

2. Technische Gase

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

Vorlesung: Technische Anorganische Chemie



SS 2018, Caroline Röhr

Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Einleitung



Fritz Haber¹
(1868-1934)
Nobelpreis Chemie 1918



Carl Bosch²
(1874-1940)
Nobelpreis Chemie 1931

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

Historisches

- ▶ **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

Historisches

- ▶ **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
 - ▶ 1913: erste technische Synthese ↓
 - ▶ Nobelpreis Chemie 1931

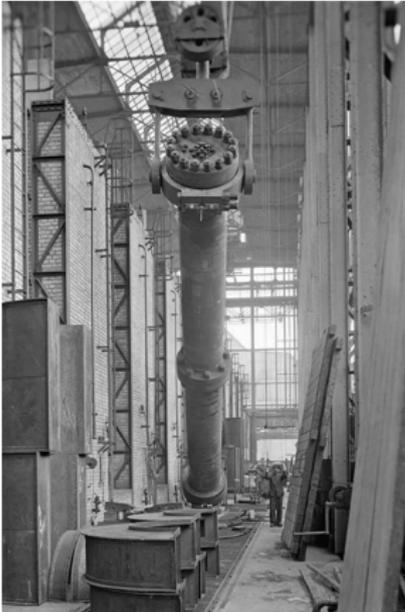
Historisches

- ▶ **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
 - ▶ 1913: erste technische Synthese ↓
 - ▶ Nobelpreis Chemie 1931
- ▶ **Alwin Mittasch** (1869-1953)
 - ▶ Katalysator-Entwicklung

Historisches

- ▶ **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
 - ▶ 1913: erste technische Synthese ↓
 - ▶ Nobelpreis Chemie 1931
- ▶ **Alwin Mittasch** (1869-1953)
 - ▶ Katalysator-Entwicklung
- ▶ ...
- ▶ **Gerhard Ertl** (Nobelpreis 2007)
 - ▶ Untersuchungen der Kinetik mit Oberflächen-Methoden

Einleitung



Reaktorinstallation in Oppau, 1913¹

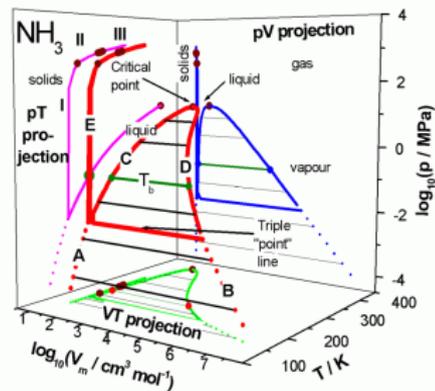


Moderner Casale-Converter²

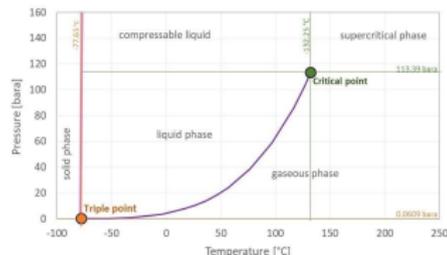
¹ BASF, Wikimedia Commons; ² <https://www.casale.ch/>

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)

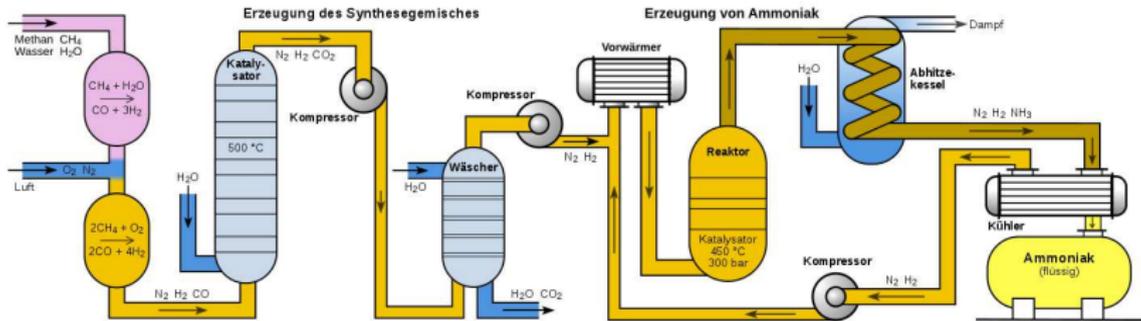


pVT-Diagramm von NH_3^2



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

Ammoniak-Herstellung (einfaches Schema)



Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

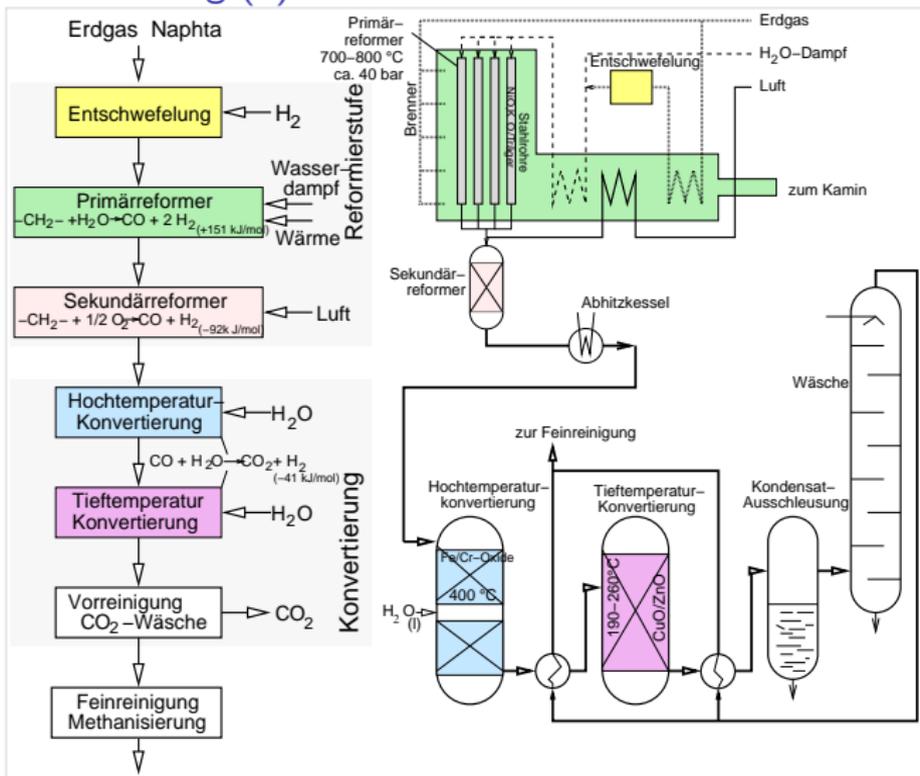
Literatur

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. + $H_2O \implies$ **Steam-Reforming** (Primärreformer)
 - ▶ $-CH_2- + H_2O \xrightarrow[Ni\text{-Katalysator}]{700^\circ C, 40\text{ bar}} \underbrace{2H_2 + CO}_{\text{Synthesegas}}; +150\text{ kJ/mol (endo)}$
 - ▶ Rohre (\varnothing 20 cm) mit reduziertem NiO-Katalysator (Ni aktiv)
 - ▶ Vorheizen der Gase mit Brenner
4. + Luft (+ O_2^1) \implies **Partial-Oxidation (POX)** (Sekundärreformer)
 - ▶ $-CH_2- + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[30\text{-}40\text{ bar}]{1200\text{-}1500^\circ C} H_2 + CO; -92\text{ kJ/mol (exotherm)}$
 - ▶ 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 wenn Einstellen des passenden N₂/H₂-Verhältnisses

Synthesegas-Gewinnung (2)



Steam-Reforming zur Wasserstoffgewinnung aus Naphta

Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Thermodynamik

- ▶ 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)

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

- ▶ **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

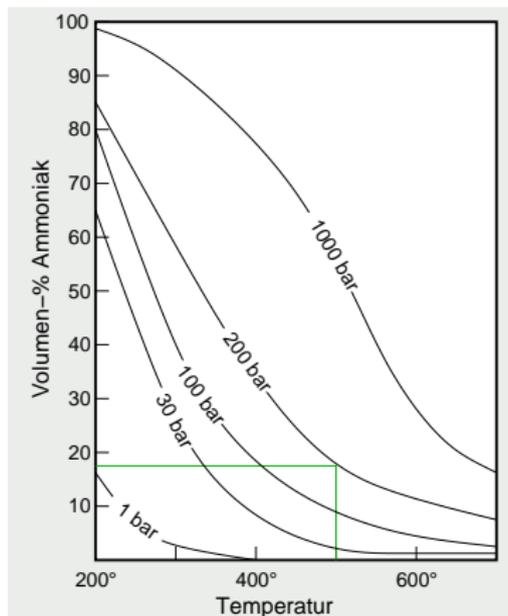
- ▶ **P-Abhängigkeit** (T =const.)

