

Ammoniak

(Haber-Bosch-Verfahren)

Kap. 2.2. der Vorlesung Technische Anorganische Chemie, 6.2015, C. Röhr

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Thermodynamik (Wdh.)

- ▶ Reaktionsgleichung: $\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$
- ▶ qualitativ (Le Chatelier):
 - ▶ $\Delta H_{298}^\ominus = -45.93 \text{ kJ/mol NH}_3$ (exotherm)
 - ▶ Abnahme der Zahl der Gasteilchen
- ▶ Gleichgewichtskonstante (p =Partialdrücke, y =Molenbrüche; P =Gesamtdruck)

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}} = \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2} P} \quad \textcircled{1}$$

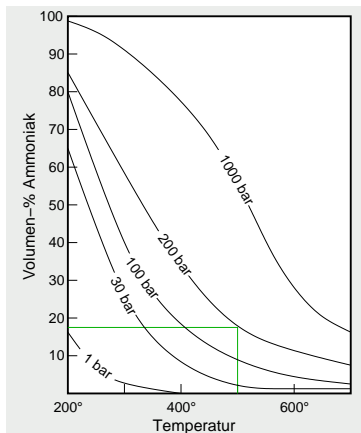
- ▶ **T-Abhängigkeit** (P =const.)
 - ▶ aus $\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p$ ② und $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$
 - ▶ folgt: $\ln K_p = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \text{const.}$ ③ (van't Hoff)
 - ▶ $\mapsto \uparrow T \mapsto K_p \downarrow, y_{\text{NH}_3}$ im Gas \downarrow

- ▶ **P-Abhängigkeit** (T =const.)
 - ▶ keine Fremdgase: $y_{\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2} + y_{\text{N}_2} = 1$ ④
 - ▶ stöchiometrisches Verhältnis: $y_{\text{H}_2}/y_{\text{N}_2} = 3$ ⑤
 - ▶ ④ und ⑤ in ③ (für K_p) eingesetzt und umformen:

$$y_{\text{NH}_3} = 1 + a - \sqrt{a^2 + 2a} \text{ mit: } a = \frac{8}{\sqrt{27}} \frac{1}{K_p P} \quad \textcircled{6}$$

- ▶ a klein, wenn P groß + K_p groß (wenn T-klein)
- ▶ je kleiner a , umso näher ist y_{NH_3} an 1

Thermodynamik: graphisch (VL 6)

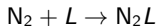


- ▶ P groß $\mapsto a$ klein $\mapsto y_{\text{NH}_3}$ nahe 1
- ▶ T groß $\mapsto K_p$ klein $\mapsto a$ groß $\mapsto y_{\text{NH}_3}$ klein gegen 1

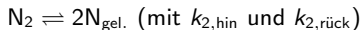
Kinetik: Tempkin-Pizhev-Gleichung

Reaktionsschritte (vereinfacht)

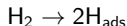
- ▶ ① Adsorption von molekularem N_2



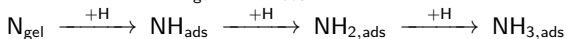
- ▶ ② N 'löst' sich im Fe (geschwindigkeitsbestimmend; Bildung von Fe-Subnitriden)



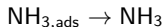
- ▶ ③ Adsorption von H_2 unter Dissoziation: (H auf Fe-Oberfläche mobil)



- ▶ ④ stufenweise Reaktion von N_{gel} mit H_{ads} :



- ▶ ⑤ Desorption von NH_3



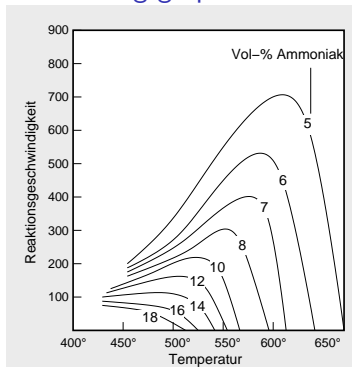
Kinetik: Tempkin-Pizhev-Gleichung

Gesamtgleichung der Kinetik (nach länglicher Ableitung)

$$r_{\text{NH}_3} = \underbrace{k_B p_{\text{NH}_3}^{-1} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}}_{\text{a_kinetischer Term}} \left(1 - \underbrace{\frac{1}{K_{p_{\text{NH}_3}}^2} p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{H}_2}^{-3} p_{\text{N}_2}^{-1}}_{\text{b_Potentialterm}} \right)$$

