

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 Haber¹

(1868-1934)

Nobelpreis Chemie 1918



Carl Bosch²

(1874-1940)

Nobelpreis Chemie 1931

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

- ▶ **Fritz Haber** (1868-1934)
 - 1903-1909 (Karlsruhe): physikalisch-chemische Grundlagen
 - Beobachtung, dass 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 (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, 1913¹



historischer Casale-Reaktor in Padua/I

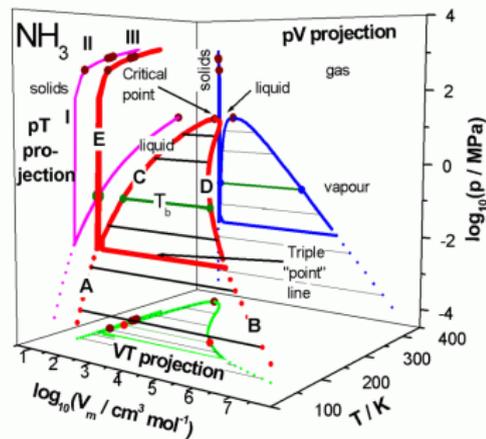


Moderner Casale-Converter²

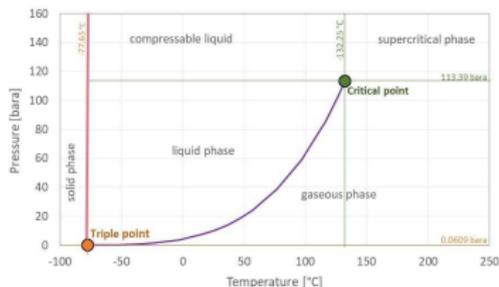
¹ BASF, Wikimedia Commons; ² <https://www.casale.ch/>

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 g/m^3 innerhalb 1 h tödlich
- ▶ hohe Verdampfungswärme (1262 kJ/kg)
↳ Kälteindustrie
- ▶ sehr gut löslich in H_2O
(Springbrunnenversuch)

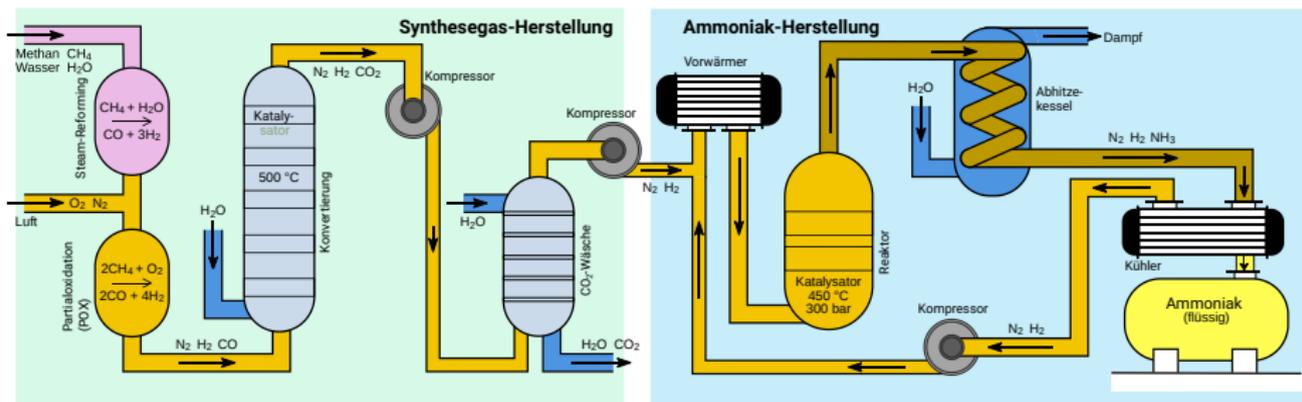


pVT -Diagramm von NH_3^2



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

Ammoniak-Herstellung (einfaches Schema von SMR)



Haber-Bosch-Verfahren

- ▶ alleiniger Standard bis 1995
- ▶ mit CH_4 alleine: 'Steam Methane Reforming' (SMR)
- ▶ auch sehr grosse Anlagen bis $3300\text{ t NH}_3/\text{d}$
- ▶ ca. 80 % der NH_3 -Kosten = Erdgas
- ▶ 1.6 % der CO_2 -Emissionen
- ▶ jedes 2. N-Atom im Körper

