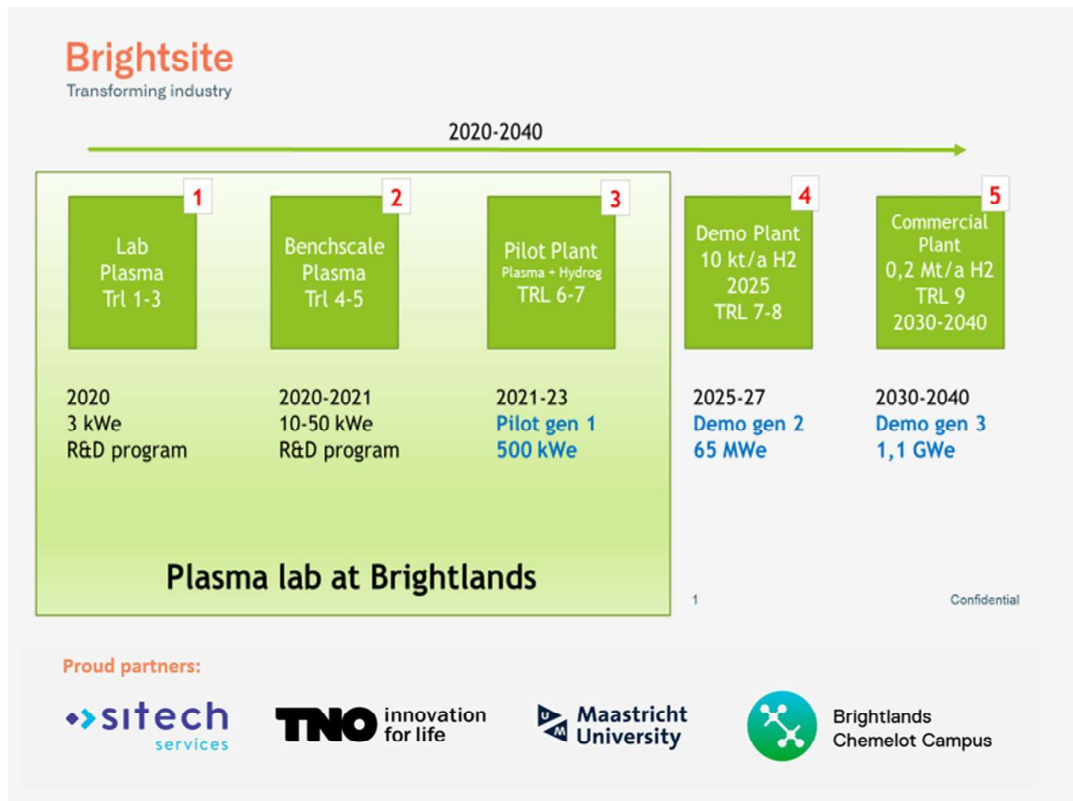


**RIJKSDIENST VOOR ONDERNEMEND
NEDERLAND**

**Regeling Nationale EZ-Subsidies
Topsector Energie, Tender Topsector Energiestudies Industrie
RVO-referentie – TESN120041**



**Plasma chemistry for CO₂-free production of hydrogen
and ethene from methane**

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Deliverable Title	Plasma application TSE120041 – publieke samenvatting tbv RVO	
Written By	Wilbert Derks Sitech Marco Linders TNO Hans Linden TNO Gerard van Rooij UM/Differ	
Issue date	15-aug-2022	

Introductie zoals gebruikt in aanvraag TSE120041

Aanleiding

Voor de industriële productie van ammoniak, kunstmest en melamine genereert OCI Nitrogen op de locatie Chemelot in Geleen momenteel op basis van het stoom-reforming proces uit ca. 0,8 Mton aardgas (methaan) ca. 0,2 Mton waterstof per jaar. Hierbij wordt naast waterstof echter ook 2,2 Mton CO₂ gevormd dat vooralsnog grotendeels wordt geëmitteerd. Dit levert actueel een bijdrage van ca 35% aan de totale emissie van broeikasgassen die op Chemelot t.o.v. 1990 in 2030/50 met 59/95% moet worden verminderd. Afvang, transport en opslag of hergebruik van CO₂ zijn momenteel voor de locatie Chemelot geen economisch toepasbare opties terwijl productie van "groene" waterstof op basis van elektrolyse van water vooralsnog geen mogelijk economisch toepasbare oplossing is voor (ver) na 2030. Binnen het medio 2019 door Sitech Services, TNO, Universiteit Maastricht en Brightlands Chemelot Campus gevormde Brightsite samenwerkingsverband, is in samenwerking met OCI, SABIC en Differ een verkenning uitgevoerd naar in aanmerking komende alternatieve mogelijkheden. Hieruit is gebleken dat er voor 2030 toepasbare opties aanwezig lijken te zijn op basis van plasmatechnologie.