- ▶ mit k_B : Geschwindigkeitskonstante der NH_3 -Bildung ($\propto k_{2,\text{hin}}$ der Rkt. ②)
- ▶ **a: kinetischer Term**: $= k_B p_{\text{NH}_3}^{-1} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}$
 - ▶ für T -Abhängigkeit nach Arrhenius: $= k_B^0 e^{-E_a/RT} p_{\text{NH}_3}^{-1} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}$
 - ▶ $\mapsto r_{\text{NH}_3}$ steigt exponentiell mit T
 - ▶ \mapsto kleine NH_3 -Konzentrationen günstig, da Rkt. -1 . Ordnung bzgl. p_{NH_3}
- ▶ **b: Potentialterm**: $= 1 - \frac{1}{K_{p_{\text{NH}_3}}^2} p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{H}_2}^{-3} p_{\text{N}_2}^{-1}$
 - ▶ im Gleichgewicht $= 0$
 - ▶ \mapsto wegen T -Abhängigkeit der GG-Konstante K_p
 - ▶ (K_p fällt mit steigendem T , da exotherme Reaktion)
 - ▶ $\mapsto r$ fällt mit steigendem T

Kinetik: Tempkin-Pizhev-Gleichung graphisch



- ▶ r als Raumvolumengeschwindigkeit [$\text{kmol NH}_3/\text{h m}^3_{\text{Kat.}}$]
- ▶ r erst mit höherer T sinnvoll groß (wegen a)
- ▶ r steigt mit T
- ▶ r durchläuft ein Maximum, dessen Höhe mit zunehmender NH_3 -Konzentration abnimmt

Katalysator

- ▶ poröser Voll-Katalysator aus Eisen (kein Träger-Kat.)
- ▶ als Pellets 6-10 mm (Druckabfall!)
- ▶ 45 % Porosität
- ▶ innere Oberfläche: 10-20 m²/g
- ▶ Fe₃O₄ (Magnetit), wird im Reaktor mit H₂ zu α-Fe reduziert (ca. 5 Tage, ebenfalls exotherme Reaktion)
- ▶ mit weiteren Oxiden (werden natürlich nicht reduziert)
 - ▶ 0.5 - 1.2 % K₂O (Aktivator: erhöht die Aktivität)
 - ▶ 2.5 - 4 % Al₂O₃ (Strukturstabilisator)
 - ▶ 0 - 1 % MgO (Strukturstabilisator)
 - ▶ 2 - 3.5 % CaO (erhöht Giftbeständigkeit gegen Cl + S)

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Bilanzen

Bilanzen, die bei Anlagen-Projektierung zu berücksichtigen sind:

- ▶ Massenbilanz (chemische Reaktion: Thermodynamik, Kinetik)
- ▶ Energiebilanz (Thermodynamik)
- ▶ Impulserhaltung (Strömungslehre)

Reaktionsführungen (VL 7)

diskontinuierlich (Satzbetrieb)

- ▶ ermöglicht lange Reaktionszeiten
- ▶ leichtere Reinigung
- ▶ geringere Investition
- ▶ flexible Einsatzbereiche
- ▶ leichtere Änderungen der Bedingungen während des Betriebs

kontinuierlich (Fließbetrieb)

- ▶ keine Totzeiten
- ▶ gute Automation
- ▶ konstante Reaktionsbedingungen
- ▶ geringere Energiekosten durch Nutzung der Abwärme
- ▶ umweltfreundlicher

Reaktortypen: Vorteile (VL 7)

Rührkessel

(kontinuierlich oder diskontinuierlich)

