ثبات در آینده نزدیک باید مورد توجه باشد.

- [1] A. K. Hill, "Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape," *Energy & Environmental Science*, 2020.
- [2] "<https://www.sciencemag.org/news/2018/07/ammonia-renewable-fuel-made-sun-air-and-water-could-power-globe-without-carbon#>".
- [3] "<https://www.cleantech.com/green-ammonia-potential-as-an-energy-carrier-and-beyond/>".
- [4] "<https://www.greencarcongress.com/2020/07/20200703-wartsila.html>".
- [5] "<https://arpa-e.energy.gov/technologies/programs/refuel>".
- [6] "Power to Ammonia," Institute for Sustainable Process Technology, 2017.
- [7] "<https://ammoniaindustry.com/thyssenkrupps-green-hydrogen-and-renewable-ammonia-value-chain/>".
- [8] "<https://ammoniaindustry.com/haldor-topsoes-solid-oxide-electrolyzer/>".
- [9] O. Elishav, "Progress and Prospective of Nitrogen-Based Alternative Fuels," *Chemical Reviews*, 2020.
- [10] "<https://arpa-e.energy.gov/?q=slick-sheet-project/wind-energy-ammonia-synthesis>".
- [11] "<https://www.greencarcongress.com/2020/05/20200511-monash.html>".