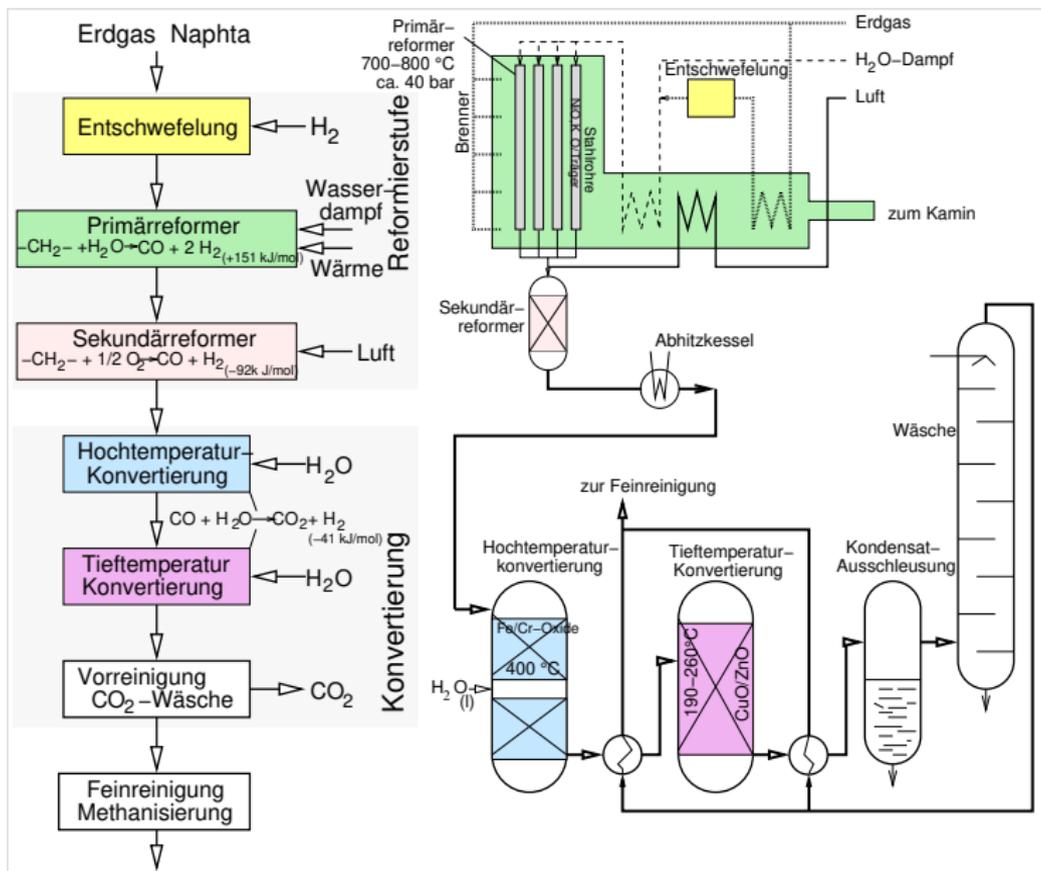
- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
 - Thermodynamik
 - Kinetik
 - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen
- 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 **CO₂-Wäsche**
 - physikalisch (Absorption in Methanol, Druckwäsche)
 - chemisch (organische Amine, K_2CO_3 -Lösung)

¹: zum Einstellen des passenden $N_2:H_2$ -Verhältnisses

Synthesegas-Gewinnung (2)



bis ca. 1995: NH₃-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(NH₃)
- ▶ vor allem alternative H₂-Gewinnung \Rightarrow
- ▶ H₂ 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 H₂-Gewinnung

- ▶ 2019: Linde Ammonia Concept (LAC)
 - N₂ aus Luftzerlegung
 - H₂ aus Methan, Primär-Reformer, Isothermal Shift, PSA-gereinigt
- ▶ H₂ 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 O₂-Entwicklung
 - Problem 2: Nebenprodukt H₂
- ▶ NH₃ als E -Träger ?

* 22.5 GJ/t(NH₃)

NH ₃	Produktions- Verfahren f. H ₂	E [GJ/t(NH ₃)]		t(CO ₂)/t(NH ₃)		relative Investition
		aktuell	möglich	aktuell	möglich	
braun	SMR ¹	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 ²)	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	?

¹: Steam Methane Reforming (nur Methan); ²: 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

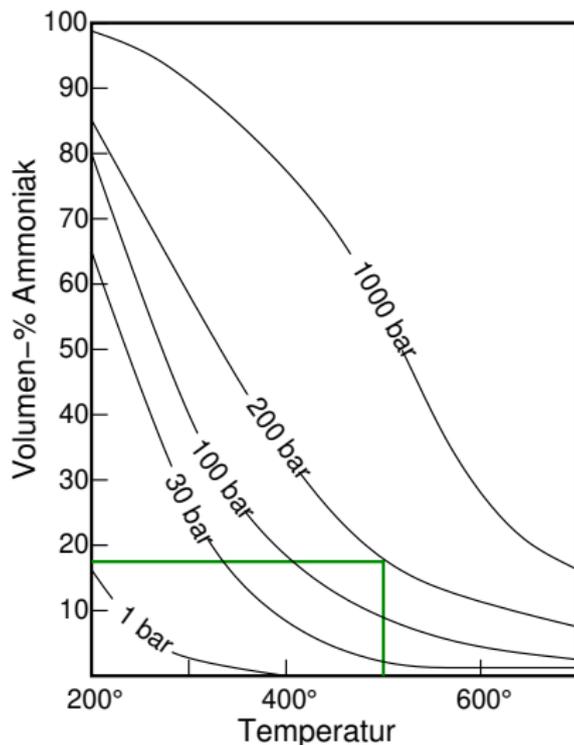
- ▶ Reaktionsgleichung: $\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$
- ▶ qualitativ (LE CHATELIER):
 - $\Delta H_{298}^\ominus = -45.93 \text{ kJ/mol NH}_3$ (exotherm)
 - Abnahme der Zahl der Gasteilchen
- ▶ Gleichgewichtskonstante (p =Partialdrücke, y =Molenbrüche; 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_{NH_3} an 1
 - a klein, wenn P groß + K_P groß (wenn T klein)