- ▶ gute Vermischung
- ▶ einheitliches T und c
- ▶ leicht zu regeln
- ▶ gut zugänglich (Reinigung)
- ▶ hoher Durchsatz bei geringem Druckverlust
- ▶ geringer Platzbedarf
- ▶ einfacherer Korrosionsschutz
- ▶ bei Gefahr rasch zu entleeren

Strömungsrohr (kontinuierlich)

- ▶ hoher Umsatz bei geringem Reaktorvolumen
- ▶ gleichmäßige Verweilzeit
- ▶ große Wärmeaustauschfläche pro Reaktorvolumen
- ▶ hohe Wärmeübergangszahlen durch hohe Strömungsgeschwindigkeit
- ▶ leichte Wärmezu- und -abfuhr
- ▶ günstig für Druckreaktionen (Materialbeanspruchung wg. kleinem Durchmesser)
- ▶ Produkte/Edukte an verschiedenen Stellen zugebbar/abnehmbar

Reaktortypen: Nachteile (VL 7)

Rührkessel

(kontinuierlich oder diskontinuierlich)

- ▶ geringeres r , geringerer Umsatz
- ▶ höheres Reaktorvolumen
- ▶ ungleichmäßige Verweilzeit
- ▶ schlechte Wärmeabfuhr
- ▶ kein festangeordneter Katalysator möglich
- ▶ Verschleiß und Leckverluste durch bewegte Teile

Strömungsrohr

(kontinuierlich)

- ▶ ungleichmäßige Temperatur-Verteilung
- ▶ geringe Vermischung
- ▶ schlechte Reinigungsmöglichkeit
- ▶ hoher Druckverlust

Reaktortypen: Anwendungsbereiche (VL 7)

Rührkessel (kontinuierlich oder diskontinuierlich)

- ▶ gas/flüssig-Reaktionen
- ▶ flüssig/flüssig-Reaktionen bei schlechter Mischbarkeit
- ▶ Reaktionen mit hochviskosen Stoffen
- ▶ Reaktionen mit suspendierten Katalysatoren

Strömungsrohr (kontinuierlich)

- ▶ heterogen-katalysierte Reaktionen
- ▶ Flüssigphasen-Reaktionen ohne Mischungsschwierigkeiten
- ▶ homogene Gasphasen-Reaktionen

Reaktorschaltungen

Reaktorschaltungen

- ▶ Parallelschaltung von Rohrreaktoren \mapsto Rohrbündel-Reaktoren
- ▶ Serienschaltungen von Reaktoren
 - ▶ Kessel: Rührkesselkaskade
 - ▶ Rohre: Hordenreaktor
- ▶ Kessel-Rohr (Spezialreaktor für autokatalytisch Reaktionen)
- ▶ Reaktoren mit Rückführung

reale Reaktoren: immer zwischen den Idealtypen Rührkessel und Strömungsrohr

Auslegung/Berechnungen von Reaktoren

- ▶ Umsatz, Produktionsleitung (wirtschaftliche Gesichtspunkte)
- ▶ PC: Thermodynamik, Geschwindigkeitskonstante, Ordnung der Reaktion, Folge- und Nebenreaktionen
- ▶ Reaktorvolumen, Druckabfall

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

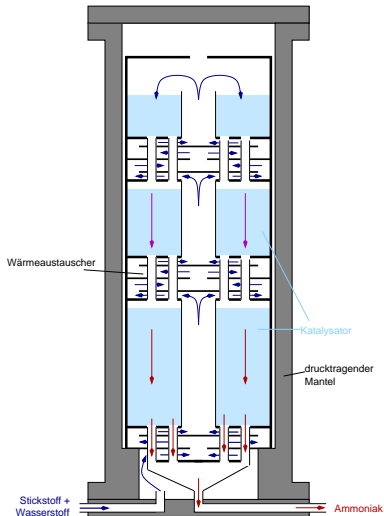
Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