- ▶ 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:

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

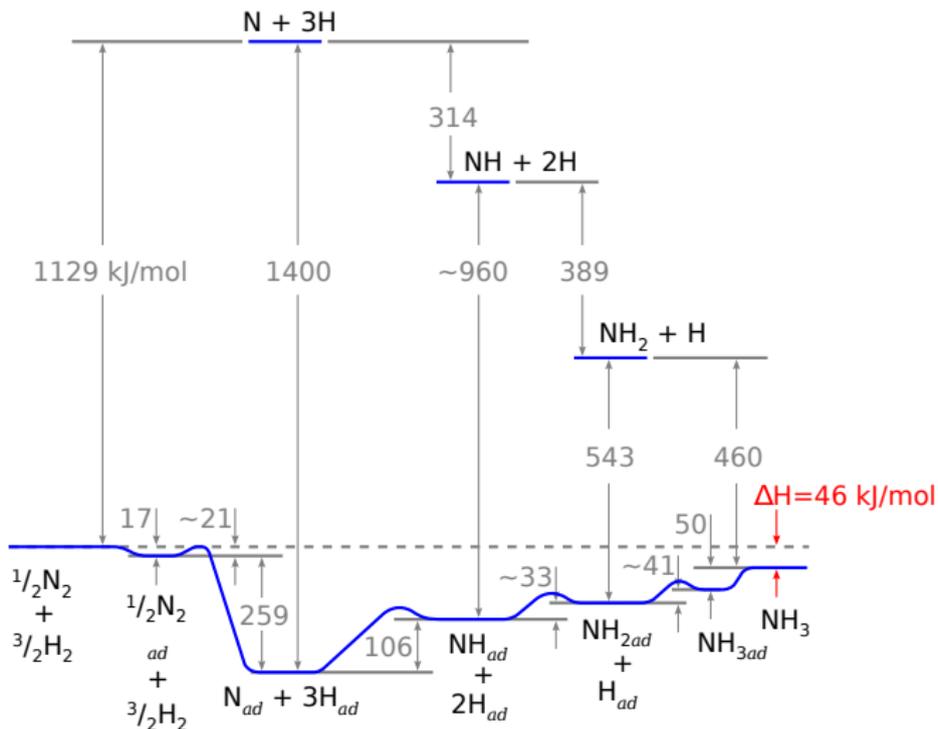
- ▶ je kleiner a , umso näher ist y_{NH_3} an 1
- ▶ a klein, wenn P groß + K_p groß (wenn T klein)

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



Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

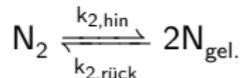
Kinetik: Tempkin-Pizhev-Gleichung

Reaktionsschritte (vereinfacht)

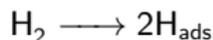
- ① Adsorption von molekularem N_2



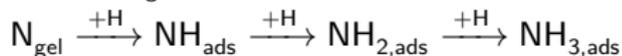
- ② Dissoziation des chemisorbierten N_2 (geschwindigkeitsbestimmend)



- 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



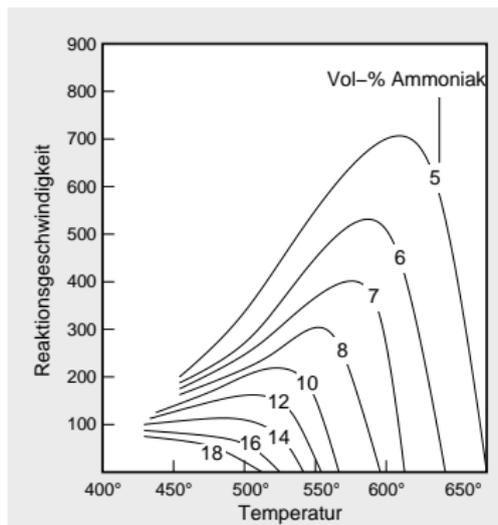
Kinetik: Tempkin-Pizhev-Gleichung

Gesamtgleichung der Kinetik (nach länglicher Ableitung)