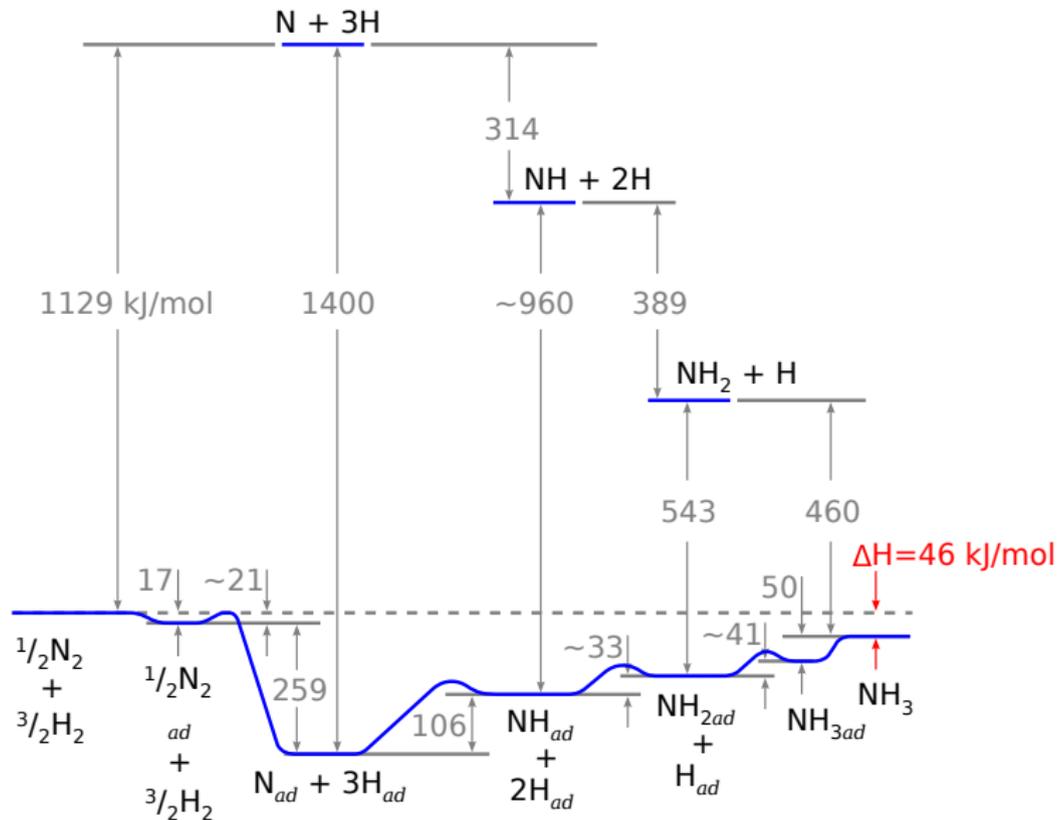
Thermodynamik: graphische Darstellung



▶ 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



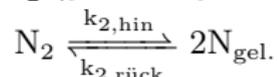
- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ **Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator**
 - Thermodynamik
 - Kinetik**
 - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ Reaktoren für die Ammoniak-Synthese
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen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

Reaktionsschritte (vereinfacht)

- ① Adsorption von molekularem N_2



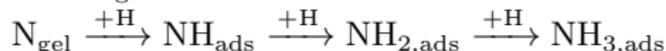
- ② Dissoziation des chemisorbierten N_2 (geschwindigkeitsbestimmend)



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



- ④ stufenweise Reaktion von N_{gel} mit H_{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 NH_3 -Bildung ($\propto k_{2,\text{hin}}$ der Rkt. ②)

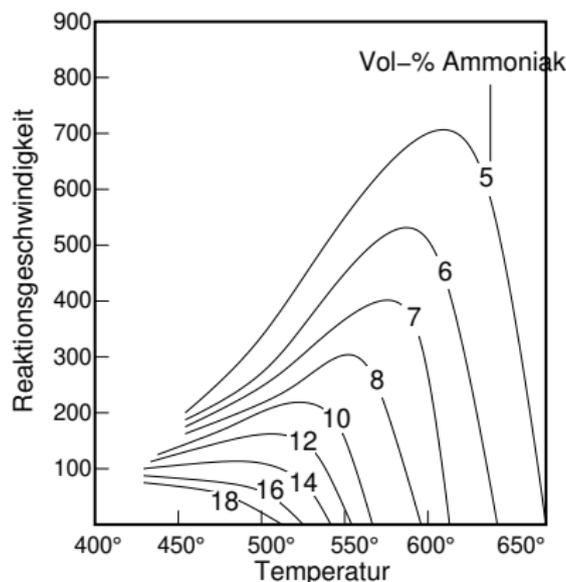
▶ a: kinetischer Term: $= k_B p_{\text{NH}_3}^{-1} p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}$