Doel van het project

Met elektriciteit als energiebron, wordt in Duitsland al tientallen jaren op basis van een plasmaproces uit aardgas acetyleen geproduceerd waarbij waterstof en koolstof als bijproducten ontstaan maar geen CO₂ wordt gevormd. Beoogd wordt in meer detail na te gaan welke mogelijkheden aanwezig zijn om op basis hiervan op korte termijn een 1e generatie economisch toepasbaar plasmatechnologie proces te realiseren. Voor toepassing op Chemelot dient dit proces primair te worden geoptimaliseerd voor de CO₂-vrije productie van waterstof voor OCI. Daarnaast dient er bij voorkeur etheen of verwante koolwaterstoffen te worden gevormd die door SABIC kunnen worden gebruikt bij de productie van kunststoffen. Hiermee kunnen potentieel de toekomstige kosten van CO₂-emissie worden vermeden en kan daarnaast worden bespaard op het gebruik van nafta voor etheen productie waardoor een potentieel positieve business case aanwezig is. Als het verwachte technisch-economisch perspectief voldoende aanwezig blijkt te zijn, zal op basis daarvan de engineeringfase en navolgende realisatie van een 1e generatie demo-installatie voor 2025 kunnen worden uitgevoerd.

Korte omschrijving van de activiteiten

De haalbaarheidsstudie wordt ingevuld door een aantal elkaar aanvullende bureaustudies met bijdragen van de partners vanuit hun meer toegepaste en/of wetenschappelijke kennispositie. Op grond hiervan worden de in aanmerking komende bestaande deeltechnologieën en -systemen in kaart gebracht. Dit in samenhang met de aan praktische toepassing verbonden energiebehoefte, balans in grondstof- en productstromen en te verwachten investerings- en operationele kosten. Op basis van deze informatie zal een analyse en advies worden opgesteld om een go/ no go besluit te kunnen nemen voor realisatie van een 1e generatie demonstratieschaal proefinstallatie. Tevens zal op basis hiervan een overzicht worden opgesteld van mogelijk geachte verdere verbeteringen die in volgende generaties van deze technologie kunnen worden toegepast. Deze informatie zal nadere input leveren voor een hiertoe uit te voeren meerjarig onderzoeksprogramma en daarvoor door de partners op Chemelot in te richten Brightsite plasmatechnologie faciliteit. Voor medefinanciering van dit op een 2e generatie met toepassing rond 2030 gerichte programma is een complementaire aanvraag in de MOOI-regeling voorzien.

Samenvatting en conclusies van behaalde resultaten

De TSE haalbaarheidstudie 'Plasmachemie voor CO₂-vrije productie van waterstof en ethyleen uit methaan' heeft geresulteerd in de identificatie van verschillende opties om plasmatechnologie te gebruiken voor de valorisatie van methaan. Deze opties sluiten goed aan bij de ambitie van Brightsite om de plasmatechnologie te demonstreren en verder te ontwikkelen met als doel een significante reductie van de CO₂ uitstoot van de chemische industrie en meer specifiek voor enkele belangrijke chemische processen op de industriële site Chemelot. **Brightsite heeft met deze studie de bevestiging gevonden dat plasmatechnologie een relevante technologie is om CO₂ vrije chemie te bereiken** op zijn minst op basis van methaan maar waarschijnlijk ook als platform om alternatieve moleculen te gebruiken voor plasmatechnologie om te zetten.

Er is een uitgebreide literatuurstudie uitgevoerd gericht op thermische plasmaboogprocessen voor de omzetting van koolwaterstoffen. Thermische boogplasma reactoren voor de omzetting van koolwaterstoffen zijn al vóór 1962 ontwikkeld. Patenten en papers van Hüls Chemische Werke verschaften al veel inzicht in de fysische en chemische aspecten van het proces. De vroege papers blijken zeer consistent en vaak informatiever te zijn dan de meer recente wetenschappelijke publicaties. **De literatuurstudie resulteerde in de identificatie van verscheidene opties voor verdere boogplasma-optimalisering.**

Er zijn verschillende bedrijven, start-ups en scale-ups geïdentificeerd die de plasmatechnologie reeds bestuderen. Samenwerking met deze bedrijven en versnelling van het onderzoek is nodig om op tijd de noodzakelijke vermindering van de CO₂-uitstoot te realiseren. De haalbaarheid van grootschalige, kosteneffectieve, betrouwbare, efficiënte en veilige plasma-omzettingsinstallaties vereist de steun van een breder scala van leveranciers en eindgebruikers in verwante markten: om voldoende schaalvoordelen te bereiken en om de ontwikkeling van de vereiste basistechnologieën mogelijk te maken en te versnellen. In dit deel van Europa en met name in de Brainport-regio zijn veel relevante en sterke partners gevonden. Er ontwikkelt zich een goede business cases op het gebied van de hightech equipment voor grootschalige toepassing in de chemische industrie. Deze hightech equipment kan niet alleen ons specifieke doel van plasmaconversie van methaan dienen, maar ook andere met een hoog marktpotentieel (>100M€/jaar). Binnen het Groeifonds-initiatief NXTGN HT willen we deze partners bij elkaar brengen.