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

- ▶ 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**: $= 1 - \frac{1}{K_{p_{\text{NH}_3}}^2} p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{H}_2}^{-3} p_{\text{N}_2}^{-1}$
 - ▶ 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 durchläuft ein Maximum, dessen Höhe mit zunehmender NH_3 -Konzentration abnimmt

Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

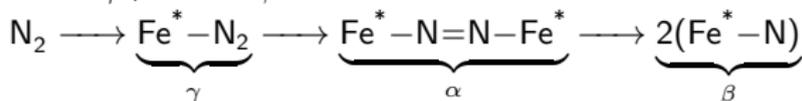
Katalysator: Standard-Fe-Katalysator

- ▶ 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), 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)



Katalysator: Untersuchung der Wirkungsweise

- ▶ 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

- ▶ 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
(Kellogg Advanced Ammonia Process, KAAP)
- ▶ aktueller Stand: s. Literatur in *Chiu* **5**, 294 (2017).

Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Reaktionsführungen

diskontinuierlich (Satzbetrieb)

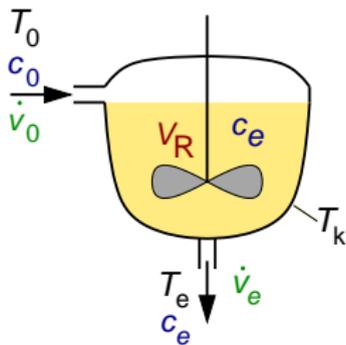
- ▶ ermöglicht lange Reaktionszeiten
- ▶ leichtere Reinigung
- ▶ geringere Investition
- ▶ flexible Einsatzbereiche
- ▶ leichtere Änderungen der Bedingungen während des Betriebs

kontinuierlich (Fließbetrieb)

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

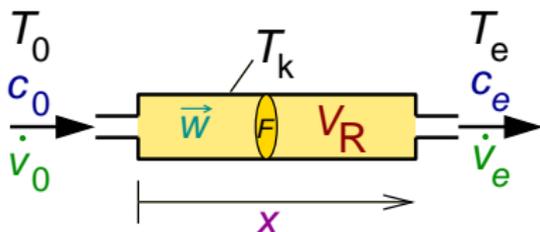
Reaktortypen, ideal

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: Profenströmung: $w = \text{const.}$
- ▶ Mengenströmdichte: $\dot{m} = Fw\rho$
- ▶ Betriebsarten:
 - ▶ nur kontinuierlich: $c_e = f(\dot{v})$

Reaktortypen: Vorteile

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 Wärmezu- und -abfuhr
- ▶ günstig für Druckreaktionen (Materialbeanspruchung wg. kleinem Durchmesser)
- ▶ Produkte/Edukte an verschiedenen Stellen zugebbar/abnehmbar

Reaktortypen: Nachteile

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

Reaktortypen: Anwendungsbereiche

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

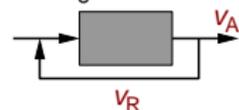
Reaktorschaltungen

- ▶ **Reaktoren mit Rückführung**
 - ▶ wichtiger Parameter: Rücklaufverhältnis

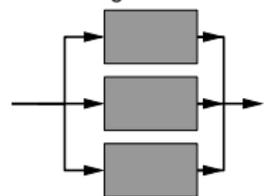
$$R = \frac{v_R}{v_A}$$
- ▶ **Parallelschaltung von ...**
 - ▶ ... Rohrreaktoren \mapsto Rohrbündel-Reaktoren¹
- ▶ **Serienschaltungen von ...**
 - ▶ ... Rührkesseln \mapsto Rührkesselkaskade
 - ▶ ... Strömungsrohren \mapsto Hordenreaktor²

reale Reaktoren: immer zwischen den Idealtypen
Rührkessel und Strömungsrohr

mit Rückführung



Parallelschaltung



Serienschaltung



¹: erste Ammoniak-Reaktoren; ²: aktuelle Ammoniak-Reaktoren

Auslegung/Berechnung von 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

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

- für homogene Reaktoren (3D):

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

- 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
Skala/Vektor-Feldern

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{\delta x} \\ \frac{\delta}{\delta y} \\ \frac{\delta}{\delta z} \end{pmatrix}$$

$$\text{grad} S = \vec{\nabla} S = \begin{pmatrix} \frac{\delta S}{\delta x} \\ \frac{\delta S}{\delta y} \\ \frac{\delta S}{\delta z} \end{pmatrix}$$

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

Konvektion + Diffusion: Verweilzeitverhalten

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
 - ▶ ...

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 Strömungsröhr (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 $t = 0$

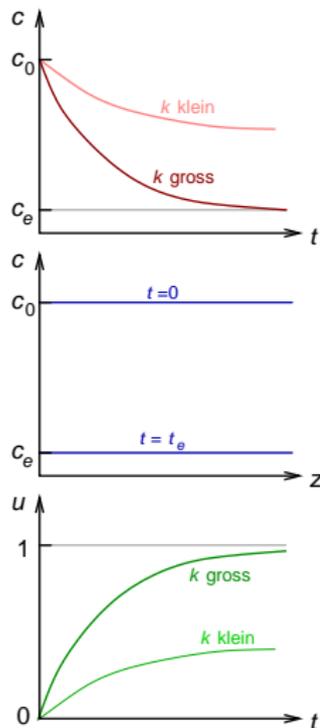
$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt}$$

- ▶ 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:

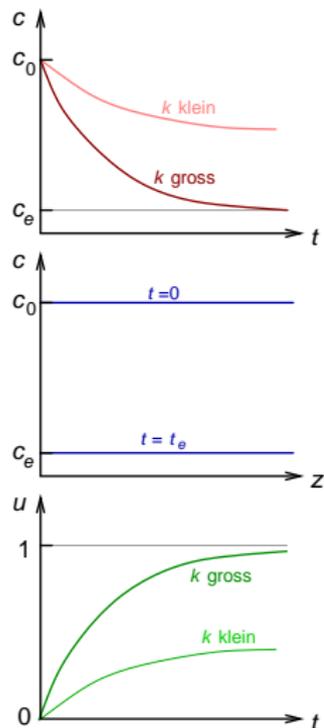
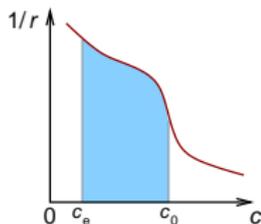
$$\dot{q} = \frac{V_R(c_0 - c_e)}{t}$$

- ▶ Reaktorvolumen (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 ($\frac{dc}{dt} = 0$)
- ▶ Massenbilanz allgemein

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

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

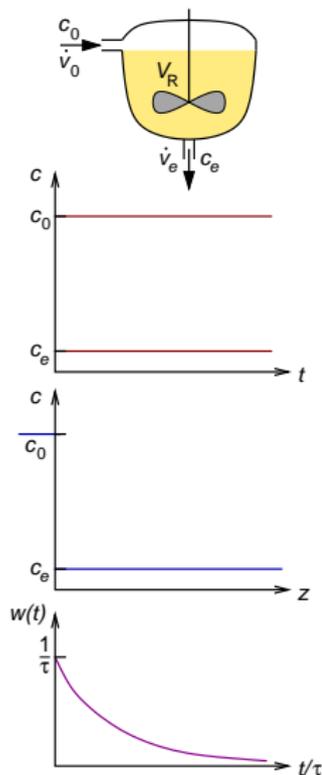
$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{\dot{v}}{V_R} (c_0 - c_e)$$

- ▶ 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 ($r = -kc$)

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



Ideale Reaktoren II: kontinuierlicher Rührkessel

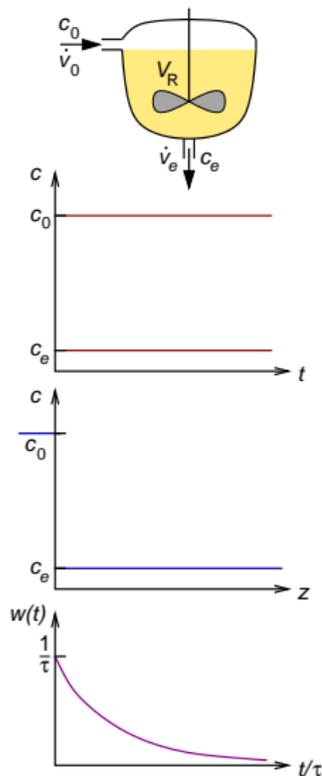
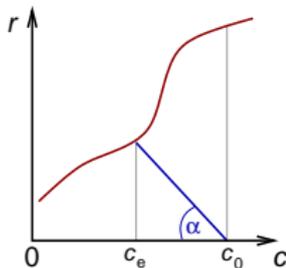
- Produktionsleistung:

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

- 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: $\tan \alpha = \frac{1}{\tau} = \frac{\dot{v}}{V_R}$



Idealer Reaktoren II: Strömungsrohr

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

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

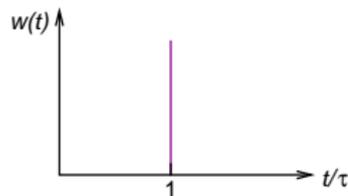
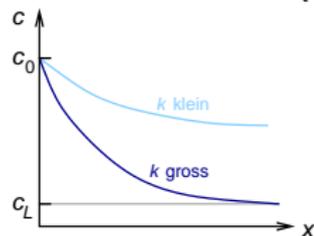
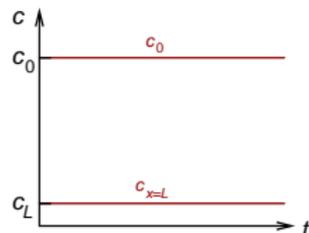
- ▶ Integration mit Randbedingungen

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

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:

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

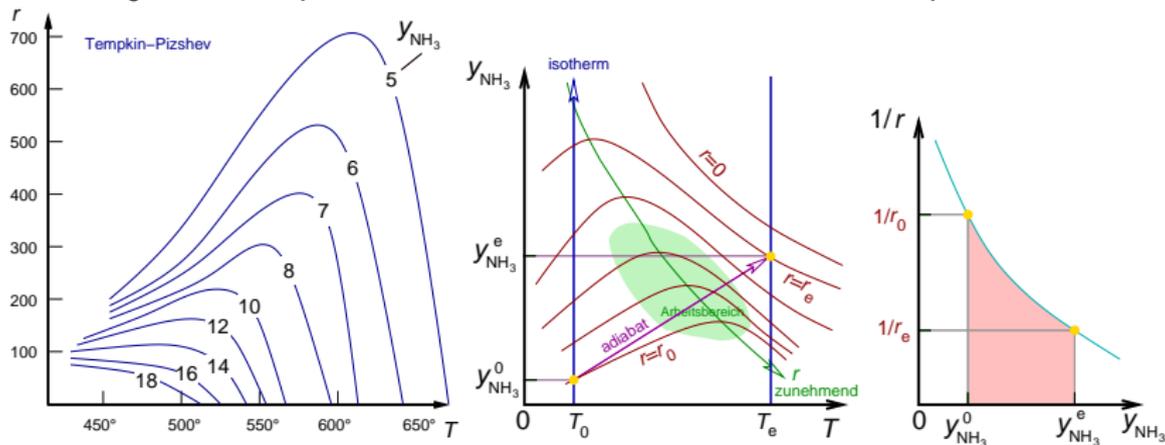


Idealer Reaktoren II: Strömungsrohr

- 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 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:

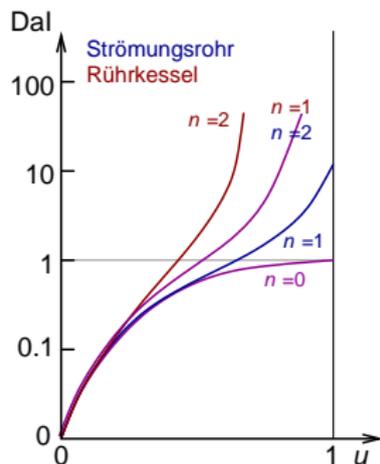
$$DaI = \frac{\dot{n}(\text{Reaktion})}{\dot{n}(\text{Konvektion})}$$

- ▶ 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)

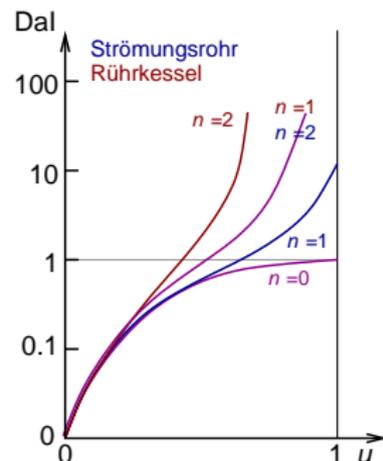
- ▶ allgemeine Definition (n : Reaktionsordnung)

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

- ▶ 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 $k(T)$, τ oder c_0 beeinflusst werden



Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

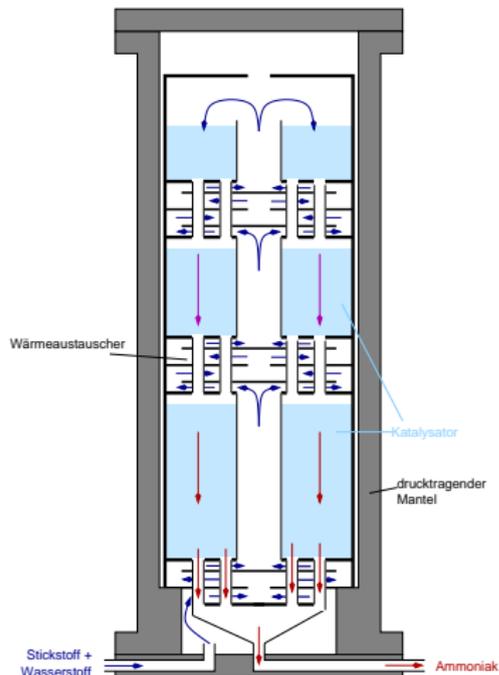
Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Reaktoren



- ▶ 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 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
 - ▶ Uhde-Broschüre²

Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

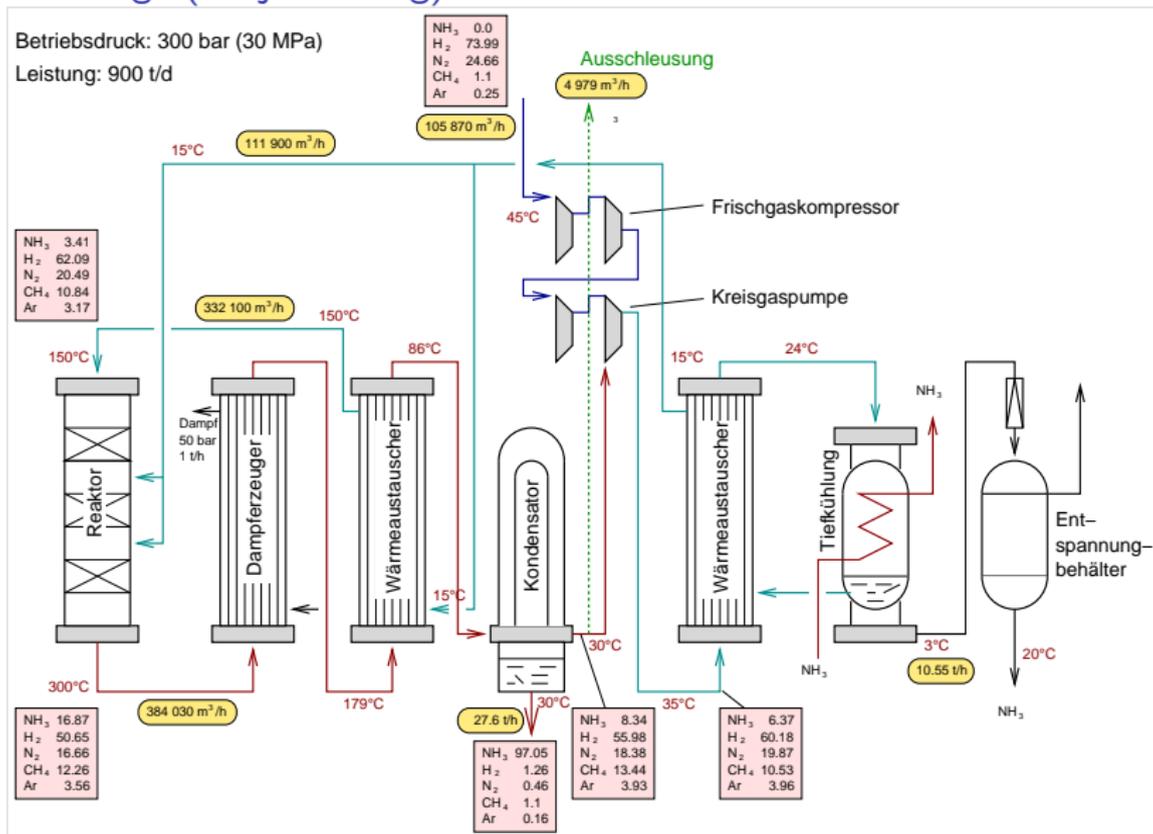
Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

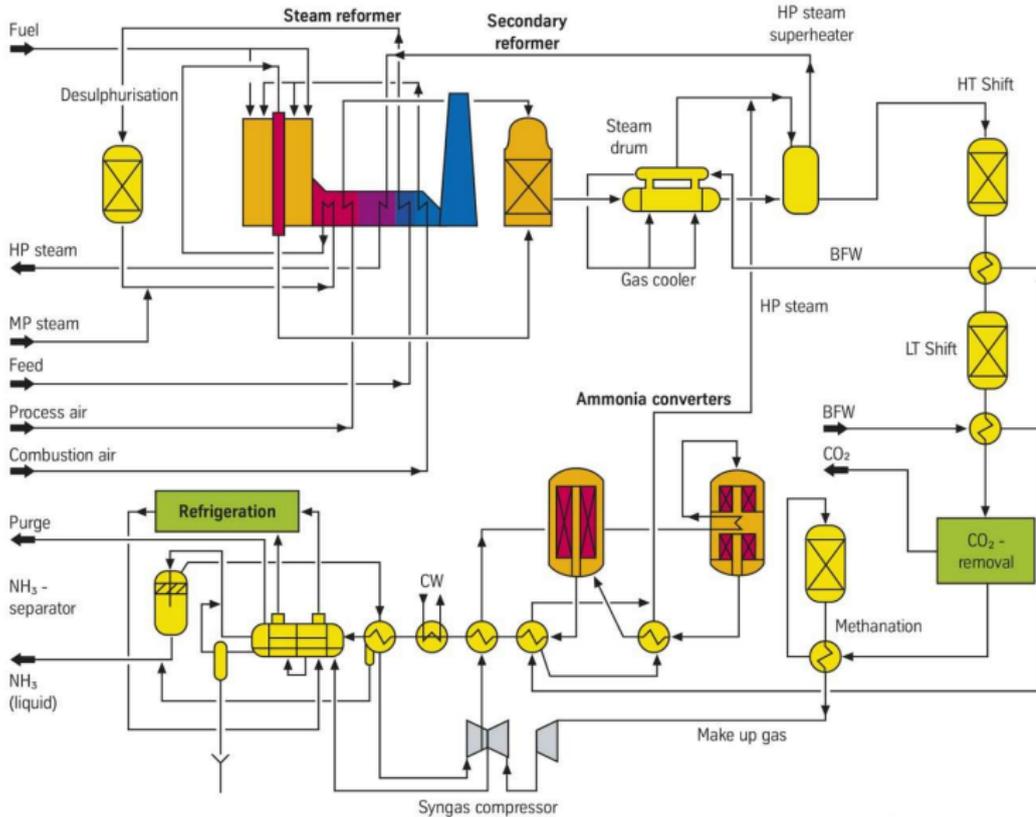
Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Gesamtanlage (Projektierung)



Gesamtanlage (Fa. Uhde)



Einleitung

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

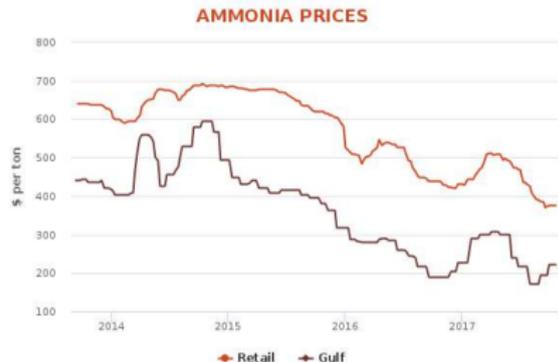
Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

Verwendung von Ammoniak I: Herstellung von Düngemitteln

- ▶ **Jahresproduktionen (2016):**
 - ▶ Welt: 146 000 000 t
 - ▶ D: 2 502 000 t
- ▶ davon ca. 80 % für Düngemittel
- ▶ Preis: 300 US-Dollar/t (fallend) ↪



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 (Verwendung z.B. 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

Synthesegas-Gewinnung (nur Prinzip)

Physikalisch-chemische Grundlagen, Katalysator

Thermodynamik

Kinetik

Katalysator

Grundbegriffe der Reaktionstechnik

Reaktoren für die Ammoniak-Synthese

Gesamtanlagen (Beispiele)

Verwendung, Produktionszahlen

Literatur

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