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

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

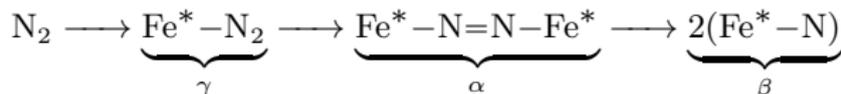
- ▶ poröser Voll-Katalysator (kein Träger-Kat.)
- ▶ als Pellets 6-10 mm (Druckabfall!)
- ▶ 45 % Porosität, ca. 30 nm Kristallitgröße
- ▶ innere Oberfläche: 10-20 m²/g
- ▶ Fe₃O₄ (Magnetit) oder Fe_{1-x}O (Wüstit),
wird im Reaktor mit H₂ oberflächlich zu α-Fe reduziert
(ca. 5 Tage, exotherme Reaktion)
- ▶ mit weiteren Oxiden (werden 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)



1

¹ 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. α -Fe (C_7) am reaktivsten **VRML**
- ▶ Nachweis der γ -, α - und β -Zwischenstufen



- Fe^* : Oberflächen-Atom
 - α : Population des π^* von N_2
 - β : 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

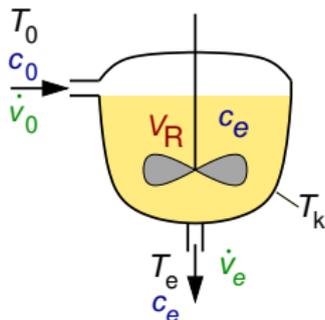
diskontinuierlich (Satzbetrieb)

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

kontinuierlich (Fließbetrieb)

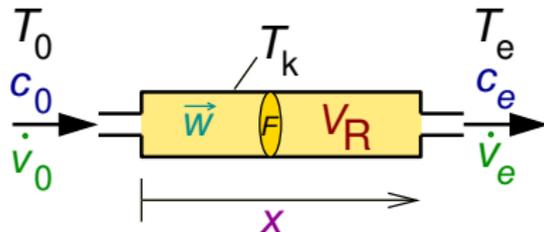
- ▶ keine Totzeiten
- ▶ gute Automation
- ▶ konstante Reaktionsbedingungen
- ▶ geringere Energiekosten durch Nutzung der Abwärme
- ▶ umweltfreundlicher

Rührkessel



- ▶ Betriebsarten:
 - diskontinuierlich: $c_e = f(t)$
 - kontinuierlich: $c_e = f(\dot{v})$
- ▶ \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: $u = 1 - \frac{c_e}{c_0}$
(für Edukt-Konzentrationen c)

Strömungsrrohr (kontinuierlich)



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

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 (s.u.)
- ▶ höheres Reaktorvolumen V_R (s.u.)
- ▶ 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 Rohrbundet-Reaktoren¹

▶ Serienschaltungen von ...

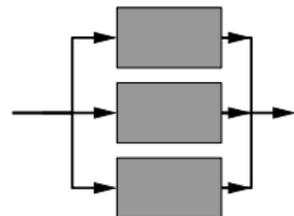
- ... Rührkesseln \mapsto Rührkesselskaskade
- ... Strömungsrohren \mapsto Hordenreaktor²

reale Reaktoren: immer zwischen den Idealtypen
Rührkessel und Strömungsrohr

mit Rückführung



Parallelschaltung



Serienschaltung



¹: erste Ammoniak-Reaktoren; ²: 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

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

- 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, daher häufig \Downarrow ⁽¹⁾

experimentelle Bestimmung

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

z.B. DGL für ideales Strömungsrohr

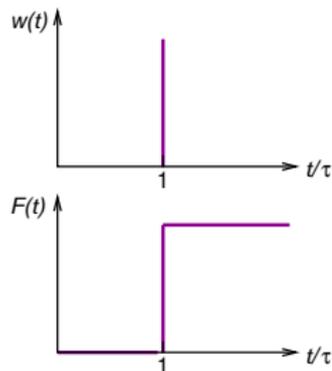
$$\frac{\delta c_M}{\delta t} = -w_x \frac{\delta c_M}{\delta x}$$

Lösungen:
Stoßmarkierung:

$$w(t) = \delta(t - \tau)$$

Verdrängungsmarkierung:

$$F(t) = \Theta(t - \tau)$$



¹ und unten ohne Ableitung

Bilanz ②: Energiebilanzen

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

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

- 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 Strömungsrohr (mittlere Verweilzeit: $\tau = \frac{x}{w_x} = \frac{x F}{w_x F} = \frac{V_R}{\dot{v}}$)

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

Ideale Reaktoren I: diskontinuierlicher Rührkessel

- ▶ volumenbeständig ($\vec{w} = 0$), isotherm, Rkt. 1. Ordnung

- ▶ Massenbilanz:

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

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

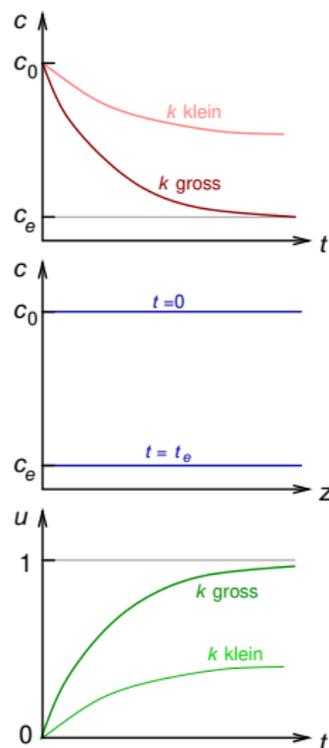
$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt}$$

- ▶ 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

- ▶ mit der Produktionsleistung

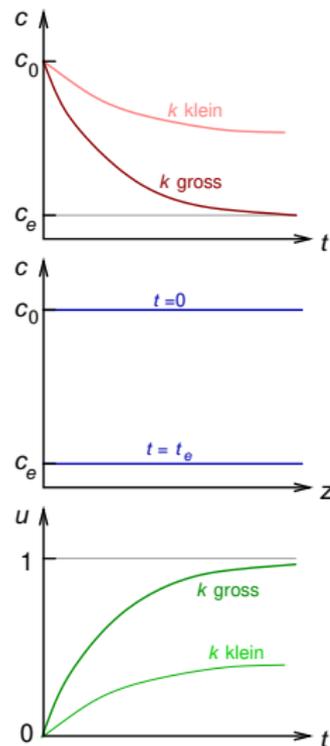
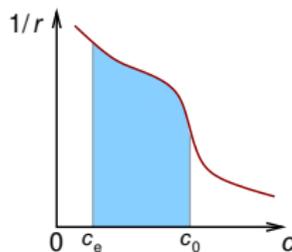
$$\dot{q} = \frac{V_R(c_0 - c_e)}{t}$$

- ▶ folgt für das Reaktorvolumen (ν : 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 ($\frac{dc}{dt} = 0$); Rkt. 1. Ordnung ($r = -kc$)
- ▶ Massenbilanz allgemein

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

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

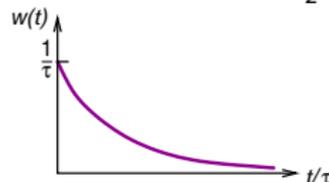
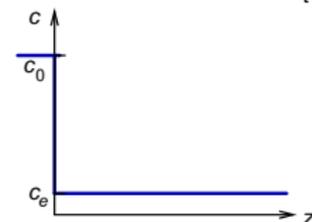
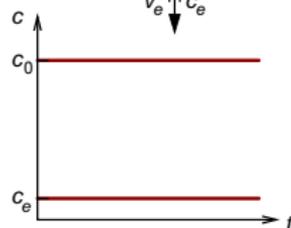
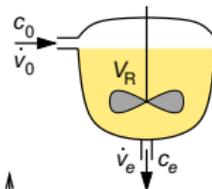
$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{\dot{v}}{V_R} (c_0 - c_e)$$

- ▶ 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

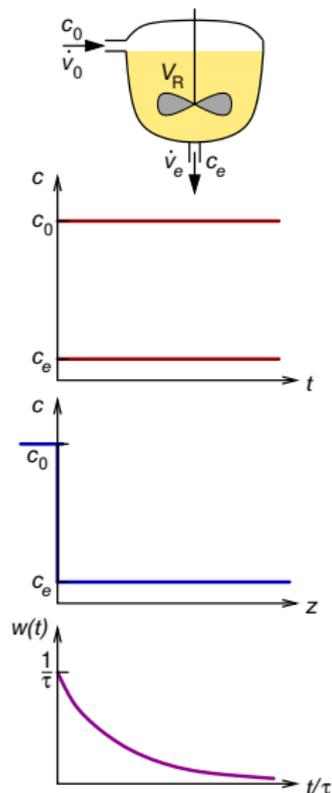
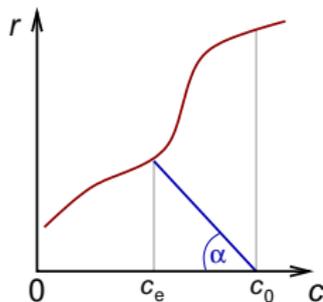
- ▶ Produktionsleitung:

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

- ▶ 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 III: Strömungsrohr

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

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

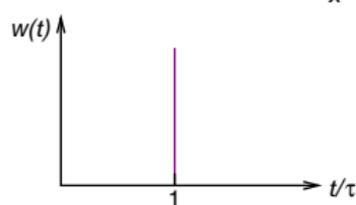
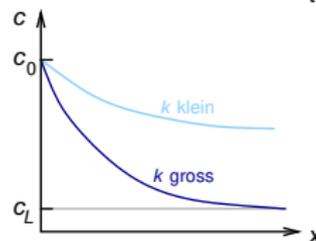
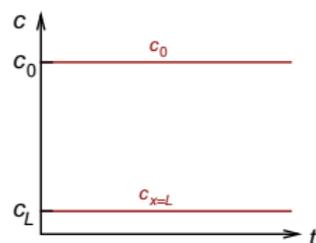
- ▶ Integration mit Randbedingungen