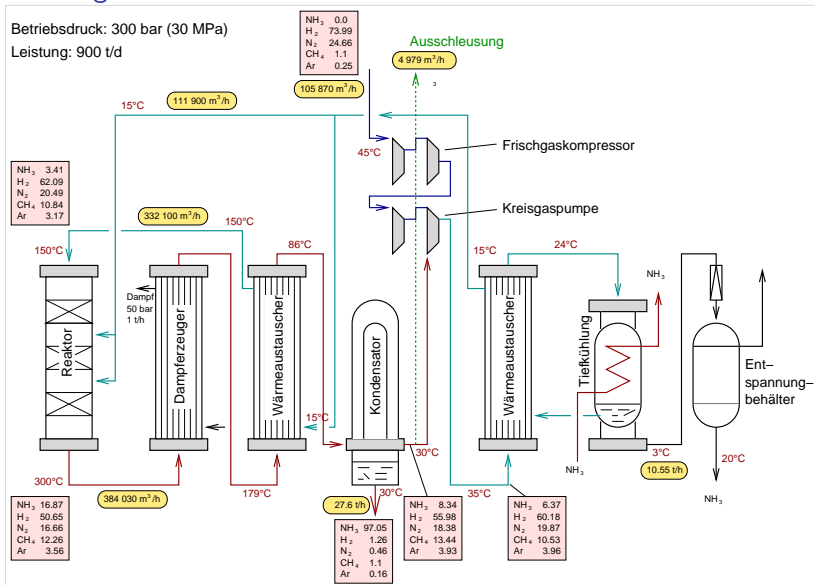
Literatur

Reaktoren (VL 6)



- ▶ heute ausschliesslich Vollraumreaktoren
- ▶ Hordenreaktoren mit mehreren Katalysatorhorden (meist 3)
- ▶ bei 500 t/d \mapsto 28 t Katalysator, von Stufe zu Stufe drastisch mehr
- ▶ wirtschaftlich: 500 bis 2000 t/d
- ▶ 100 -300 cm Durchmesser des Kat.-Einsatzes
- ▶ Länge: 20-30 m
- ▶ 30 cm Durchmesser des Zentralrohrs
- ▶ Cr/Mo Stahl innen, aussen Stahlwickelrohr

Gesamtanlage



Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Verwendung von Ammoniak I: Herstellung von Düngemitteln (VL 8)

Weltjahresproduktion (2014): 140 000 000 t

Produkt	Reaktion/Verfahren/Verwendung
Harnstoff	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{NCOONH}_4$ $\text{H}_2\text{NCOONH}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ammoniumsulfat	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$
Ammoniumnitrat	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
Kalkammonsalpeter	Eintragen von CaCO_3 in eine NH_4NO_3 -Schmelze
Ammoniumphosphate	Neutralisation von H_3PO_4 mit NH_3
Ammoniumchlorid	Neutralisation von HCl mit NH_3 , doppelte Umsetzung von Ammoniumsalzen

Verwendung von Ammoniak II: Herstellung von Zwischen- u. Endprodukten

Produkt	Reaktion/Verfahren/Verwendung
Salpetersäure	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
Blausäure	$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2$
Hydrazin	$\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
Ammoniumnitrit	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_2$
Hydroxylamin	$\text{NO}_2^- + 2\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{OH}^-$ $\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONHSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$ $\text{HONHSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{HSO}_4^-$
Alkylamine	Umsetzung von Fettsäuren mit NH_3 zu Nitrilen, anschließende Hydrierung (Verw. als Flotationsmittel)
Methylamine	Umsetzung von Methanol bzw. Dimethylether mit NH_3
Amidoschwefelsäure	$2\text{SO}_3 + 3\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ $\text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + (\text{NH}_4)\text{SO}_4$
Acrylnitril	Ammonoxidation von Propen

Verwendung von Ammoniak III: Verwendung als Betriebsmittel

Produkt	Reaktion/Verfahren/Verwendung
NH ₃	Herstellung von Soda nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren Desorption von n-Paraffinen aus Molsieben (Parex-Verfahren) Kältemittel

Einleitung

Ausgangsstoffe: H₂-Gewinnung

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren und Gesamtanlagen

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur