

## 2.2. Ammoniak-Herstellung (Haber-Bosch-Verfahren)

### 2. Technische Gase



<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/ammoniak.pdf>

Caroline Röhr, Burkhard Butschke

Vorlesung: Technische Anorganische Chemie, WS 24/25

## ① Einleitung ✓

## ② Gase

- Edelgase,  $N_2$ ,  $O_2$  (Luftzerlegung, Rektifikation) ✓
- Ammoniak (inkl. Wasserstoff; Gasreaktion) ⇨

## ③ Salze

- $KCl$  (Feststoffprozessierung ohne Stoffumwandlung)
- $Na_2CO_3$  (reziproke Umsetzung)
- Phosphate (Neutralisations- und Verdrängungsreaktionen)
- Chlorate und Perchlorate (elektrochemische Oxidation)

## ④ Säuren

- Schwefelsäure (über Gasreaktionen)
- Essigsäure (homogene Katalyse)
- Phosphorsäure (durch Verdrängungsreaktionen)
- Salpetersäure

## ⑤ Basen

- Chloralkali-Elektrolyse

## ⑥ Metalle

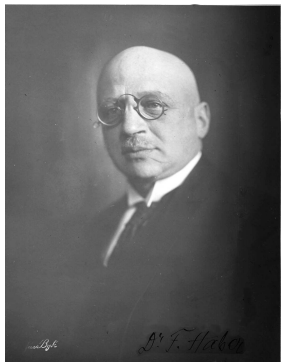
- Eisen, Stahl
- Kupfer
- Aluminium

## ⑦ Weitere Anorganische Grund- und Wertstoffe

- Zementklinker, Gläser, Düngemittel, Hochtemperaturwerkstoffe, Explosivstoffe, Halbleiter (Si), Pigmente (Carbon-Black,  $TiO_2$ ), ...

- 1 Einleitung, Historisches
- 2 Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- 3 Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator  
Thermodynamik  
Kinetik  
Katalysator
- 4 Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- 5 Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- 6 Gesamtanlagen (Beispiele)
- 7 Verwendung, Produktionszahlen
- 8 Literatur

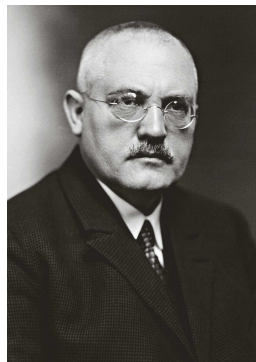
- ① **Einleitung, Historisches**
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur



Fritz Haber<sup>1</sup>

(1868-1934)

Nobelpreis Chemie 1918



Carl Bosch<sup>2</sup>

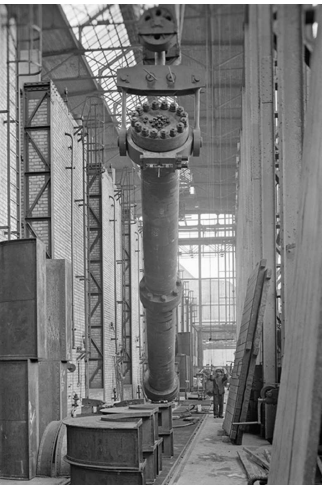
(1874-1940)

Nobelpreis Chemie 1931

<sup>1</sup> Bildarchiv ETH Zürich; <sup>2</sup> <http://www.basf.com/>

- ▶ **Fritz Haber** (1868-1934)
  - 1903-1909 (Karlsruhe): physikalisch-chemische Grundlagen
  - Beobachtung, dass  $\text{NH}_3$  nicht vollständig zerfällt
  - Streit mit W. Ostwald und W. Nernst über die mögliche Verwendung
  - Nobelpreis Chemie 1918
- ▶ **Carl Bosch** (1874-1940)
  - Lösung der technischen Probleme ( $\text{H}_2$ -Versprödung)
  - Rohrbündelreaktor (s. Foto, KIT/KA)
  - 1913 (BASF): erste technische Synthese in D ↓
  - Nobelpreis Chemie 1931
- ▶ **Luigi Casale** (1882-1927) (Foto)
  - 1912-1913: Arbeiten mit W. Nernst/Berlin
  - 1917 ff: Entwicklung eines Hochdruck-Reaktors (850 bar, elektrische Mittelheizung, s. Foto Tafel, Oberhausen)
  - 1919: großtechnische Synthese in Italien
  - 1921: Gründung der Fa. SA Casale (Lugano)
- ▶ **Alwin Mittasch** (1869-1953)
  - Katalysator-Entwicklung
- ▶ **Gerhard Ertl** (\*1936, Nobelpreis 2007)
  - Untersuchungen der Kinetik mit Oberflächen-Methoden

# Historisches III (Reaktoren)



Reaktorinstallation in Oppau, 1913<sup>1</sup>



historischer Casale-Reaktor in Padua/I

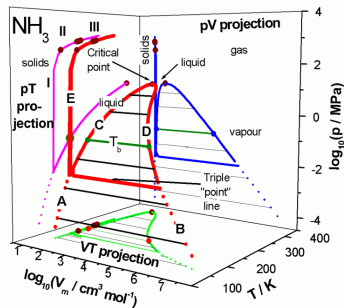


Moderner Casale-Converter<sup>2</sup>

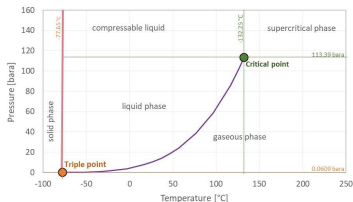
<sup>1</sup> BASF, Wikimedia Commons; <sup>2</sup> <https://www.casale.ch/>

# Eigenschaften von Ammoniak

- ▶  $m = 17.3 \text{ g/mol}$
- ▶  $\rho = 0.86 \text{ kg/m}^3$
- ▶ thermodynamische Daten:
  - bei 1 bar: Sdp:  $-33.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Mp:  $-77.7 \text{ }^\circ\text{C}$
  - kritischer Punkt:  $T = 132.25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $p = 11.3 \text{ MPa (113 bar)}^1$
  - Tripelpunkt:  $T = -77.66 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $p = 0.00611 \text{ MPa}$
- ▶ giftig:  $2 \text{ g/m}^3$  innerhalb 1 h tödlich
- ▶ hohe Verdampfungswärme ( $1262 \text{ kJ/kg}$ )  
↳ Kälteindustrie
- ▶ sehr gut löslich in  $\text{H}_2\text{O}$   
(Springbrunnenversuch)



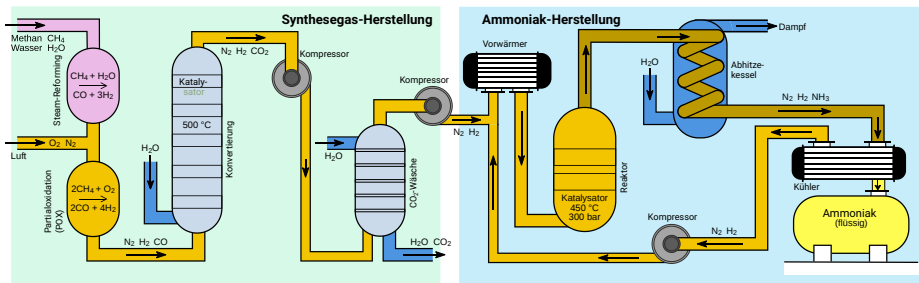
pVT-Diagramm von  $\text{NH}_3^2$



<sup>1</sup>:  $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} \rightarrow 10 \text{ MPa} = 100 \text{ bar}$ ; <sup>2</sup>: <http://biomodel.uah.es/Jmol/pIots/phase-diagrams/>



# Ammoniak-Herstellung (einfaches Schema von SMR)



## Haber-Bosch-Verfahren

- ▶ alleiniger Standard bis 1995
- ▶ mit  $\text{CH}_4$  alleine: 'Steam Methane Reforming' (SMR)
- ▶ auch sehr grosse Anlagen bis  $3300\text{ t NH}_3/\text{d}$
- ▶ ca. 80 % der  $\text{NH}_3$ -Kosten = Erdgas
- ▶ 1.6 % der  $\text{CO}_2$ -Emissionen
- ▶ jedes 2. N-Atom im Körper

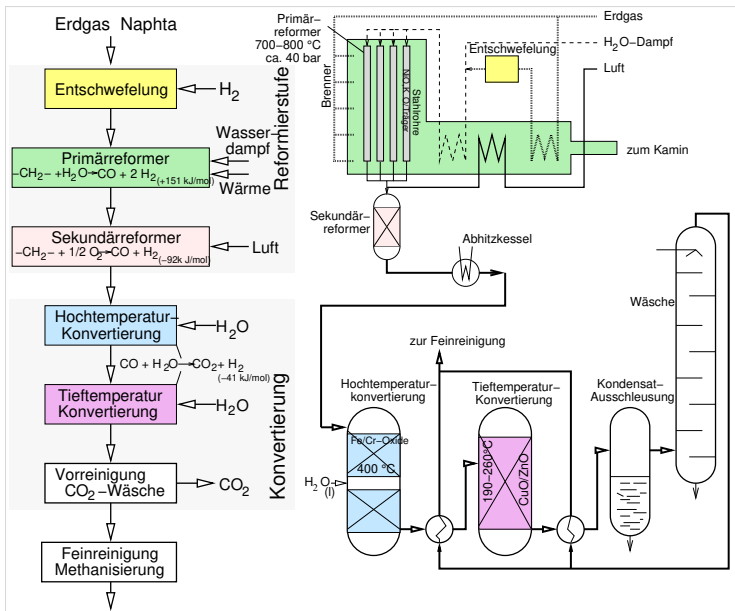
- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur

# Synthesegas-Gewinnung (1)

- 1 Rohstoff: Erdgas/Naphta (②+③) oder schweres Heizöl (④)
- 2 **Entschwefeln** wegen Metall-Katalysatoren [ $M \mapsto M_xS_y$  (Vergiftung)]
- 3 +  $H_2O \Rightarrow$  **Steam-Reforming** (Primärreformer)
  - $-CH_2- + H_2O \xrightarrow[\text{Ni-Katalysator}]{700^\circ C, 40 \text{ bar}} \underbrace{2H_2 + CO}_{\text{Synthesegas}}; +150 \text{ kJ/mol (endo)}$
  - Rohre ( $\varnothing$  20 cm) mit reduziertem NiO-Katalysator (Ni aktiv)
  - Vorheizen der Gase mit Brenner
- 4 + Luft (+  $O_2^1$ )  $\Rightarrow$  **Partial-Oxidation (POX)** (Sekundärreformer)
  - $-CH_2- + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[30-40 \text{ bar}]{1200-1500^\circ C} H_2 + CO; -92 \text{ kJ/mol (exotherm)}$
  - Schachtreaktor; kein Katalysator ( $\mapsto$  keine Entschwefelung nötig)
- 5 Reaktionen ③ und ④ in Kombination (!Energetik!), beide liefern  $CO + H_2$
- 6 **Konvertierung** (in 2 Stufen)
  - $CO + H_2O \xrightarrow[\text{Wassergas-Gleichgewicht}]{GG < 500^\circ C \text{ weit rechts}} CO_2 + H_2; -41 \text{ kJ/mol (exotherm)}$ 
    - HT-Konvertierung:  $350^\circ C$ ; Fe/Cr-Oxid-Katalysator
    - TT-Konvertierung:  $200^\circ C$ ; Cu/Zn-Oxid-Katalysator
- 7 **CO<sub>2</sub>-Wäsche**
  - physikalisch (Absorption in Methanol, Druckwäsche)
  - chemisch (organische Amine,  $K_2CO_3$ -Lösung)

<sup>1</sup>: zum Einstellen des passenden  $N_2:H_2$ -Verhältnisses

# Synthesegas-Gewinnung (2)



## bis ca. 1995: $\text{NH}_3$ -Reaktor

- ▶ neue Kats, leichte Variation von  $p + T$
- ▶ Vollraumreaktoren, unterschiedliche Zahl an Katalysator-Betten
- ▶ immer größere Anlagen
- ▶ **Anlagenhersteller:**
  - KBR (Kellogg Brown and Root), Houston
  - Haldor Topsoe, Lyngby
  - ThyssenKrupp Industrial Solutions (TKIS), Essen; (ehemals Uhde)
  - Ammonia Casale, Lugano
- ▶ Reduktion des  $E$ -Verbrauchs von 60 GJ/t auf  $< 40$  GJ/t( $\text{NH}_3$ )
- ▶ vor allem alternative  $\text{H}_2$ -Gewinnung  $\Rightarrow$
- ▶  $\text{H}_2$  aus Kohle-Vergasung (China):
$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$$

## nach ca. 2015: alternative $\text{H}_2$ -Gewinnung

- ▶ 2019: Linde Ammonia Concept (LAC)
  - $\text{N}_2$  aus Luftzerlegung
  - $\text{H}_2$  aus Methan, Primär-Reformer, Isothermal Shift, PSA-gereinigt
- ▶  $\text{H}_2$  aus Wasserspaltung
  - $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ;  $E^0 = 1.23$  V
- ▶ elektrochemische Gewinnung ?
  - $3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2$ ;  
 $E^0 = 1.14$  V\*
  - Problem 1: hohe Überspannung der  $\text{O}_2$ -Entwicklung
  - Problem 2: Nebenprodukt  $\text{H}_2$
- ▶  $\text{NH}_3$  als  $E$ -Träger ?

\* 22.5 GJ/t( $\text{NH}_3$ )

NH <sub>3</sub>	Produktions- Verfahren f. H <sub>2</sub>	E [GJ/t(NH <sub>3</sub> )]		t(CO <sub>2</sub> )/t(NH <sub>3</sub> )		relative Investition
		aktuell	möglich	aktuell	möglich	
braun	SMR <sup>1</sup>	26	26	1.6	1.6	1.0
	Naphtha	35	-	2.5	-	1.1-1.2
	Schweröl	38	-	3.0	-	1.5
	Kohle	42	-	3.6	-	1.8-2.1
blau	Nebenprodukt	-	-	1.5-1.6	0.6	-
	SMR (+CCS <sup>2</sup> )	33	27	0.4	0.2	1.5
	Kohle (+CCS)	57	-	1.0-2.0	0.5	2.5-3.0
	eSMR	-	26	-	1.1	1.0
grün	LT-Elektrolyse	33	31	0.1	0.0	1.2-1.5
	HT-Elektrolyse	-	26	-	0.0	1.5-2.0
	Biomasse	-	33	1.1-1.2	0.5	1.2-3.0
physik. Grenze		-	22.5	-	0	?

<sup>1</sup>: Steam Methane Reforming (nur Methan); <sup>2</sup>: Carbon Capture Storage

- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur

- ▶ 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  $\downarrow$

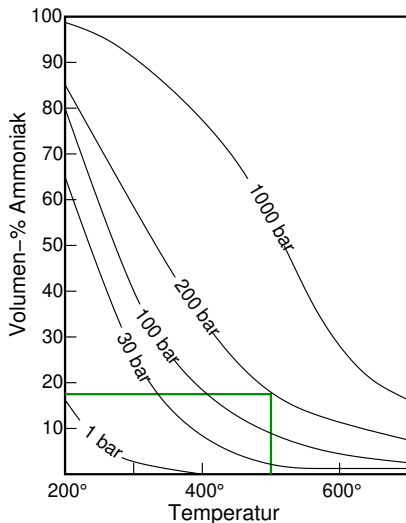
- ▶ **P-Abhängigkeit** ( $T$ =const.)
  - keine Fremdgase:  $y_{\text{NH}_3} + y_{\text{H}_2} + y_{\text{N}_2} = 1$  ④
  - stöchiometrisches Verhältnis:  $y_{\text{H}_2}/y_{\text{N}_2} = 3$  ⑤
  - ④ und ⑤ in ③ (für  $K_P$ ) eingesetzt und umformen:

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

- je kleiner  $a$ , umso näher ist  $y_{\text{NH}_3}$  an 1
- $a$  klein, wenn  $P$  groß +  $K_P$  groß (wenn  $T$  klein)



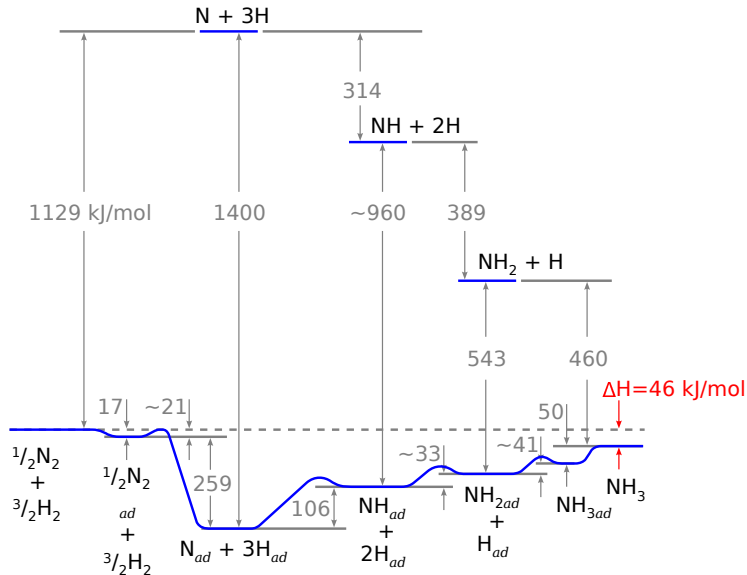
# Thermodynamik: graphische Darstellung



▶  $P$  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

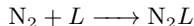
# Thermodynamik der einzelnen Reaktionsschritte



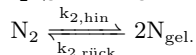
- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ **Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator**
  - Thermodynamik
  - Kinetik**
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur

## Reaktionsschritte (vereinfacht)

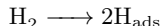
- ① Adsorption von molekularem  $N_2$



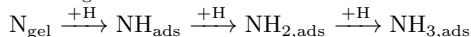
- ② Dissoziation des chemisorbierten  $N_2$  (geschwindigkeitsbestimmend)



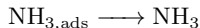
- ③ Adsorption von  $H_2$  unter Dissoziation: (H auf Fe-Oberfläche mobil)



- ④ stufenweise Reaktion von  $N_{\text{gel}}$  mit  $H_{\text{ads}}$ :



- ⑤ Desorption von  $NH_3$



Gesamtgleichung der Kinetik (nach länglicher Ableitung)

$$r_{\text{NH}_3} = \underbrace{k_B p_{\text{NH}_3}^{-1} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}}_{\text{a: kinetischer Term}} \underbrace{\left(1 - \frac{1}{K_P^2 p_{\text{NH}_3}} p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{H}_2}^{-3} p_{\text{N}_2}^{-1}\right)}_{\text{b: Potentialterm}}$$

▶ mit  $k_B$ : Geschwindigkeitskonstante der  $\text{NH}_3$ -Bildung ( $\propto k_{2,\text{hin}}$  der Rkt. ②)

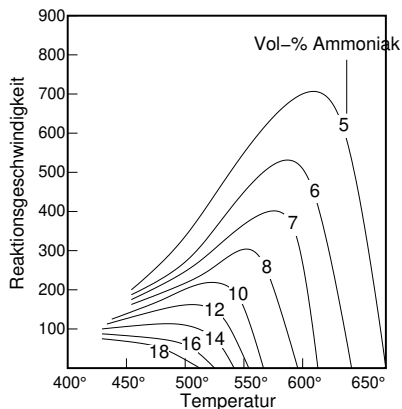
▶ a: kinetischer Term:  $= k_B p_{\text{NH}_3}^{-1} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}$

- 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  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen günstig, da Rkt.  $-1$ . Ordnung bzgl.  $p_{\text{NH}_3}$

▶ b: Potentialterm:  $= 1 - \frac{1}{K_P^2 p_{\text{NH}_3}} p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{H}_2}^{-3} p_{\text{N}_2}^{-1}$

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

- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ **Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator**
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator**
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur

# Katalysator: Standard-Fe-Katalysator

- ▶ poröser Voll-Katalysator (kein Träger-Kat.)
- ▶ als Pellets 6-10 mm (Druckabfall!)
- ▶ 45 % Porosität, ca. 30 nm Kristallitgröße
- ▶ innere Oberfläche: 10-20 m<sup>2</sup>/g
- ▶ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit) oder Fe<sub>1-x</sub>O (Wüstit),  
wird im Reaktor mit H<sub>2</sub> oberflächlich zu α-Fe reduziert  
(ca. 5 Tage, exotherme Reaktion)
- ▶ mit weiteren Oxiden (werden nicht reduziert)
  - 0.5 - 1.2 % K<sub>2</sub>O (Aktivator: erhöht die Aktivität)
  - 2.5 - 4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strukturstabilisator)
  - 0 - 1 % MgO (Strukturstabilisator)
  - 2 - 3.5 % CaO (erhöht Giftbeständigkeit gegen Cl + S)

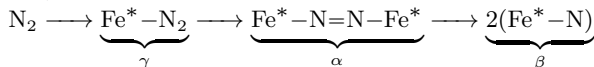


1

<sup>1</sup> KM1R, vorreduziert; <http://www.topsoe.com>



- ▶ umfangreiche neuere Untersuchungen der Struktur und Wirkungsweise der Kats (TEM/REM, Raster-Sondenmethoden, LEED, EXAFS, Auger, ...)
- ▶ Nachweis von NH-Gruppen auf der Oberfläche (IR)
- ▶ (111)-Oberfläche von b.c.c.  $\alpha$ -Fe ( $C_7$ ) am reaktivsten **VRML**
- ▶ Nachweis der  $\gamma$ -,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zwischenstufen



- $\text{Fe}^*$ : Oberflächen-Atom
  - $\alpha$ : Population des  $\pi^*$  von  $\text{N}_2$
  - $\beta$ : N terminal gebunden
- ▶ angepasste Kinetik für ideale Oberflächen und verschiedene Reaktions-Mechanismen

- ▶ alternative Katalysatoren aus 3 Gruppen
  - ① Ru, Os, Ir, Pt: Metalle, die keine Nitride bilden
  - ② Mn, Co, Ni, Rh (und ihre Legierungen): Metalle, die unter den Synthesebedingungen noch keine Nitride bilden
  - ③ Mn, Mo oder V als Nitride
- ▶ einziger alternativer Katalysator in technischer Verwendung:  
Ru-Katalysator mit Rb- oder Cs-Oxid-Aktivator auf Graphit-Träger  
(Kellog Advanced Ammonia Process, KAAP)
- ▶ s. Übersichtsartikel *CHIUZ* **5**, 294 (2017).

- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ **Grundbegriffe der Reaktionstechnik**
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur

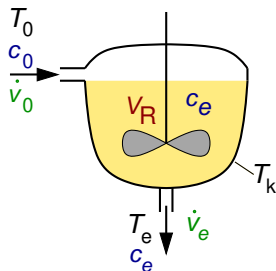
## diskontinuierlich (Satzbetrieb)

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

## kontinuierlich (Fließbetrieb)

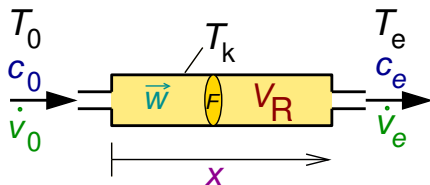
- ▶ keine Totzeiten
- ▶ gute Automation
- ▶ konstante Reaktionsbedingungen
- ▶ geringere Energiekosten durch Nutzung der Abwärme
- ▶ umweltfreundlicher

## Rührkessel



- ▶  $\dot{v}$ : Volumenstrom (in  $[\text{m}^3/\text{s}]$ )
- ▶  $c$ : Konzentrationen (in  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ )
- ▶  $\dot{n} = \dot{v}c$ : Stoffstrom (in  $[\text{mol}/\text{s}]$ )
- ▶ Umsatz:  $u = 1 - \frac{c_e}{c_0}$
- ▶ Betriebsarten:
  - diskontinuierlich:  $c_e = f(t)$
  - kontinuierlich:  $c_e = f(\dot{v})$

## Strömungsrohr (kontinuierlich)



- ▶  $\vec{w}$ : Strömungsvektorfeld (in  $[\text{m}/\text{s}]$ )
- ▶ 1D: Propfenströmung:  $w = \text{const.}$
- ▶ Mengenströmdichte:  $\dot{m} = Fw\rho$
- ▶ Betriebsarten:
  - nur kontinuierlich:  $c_e = f(\dot{v})$

## 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 (s.u.)
- ▶ gleichmäßige Verweilzeit (s.u.)
- ▶ große Wärmeaustauschfläche pro Reaktorvolumen
- ▶ hohe Wärmeübergangszahlen durch hohe Strömungsgeschwindigkeit
- ▶ leichte Wärmez- und -abfuhr
- ▶ günstig für Druckreaktionen (Materialbeanspruchung wg. kleinem Durchmesser)
- ▶ Produkte/Edukte an verschiedenen Stellen zugebar/abnehmbar

## Rührkessel (kontinuierlich oder diskontinuierlich)

- ▶ geringerer Umsatz  $u$
- ▶ höheres Reaktorvolumen  $V_R$
- ▶ 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

## 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



## ▶ Reaktoren mit Rückführung

- wichtiger Parameter: Rücklaufverhältnis  $R = \frac{\dot{v}_R}{\dot{v}_A}$

## ▶ Parallelschaltung von ...

- ... Rohrreaktoren  $\mapsto$  Rohrbundle-Reaktoren<sup>1</sup>

## ▶ Serienschaltungen von ...

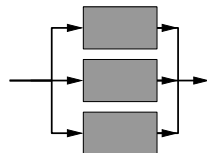
- ... Rührkesseln  $\mapsto$  Rührkesselskaskade
- ... Strömungsrohren  $\mapsto$  Hordenreaktor<sup>2</sup>

reale Reaktoren: immer zwischen den Idealtypen  
Rührkessel und Strömungsrohr

mit Rückführung



Parallelschaltung



Serienschaltung



<sup>1</sup>: erste Ammoniak-Reaktoren; <sup>2</sup>: aktuelle Ammoniak-Reaktoren

## Parameter für die Reaktorauslegung

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

## Bilanzen, die bei Anlagen-Projektierung zu berücksichtigen sind:

- ① Massenbilanz (chemische Reaktion: Kinetik; Konvektion, Diffusion)
- ② Energiebilanz (chemische Reaktion: Thermodynamik, Wärmeleitung)
- ③ Impulserhaltung (Strömungslehre)
  - ▶ entfällt bei isobaren Verhältnissen

# Bilanz ①: Massenbilanzen

$$\left( \begin{array}{c} \text{zeitliche} \\ \text{Molzahl-} \\ \text{änderung} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Änderung} \\ \text{durch} \\ \text{Konvektion} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Änderung} \\ \text{durch} \\ \text{Diffusion} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Übergang} \\ \text{aus/in andere} \\ \text{Phasen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Änderung} \\ \text{durch} \\ \text{Reaktion} \end{array} \right)$$

- für homogene Reaktoren (3D):

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = \underbrace{-\text{div}(c_i \vec{w})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(D_{eff} \text{grad} c_i)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\sum_j r_{ij}}_{\text{Reaktion}}$$

- in einer Dimension ( $x$ ):

$$\frac{dc_i}{dt} = -w_x \frac{dc}{dx} + D_{ax} \frac{d^2 c}{dx^2} - \sum_j r_{ij}$$

Erinnerung: Mathematik von  
Skalar/Vektor-Feldern

$$\vec{\nabla} = \left( \begin{array}{c} \frac{\delta}{\delta x} \\ \frac{\delta}{\delta y} \\ \frac{\delta}{\delta z} \end{array} \right)$$

$$\text{grad} S = \vec{\nabla} S = \left( \begin{array}{c} \frac{\delta S}{\delta x} \\ \frac{\delta S}{\delta y} \\ \frac{\delta S}{\delta z} \end{array} \right)$$

$$\text{div} \vec{v} = \vec{\nabla} \vec{v} = \frac{\delta v}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta v}{\delta z}$$

## Berechnung

- ▶ Lösungen der DGLn der Massenbilanzen ohne den Reaktionsterm
- ▶ sehr komplex

## experimentelle Bestimmung

- ▶ Methoden der experimentellen Erfassung:
  - Stoßmarkierung: Verweilzeitverteilung  $w(t)$
  - Verdrängungsmarkierung: Verweilzeitsummenkurven  $F(t) = \int_0^t w(t)dt$
- ▶ durch Zugabe (je nach Detektionsprinzip) von ...
  - Farbstoffen
  - Elektrolyte
  - Gase unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit
  - radioaktiver Stoffe
  - ...

$$\left( \begin{array}{c} \text{zeitliche} \\ \text{Änderung} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Änderung} \\ \text{durch} \\ \text{Konvektion} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Änderung} \\ \text{durch} \\ \text{Wärmeleitung} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Änderung} \\ \text{durch} \\ \text{Reaktion} \end{array} \right)$$

$$\frac{\delta(\rho c_p T)}{\delta t} = \underbrace{-\text{div}(\rho c_p T \vec{w})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(\lambda \text{grad} T)}_{\text{Wärmeleitung}} + \underbrace{\sum_j (-\Delta_R H_j)}_{\text{Reaktion}}$$

- ▶ z.B. für kontinuierlichen Rührkessel (mittlere Verweilzeit:  $\tau = \frac{V_R}{\dot{v}}$ )

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = -\frac{\dot{v}}{V_R} \rho c_p (T_e - T_0) - \frac{k_W F}{V_R} (T_e - T_k) + r(-\Delta_R H)$$

- ▶ z.B. für Strömungsrrohr (mittlere Verweilzeit:  $\tau = \frac{x}{w} = \frac{x F}{w F} = \frac{V_R}{\dot{v}}$ )

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = -\rho c_p w \frac{dT}{dx} - \frac{k_W F}{V_R} (T - T_k) + r(-\Delta_R H)$$

# Ideale Reaktoren I: diskontinuierlicher Rührkessel

- ▶ volumenbeständig ( $w = 0$ ), isotherm, Rkt. 1. Ordnung

- ▶ Massenbilanz:

$$\frac{dc}{dt} = r = -kc$$

- ▶ integriert mit den Randbedingungen  $c = c_0$  bei  $t = 0$

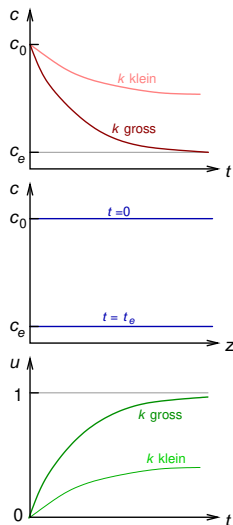
$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt}$$

- ▶ für den Umsatz  $u$ :

$$u = 1 - \frac{c}{c_0} = 1 - e^{-kt}$$

- ▶ Reaktionszeit  $t$  bis zu einem bestimmten Umsatz  $u$ :

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-u}$$



# Ideale Reaktoren I: diskontinuierlicher Rührkessel

- ▶ Produktionsleistung:

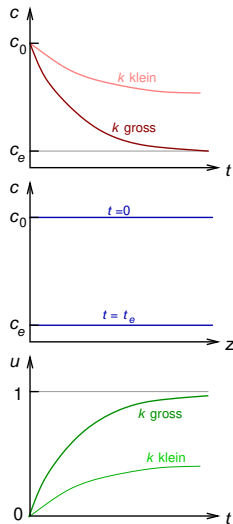
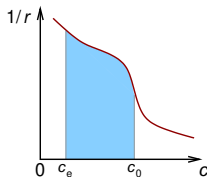
$$\dot{q} = \frac{V_R(c_0 - c_e)}{t}$$

- ▶ Reaktorvolumen ( $\nu$ : Molzahländerungen)

$$V_R = \frac{\dot{q}}{kc_0} \ln \frac{1}{1-u}$$

- ▶ falls  $r$  nicht formelmässig bekannt ist:

$$t = \int_{c_0}^{c_e} \frac{dc}{r}$$



# Ideale Reaktoren II: kontinuierlicher Rührkessel

- ▶ isotherm; stationär ( $\frac{dc}{dt} = 0$ )

- ▶ Massenbilanz allgemein

$$V_R \frac{dc}{dt} = \dot{v}_0 c_0 - \dot{v}_e c_e - r V_R$$

- ▶ volumenbeständig ( $\dot{v}_0 = \dot{v}_e = \dot{v}$ )

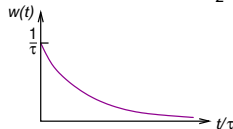
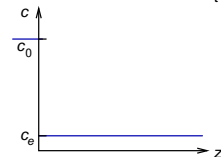
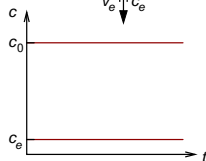
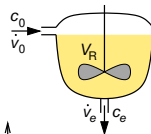
$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{\dot{v}}{V_R} (c_0 - c_e)$$

- ▶ mit  $\tau = \frac{V_R}{\dot{v}}$  folgt die 'Rührkessel-Gleichung'

$$\frac{c_0}{\tau} - \frac{c_e}{\tau} + r = 0$$

- ▶ für Reaktion 1. Ordnung ( $r = -kc$ )

$$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{1 + k\tau} \text{ bzw. für den Umsatz } u = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$





# Ideale Reaktoren II: kontinuierlicher Rührkessel

- ▶ Produktionsleitung:

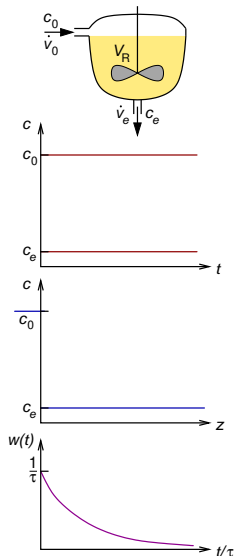
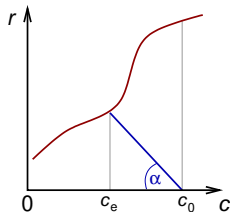
$$\dot{q} = \dot{v}_0(c_0 - c_e)\left(\frac{\nu_A}{\nu_B}\right)$$

- ▶ Reaktorvolumen

$$V_R = \frac{\dot{q}}{k(1-u)c_0\left(\frac{\nu_A}{\nu_B}\right)}$$

- ▶ Verweilzeitverteilung:  $w(t) = \frac{1}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}$

- ▶ falls  $r$  nicht formelmässig bekannt ist  $\mapsto$  graphische Auswertung:  $\tan\alpha = \frac{1}{\tau} = \frac{\dot{v}}{V_R}$



## Ideale Reaktoren II: Strömungsrohr

- ▶ isotherm, stationär ( $\frac{dc}{dt} = 0$ ),  $w = \text{const.}$ ; Rkt. 1. Ordnung
- ▶ Massenbilanz:

$$0 = -\frac{d(wc)}{dx} + r = -w\frac{dc}{dx} - kc$$

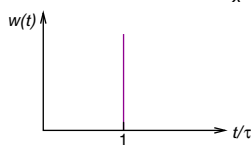
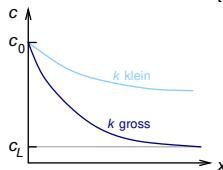
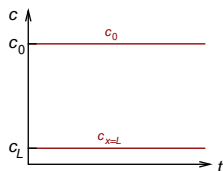
- ▶ Integration mit Randbedingungen

$$\ln \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{w}x$$

und mit  $\tau = \frac{x}{w} = \frac{V_R}{\dot{v}}$  folgt  $\frac{c}{c_0} = e^{-k\tau}$

- ▶ !! vgl. 'diskontinuierlicher Rührkessel', wenn  $t \leftrightarrow \tau$
- ▶ z.B. für Umsatz, Reaktorvolumen, Produktionsleistung:

$$u = 1 - e^{-k\tau} ; V_R = \frac{\dot{q}}{kc_0} \frac{\ln \frac{1}{1-u}}{\left(\frac{\nu_B}{-\nu_A}\right)} ; \dot{q} = \frac{V_R(c_0 - c_e)}{\tau}$$

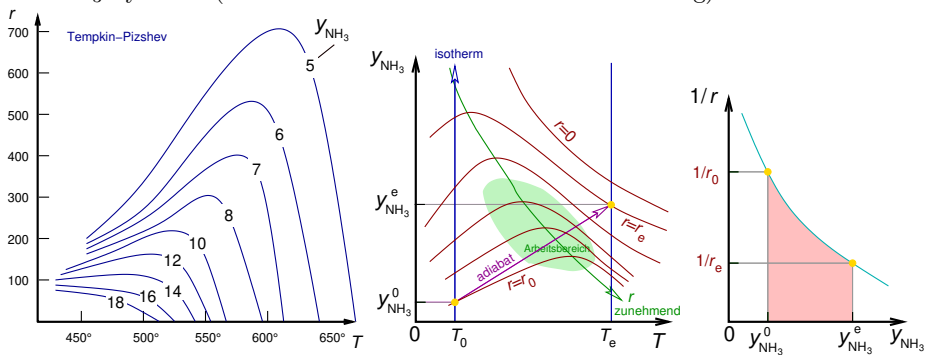


## Ideale Reaktoren II: Strömungsrohr

- falls  $r$  nicht formelmässig bekannt ist ( $y$ : Molenbrüche)

$$r = -\frac{d(wc)}{dx} = \frac{d\dot{n}}{dV} = \dot{n}_{ges} \frac{dy}{dV} \text{ und damit } V_R = \int_{y_0}^y \frac{dy}{r(y, T)}$$

- z.B. Berechnung des Reaktorvolumens/der Katalysatormasse bei der  $\text{NH}_3$ -Synthese (Modell-Kinetik: TEMPKIN-PIZHEV-Gleichung)



# Dimensionslose Kennzahlen: Damköhler-Zahl I (DaI)

- ▶ dimensionslose Kennzahlen
  - 'Quotienten' verschiedener DGLn
  - Relationen zwischen verschiedenen Transportprozessen
- ▶ für Reaktionstechnik wichtig: Damköhler-Zahl I:

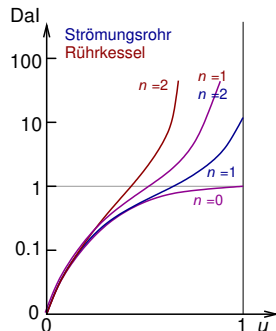
$$DaI = \frac{\dot{n}(\text{Reaktion})}{\dot{n}(\text{Konvektion})}$$

- ▶ für die Reaktionen 1. Ordnung (s.o.)

$$DaI = \frac{k c V_R}{\dot{v} c} = k \frac{V_R}{\dot{v}} = k \tau$$

- ▶ allgemeine Definition ( $n$ : Reaktionsordnung)

$$DaI = k \tau c_0^{n-1}$$



# Dimensionslose Kennzahlen: Damköhler-Zahl I (DaI)

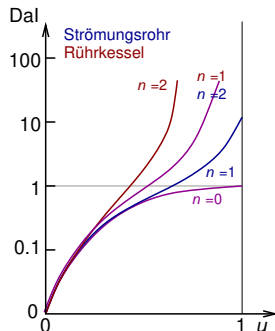
- ▶ allgemeine Definition ( $n$ : Reaktionsordnung)

$$DaI = k\tau c_0^{n-1}$$

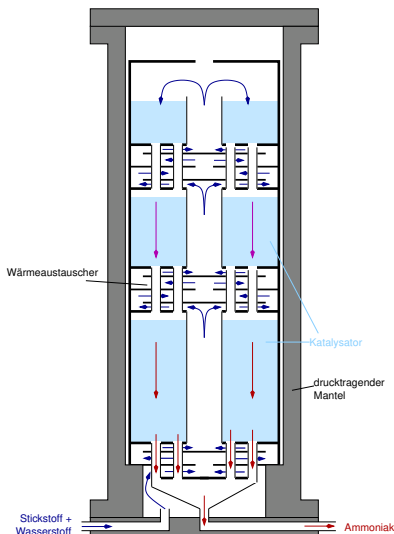
- ▶ für ideale Reaktoren:

$n$	$r$	Strömungsrohr	Rührkessel
0	$k$	$u = DaI$	$u = DaI$
1	$kc$	$u = 1 - e^{-DaI}$	$u = \frac{DaI}{1+DaI}$
2	$kc^2$	$u = \frac{DaI}{1+DaI}$	$u = 1 - \frac{-1 \pm \sqrt{1+4DaI}}{2DaI}$

- ▶ größere  $DaI$ -Zahl = größerer Umsatz, aber unterschiedlicher Verlauf je nach Reaktortyp und Geschwindigkeitsgesetz der Kinetik
- ▶  $DaI$  kann über  $k(T)$ ,  $\tau$  oder  $c_0$  beeinflusst werden



- 1 Einleitung, Historisches
- 2 Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- 3 Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- 4 Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- 5 **Reaktoren für die Ammoniak-Synthese**
- 6 Gesamtanlagen (Beispiele)
- 7 Verwendung, Produktionszahlen
- 8 Literatur

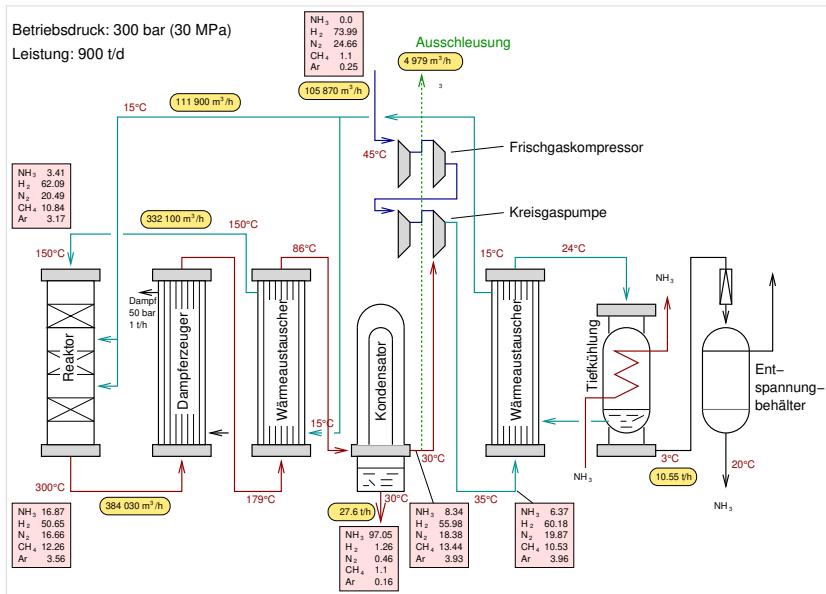


- ▶ meist Vollraumreaktoren
- ▶ Hordenreaktoren mit mehreren Katalysatorhorden (meist 3)
- ▶ bei 500 t/d  $\mapsto$  28 t Katalysator, von Stufe zu Stufe drastisch mehr
- ▶ wirtschaftlich: 500 bis 3300 t/d
- ▶ 100 - 300 cm  $\varnothing$  des Kat.-Einsatzes
- ▶ Länge: 20-30 m
- ▶ 30 cm Durchmesser des Zentralrohrs
- ▶ Cr/Mo Stahl innen, aussen Stahlwickelrohr
- ▶ aktuelle Reaktoren:
  - Ullmann-Artikel<sup>1</sup>
  - TKIS-Broschüre<sup>2</sup>

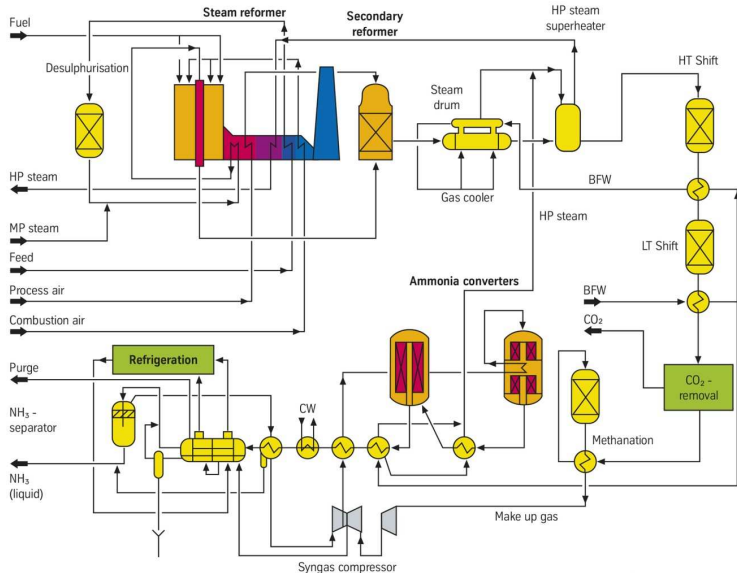
- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur



# Gesamtanlage (Projektierung)



# Gesamtanlage (Fa. TKIS)



- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ Literatur

# Verwendung I: Herstellung von Düngemitteln

- ▶ **Jahresproduktionen (2023):**
  - Welt:  $146 \cdot 10^6$  t/a
  - D:  $1.72 \cdot 10^6$  t/a
- ▶ davon ca. 80 % für Düngemittel
- ▶ Preis: 563 US-Dollar/t  $\mapsto$



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 $\text{CaCO}_3$ in $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Schmelze
Ammoniumphosphate	Neutralisation von $\text{H}_3\text{PO}_4$ mit $\text{NH}_3$
Ammoniumchlorid	Neutralisation von $\text{HCl}$ mit $\text{NH}_3$ , doppelte Umsetzung von Ammoniumsalzen

## Verwendung 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 $\text{NH}_3$ zu Nitrilen, anschließende Hydrierung (Verwendung z.B. als Flotationsmittel)
Methylamine	Umsetzung von Methanol bzw. Dimethylether mit $\text{NH}_3$
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

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

- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
  - Thermodynamik
  - Kinetik
  - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- ⑧ **Literatur**

## Bücher und Artikel

- ▶ M. Appl: Ammonia: 2. Production Process; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2012).
- ▶ Broschüre 'Ammonia', thyssenkrupp Industrial Solutions AG (s.u.)
- ▶ M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg: Industrielle Anorganische Chemie, Wiley VCH, 2013.
- ▶ Winnacker-Küchler: Chemische Technologie, Band I
- ▶ M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken: Technische Chemie Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- ▶ A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen: Einführung in die Technische Chemie, Spektrum, Heidelberg, 2010.

## Anlagen/Kat-Hersteller (Links zu Web-Seiten)

- ▶ [thyssen-krupp-industrial-solutions.com](http://thyssen-krupp-industrial-solutions.com)
- ▶ [Haldor Topsoe, Dänemark](#)
- ▶ [Casale, Lugano](#)
- ▶ [Linde Engineering](#)
- ▶ [Johnson Matthey Catalysts](#)



## ① Einleitung ✓

## ② Gase

- Edelgase,  $N_2$ ,  $O_2$  (Luftzerlegung, Rektifikation) ✓
- Ammoniak (inkl. Wasserstoff; Gasreaktion) ✓

## ③ Salze

- $KCl$  (Feststoffprozessierung ohne Stoffumwandlung)
- $Na_2CO_3$  (reziproke Umsetzung)
- Phosphate (Neutralisations- und Verdrängungsreaktionen)
- Chlorate und Perchlorate (elektrochemische Oxidation)

## ④ Säuren

- Schwefelsäure (über Gasreaktionen)
- Essigsäure (homogene Katalyse) ⇨
- Phosphorsäure (durch Verdrängungsreaktionen)
- Salpetersäure

## ⑤ Basen

- Chloralkali-Elektrolyse

## ⑥ Metalle

- Eisen, Stahl
- Kupfer
- Aluminium

## ⑦ Weitere Anorganische Grund- und Wertstoffe

- Zementklinker, Gläser, Düngemittel, Hochtemperaturwerkstoffe, Explosivstoffe, Halbleiter (Si), Pigmente (Carbon-Black,  $TiO_2$ ), ...