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

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

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

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

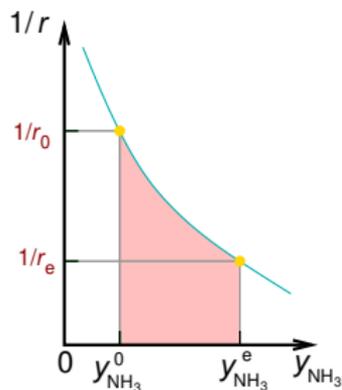
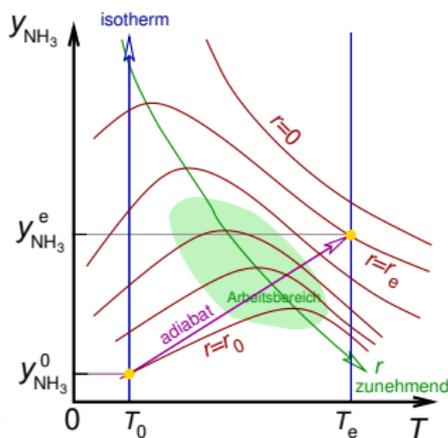
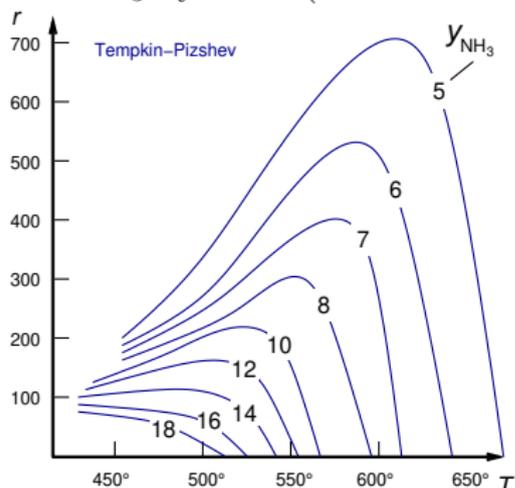


Ideale Reaktoren III: Strömungsrohr

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

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

- z.B. Berechnung des Reaktorvolumens/der Katalysatormasse bei der 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:

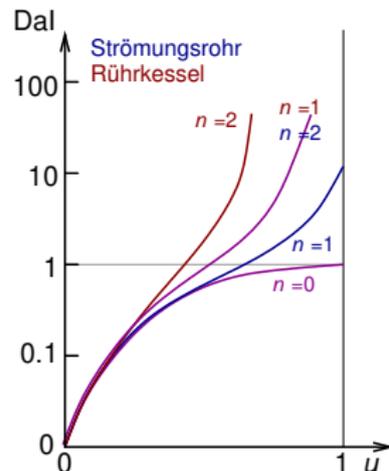
$$DaI = \frac{\dot{n}(\text{Reaktion})}{\dot{n}(\text{Konvektion})}$$

- ▶ 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)

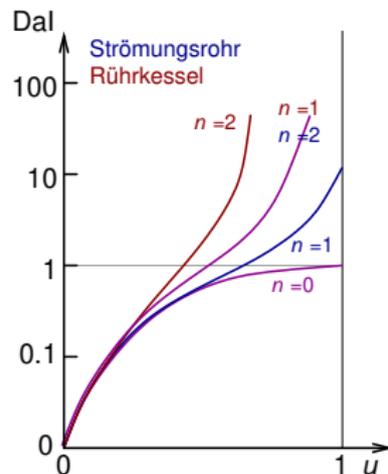
- ▶ allgemeine Definition (n : Reaktionsordnung)

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

- ▶ für ideale Reaktoren:

Kinetik	Strömungs- rohr	Rührkessel (kont.)
n	r	
0	k	$u = DaI$
1	kc	$u = \frac{DaI}{1+DaI}$
2	kc^2	$u = 1 - \frac{-1 \pm \sqrt{1+4DaI}}{2DaI}$

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



Auswahl klassischer Reaktoren (nach Aggregatzuständen)

▶ Gas-Reaktionen mit Feststoff-Katalysatoren

- Einzelrohr-Reaktor (H_2 : Sekundär-Reformer) **Thyssenkrupp-Uhde**
- Horden-Reaktor (Festbett) [NH_3 (aktuell), H_2SO_4]
- Rohrbündel-Reaktor [H_2 : Primär-Reformer; NH_3 (historisch), CH_3OH]
- Wirbelbett-Reaktor (Fluidized bed reactor) **FBR**
- Strömungsrohr mit Katalysatornetzen (NH_3 -Oxidation)

▶ Gas-Feststoff-Reaktionen

- Schachtofen (Kalk, Metallurgie (Hochofen), Kohlevergasung (LURGI) **Wikipedia**)
- Drehrohrofen (Zement, Soda)
- Wirbelbett-Reaktor [Pyrit-Röstung, Kohlevergasung (nach WINKLER)]
- Feststoff-Strahlreaktor [Kohlevergasung (KOPPERS-TOTZECK)]
- Brenner (SO_2 für H_2SO_4)