Bij Brightsite zijn drie generaties plasmatechnologie voor methaanvalorisatie geïdentificeerd. De conclusies van deze studie zullen worden beschreven met betrekking tot deze generaties.

Generatie 1: Plasmatechnologie voor methaanvalorisatie dicht bij de markt

Methaan is in overmaat beschikbaar na elektrificatie van de naftakrakers. Op dit moment wordt het geproduceerde methaan gebruikt voor verwarming, wat in de toekomst niet nodig zal zijn. Er zijn twee mogelijke routes dicht bij de markt geïdentificeerd voor de bouw van een proefinstallatie waarin de Hüls-plasmatechnologie wordt gedemonstreerd als elektrificatie-route voor methaanvalorisatie, waardoor de CO₂-emissie wordt verminderd.

- Vorming van koolstof en waterstof: Deze technologie wordt momenteel gedemonstreerd (Hiroc, Baryon) en opgeschaald (Monolith). Afhankelijk van de prijs en de kwaliteit van de geproduceerde koolstof is de business case nu al positief. De vraag naar waterstof met een lage carbon footprint versnelt deze ontwikkelingen en een verdere verbetering en opschaling van de boogplasma-productiesystemen voor de vorming van koolstof en waterstof zal resulteren in een nog betere business case.

- De vorming van acetyleen en waterstof: Het traditionele Hüls-proces is nog steeds operationeel in Marl dat door INEOS wordt geëxploiteerd voor de productie van 1,4 butaandiol. Naast het traditionele Hüls-proces demonstreerde Transform Materials het proces op basis van een microgolf-plasmatechnologie. Voor de proeffabriek is in deze studie een combinatie onderzocht van, de Hüls-plasmaboogtechnologie in combinatie met een hydrogeneringssectie voor de vorming van ethyleen en waterstof. De berekende verkoopprijs voor ethyleen en waterstof met gebruikmaking van plasmatechnologie is hoger in vergelijking met de verkoopprijs voor conventionele technologieën. Om concurrerend te worden moeten zowel de CAPEX als de OPEX van het proces dalen zodat de verkoopprijs in overeenstemming kan komen met de conventionele technologieën. Het is echter ook mogelijk

om acetyleen te gebruiken als bouwsteen voor verdere verwerking tot bijvoorbeeld PVC, vitaminen, 1,4 butandiol of carbon black.

Als volgende stap wil Brightsite een consortium van bedrijven en instituten samenbrengen om een 24/7 operationele proeffabriek te realiseren met gebruikmaking van de Hüls plasmaboogtechnologie. Het eerste doel van deze pilot is om te valideren of het ontwikkelde proces presteert zoals verwacht in het ontwerp, en in staat zal zijn om de productiedoelstellingen te halen. De proeffabriek zal worden ontworpen om 2200 uur per jaar te draaien, wat een continue werking mogelijk maakt. Dit kan een effect hebben op de materiaal- en apparatuur belasting, bijvoorbeeld door vervuiling in vergelijking met laboratorium- of bankschaalopstellingen als gevolg van de langere bedrijfstijd. Bovendien biedt de opgeschaalde proefinstallatie ook de mogelijkheid om de schaafeffecten van massa en warmteoverdracht te onderzoeken in vergelijking met een kleinere opstelling. De proefinstallatie kan worden gedefinieerd voor de productie van waterstof en koolstof of waterstof en acetyleen, afhankelijk van de deelnemende bedrijven. Hydrogenering van het geproduceerde acetyleen zal niet noodzakelijk deel uitmaken van deze proefinstallatie; economisch gezien is de productie van alternatieve producten (b.v. butandiol, carbon black, vitaminen, enz.) op basis van acetyleen als grondstof met een lage koolstofvoetafdruk interessanter.

Toepassing van het Hüls-proces op Chemelot kan resulteren in een vermindering van de CO₂-uitstoot met 25-35%. De kritische engineeringaspecten en de nodige OPEX en CAPEX voor deze pilot plant zijn terug te vinden in dit rapport (WP5).