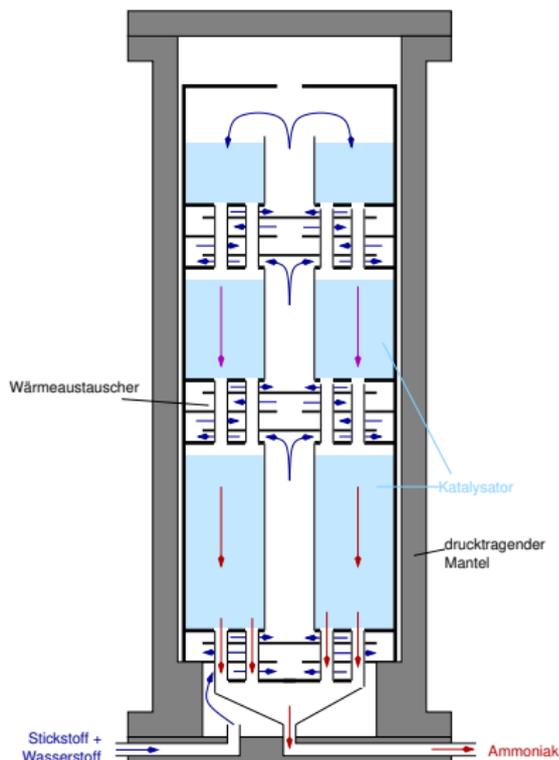
▶ homogene Gas- bzw. Flüssigkeits-Reaktionen

- Rührkessel **batch/cstr**
- Einzelrohr-Reaktor (Druckreaktor für PE)
- Brenner (Acetylen aus Erdgas/Naphta)

▶ Gas-Flüssigkeits-Reaktionen (mit/ohne Katalysatoren)

- begaster Rührkessel (**Essigsäure**)
- Rohrreaktor
- Gegenstrom/Gleichstrom-Füllkörperkolonne
- Blasensäule, Strahlwäscher, Fallfilmreaktor etc.

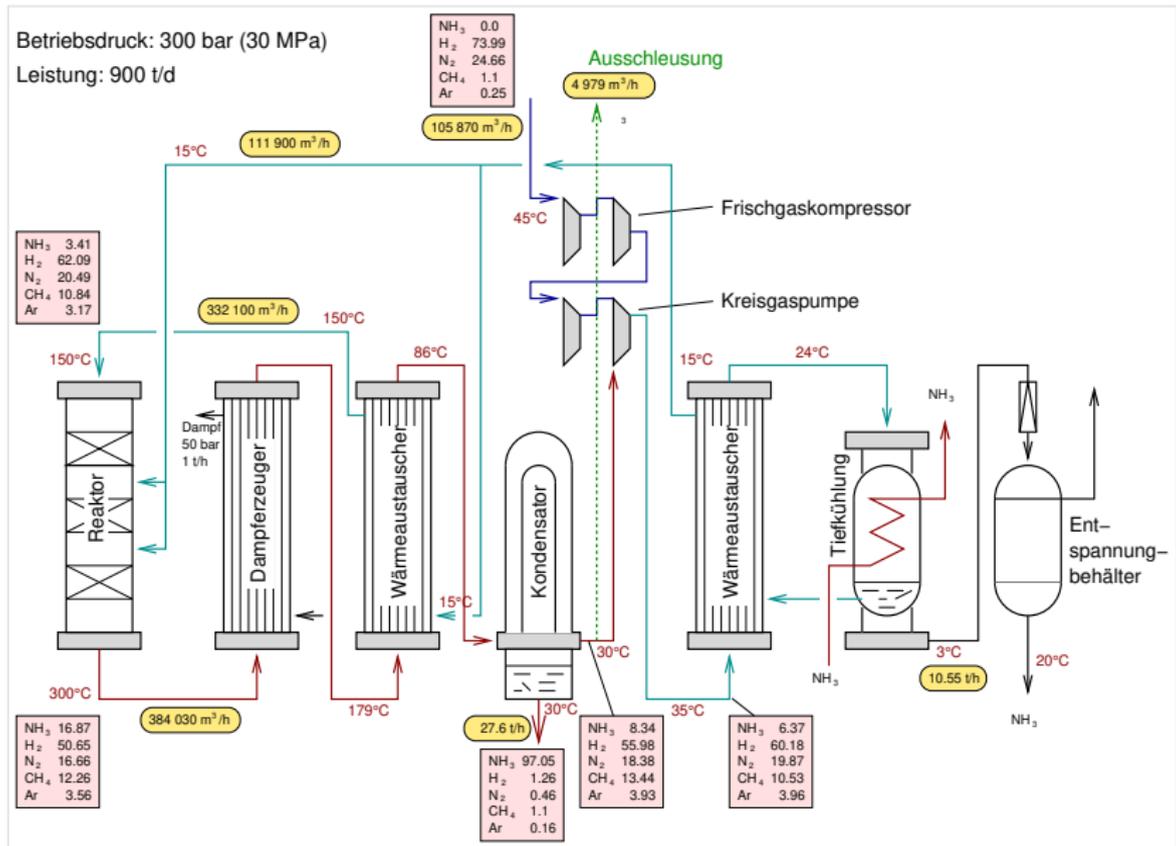
- ① Einleitung, Historisches
- ② Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)
- ③ Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator
 - Thermodynamik
 - Kinetik
 - Katalysator
- ④ Grundbegriffe der Reaktionstechnik
- ⑤ **Reaktoren für die Ammoniak-Synthese**
- ⑥ Gesamtanlagen (Beispiele)
- ⑦ Verwendung, Produktionszahlen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



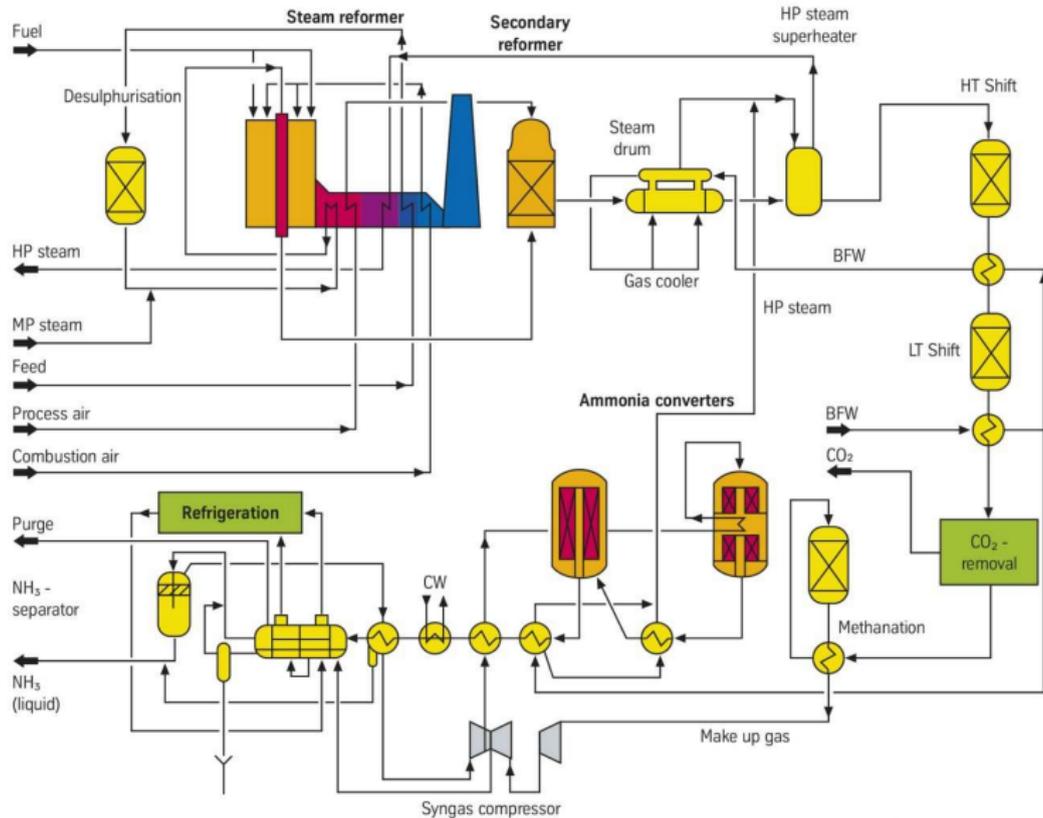
- ▶ meist Vollraumreaktoren
- ▶ Hordenreaktoren mit mehreren Katalysatorhorden (meist 3)
- ▶ bei 500 t/d \mapsto 28 t Katalysator, von Stufe zu Stufe drastisch mehr
- ▶ wirtschaftlich: 500 bis 3300 t/d
- ▶ 100 - 300 cm \varnothing des Kat.-Einsatzes
- ▶ Länge: 20-30 m
- ▶ 30 cm Durchmesser des Zentralrohrs
- ▶ Cr/Mo Stahl innen, aussen Stahlwickelrohr
- ▶ aktuelle Reaktoren:
 - Ullmann-Artikel¹
 - TKIS-Broschüre²

- 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	① $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{NCOONH}_4$ ② $\text{H}_2\text{NCOONH}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
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 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 II: Herstellung von Zwischen- u. Endprodukten

Produkt	Reaktion/Verfahren/Verwendung
Salpetersäure	① $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ ② $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ ③ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
Blausäure	$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2$
Hydrazin	① $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ ② $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
Ammoniumnitrit	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_2$
Hydroxylamin	① $\text{NO}_2^- + 2\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{OH}^-$ ② $\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONHSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$ ③ $\text{HONHSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{HSO}_4^-$
Alkylamine	Umsetzung von Fettsäuren mit NH_3 zu Nitrilen, anschließende Hydrierung (Verwendung z.B. als Flotationsmittel)
Methylamine	Umsetzung von Methanol bzw. Dimethylether mit NH_3
Amidoschwefelsäure	① $2\text{SO}_3 + 3\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ ② $\text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Acrylnitril	Ammonoxidation von Propen

Produkt	Reaktion/Verfahren/Verwendung
NH_3	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
- ▶ [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), ...