Generatie 2: Verbeterde plasmatechnologie om acetyleen te produceren als tussenproduct voor ethyleen

De productie van koolstof en waterstof met behulp van plasmaboogtechnologie, zoals voorgesteld in generatie 1 plasmatechnologie, is op langere termijn minder interessant voor megatonproductie met methaan als grondstof, de hoogwaardige koolstofmarkt is eenvoudigweg te beperkt. De realisatie van een kosteneffectief proces voor de vorming van ethyleen (via acetyleen) met behulp van plasmaboogtechnologie is een veelbelovende route, aangezien ethyleen de basisgrondstof is voor de productie van veelgebruikte polymeren.

De Hüls-plasmaboogtechnologie in combinatie met een hydrogeneringssectie voor de vorming van ethyleen en waterstof heeft nog geen levensvatbare business case. Zowel de CAPEX als de OPEX van het proces moeten omlaag. In het MOOI-project 'Plasma Chemie voor CO₂ vrije productie van waterstof en etheen uit methaan' gaat speciale aandacht uit naar een verdere kostenreductie. Op basis van de technologie die reeds in de periode 1935-1945 is ontwikkeld, zullen wij het Hüls-proces verder verbeteren en vooruit helpen. Wij zullen dit doen door het bouwen van een plasmasysteem op benchscale gebruik makend van de nu beschikbare, gedownscaled maar veel geavanceerdere technologie.

Er wordt een experimenteel plan gepresenteerd om dit proces verder te optimaliseren: Er worden drie doelstellingen gedefinieerd om het proces te optimaliseren: 1) de productiviteit van acetyleen (C₂H₂) evalueren en de selectiviteit van dit product verbeteren; 2) de productie van roet tot een minimum beperken; en 3) de benodigde energie tot een minimum beperken. In dit verband is het van belang nader in te gaan op de verblijftijd en de temperatuur van de geproduceerde stoffen in elk deel van de reactor (boog, reactie, quench). De sleutel is het identificeren en beheersen van de processen die de genoemde onderwerpen kunnen beïnvloeden en leren hoe het plasmaproces kan worden opgeschaald tot hogere capaciteiten die nodig zijn voor industriële toepassing.

Speciale aandacht werd besteed aan het modelleren van het proces om het te helpen optimaliseren en in een later stadium het proces op te schalen. De Hüls-reactor bleek een zeer uitdagende modelcase voor de haalbaarheidsstudie van een 3D DC-boog plasma methaanconversie model. Het bleek mogelijk om de methaan-acetyleen conversie Hüls reactor te modelleren door de chemische reacties uit het 3D model te halen. De Hüls-reactor werd met succes gemodelleerd op vol vermogen, en de methaanconversie werd berekend op 67%, wat overeenkomt met literatuurwaarden. Dit is een startpunt voor verdere optimalisatie van methaanconversie in DC-boog plasmareactoren. Directe implementatie van chemische reacties en soortentransport lijkt veel eenvoudiger te zijn in het lab reactormodel dan in de Hüls reactor vanwege de kleinere ruimtelijke schaal en de afwezigheid van wervelstromen.

Generatie 3: Directe vorming van ethyleen met behulp van plasmatechnologie

Een aanzienlijke vermindering van de OPEX en CAPEX kan worden gerealiseerd indien ethyleen rechtstreeks in een plasma kan worden gevormd. Een lager energieverbruik resulteert in een lagere OPEX en het minimaliseren van de noodzaak van hydrogenerings- en scheidingsinstallaties verlaagt de CAPEX. Een werkprogramma om de directe vorming van ethyleen aan te tonen wordt opgesteld als twee nauw verbonden experimentele PhD projecten in nauwe samenwerking met een numeriek simulatie PhD project, om de directe vorming van ethyleen te onderzoeken met de nadruk op:

- het onderzoeken van het transport van stoffen en warmte
 - modificaties van de reactorgeometrie om het effect van transport op temperatuurtrajecten te controleren
 - Modelling van de stroming in 3D, gekoppeld aan thermische en plasmamodellen
- Numerieke simulaties worden geïntegreerd in het experimentele programma, voor een beter begrip en voor het sturen van experimentele programmeerkeuzes.

Maatschappelijke acceptatie en veiligheidsaspecten

Een klassieke "safe by design"-aanpak is geschikt gemaakt voor dit proces en heeft bewezen goed te werken. Met deze methode zijn enkele typische proces/chemische gevaren voor plasmachemie voor CO₂-vrije productie van waterstof en ethyleen uit methaan geïdentificeerd: explosie en brand (waterstof, aardgas, acetyleen), thermische instabiliteit (acetyleen), toxiciteit (koolmonoxide) en milieurisico's zijn geïdentificeerd. Op dit moment in de ontwikkeling zijn er geen duidelijke signalen uit de samenleving over het gebruik van plasmachemie voor de CO₂-vrije productie van waterstof en ethyleen uit methaan of over het gebruik van plasmachemie voor de productie van basischemicaliën in het algemeen.