

# Dynamik der Ammoniaksynthese

Peter Bützer

**„Die intellektuelle Verantwortlichkeit besteht darin, eine Sache so klar und deutlich hinzustellen, dass man dem Betreffenden, wenn er etwas Falsches oder Unklares oder Zweideutiges sagt, nachweisen kann.“**  
*Karl R. Popper, (1902-1994) britischer Erkenntnisphilosoph<sup>1</sup>*

Wer das chemische Gleichgewicht statisch betrachtet, der müsste auch die Fieberkurve eines Kranken statisch beurteilen.

## Inhalt

1	Bedeutung der Stickstoffverbindungen.....	2
2	Der Luftstickstoff als Rohstoff.....	4
3	Ammoniaksynthese als Gleichgewichtsreaktion.....	7
4	Das Molekül Ammoniak.....	8
5	Simulation (Typ 3)- Systemdynamik.....	8
5.1	Modellannahmen.....	8
5.2	Der Batch-Prozess.....	9
5.2.1	Simulationsdiagramm.....	9
5.2.2	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	9
5.2.3	Zeitdiagramm.....	10
5.2.4	Interpretation.....	10
5.3	Erweiterung zum kontinuierlichen Prozess.....	11
5.3.1	Simulationsdiagramm.....	11
5.3.2	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	11
5.3.3	Zeitdiagramm.....	12
5.3.4	Interpretation.....	12
5.4	Der Einfluss des Druckes.....	13
5.4.1	Simulationsdiagramm.....	13
5.4.2	Zeitdiagramm.....	14
5.4.3	Folgerung:.....	14
6	Temperatureinfluss.....	14
6.1	Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtslage.....	14
6.2	Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	15
6.3	Simulationsdiagramm.....	15
6.4	Zeitdiagramm.....	15
6.5	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	16
6.6	Folgerung:.....	17
7	Literatur.....	18

## Ziel

Das Ziel dieser Arbeit ist es zu zeigen, dass bei der Ammoniak-Synthese die **Reaktionsgeschwindigkeit** der Gleichgewichtseinstellung für die Produktion eine grössere Bedeutung hat als die Gleichgewichtslage – sonst gäbe man sich nicht mit 17% Ausbeute zufrieden.

# 1 Bedeutung der Stickstoffverbindungen

Ausser Phosphor und Kalium benötigen die Pflanzen besonders Stickstoff zum Wachstum. Seit Jahrhunderten haben die Menschen die Natur beobachtet und versucht durch verschiedenste Methoden, dem Boden die notwendige Nahrung abzugewinnen und die aufgebrauchten Stoffe zu ersetzen. Natürliche Dünger, Dreifelderwirtschaft, Bewässerung, Schädlingsbekämpfung von Hand und vieles mehr wurde auf "biologischer" Basis versucht - man hatte auch keine Alternative. Aber immer wieder zeigte sich die Abhängigkeit von Natur, Wetter und der Bodenfruchtbarkeit durch grosse Hungersnöte. Der rein biologische Anbau von Pflanzen hat während Jahrhunderten, auch bei kleinen Bevölkerungszahlen, seine grossen Schwächen grausam gezeigt.

1816 herrschte in der Schweiz die letzte *landesweite Hungersnot*. Regenfälle von ungeahntem Ausmass liessen das Getreide verfaulen, eine schwere Missernte war die Folge. Vom russischen Zaren Alexander I. Pawlowitsch (1777-1825) erhielt die Schweiz zur Linderung der schlimmsten Not eine Hilfe in Form von 100'000 Silberrubeln.

Bei einer Weizenernte von 5 t/ha werden dem Boden entzogen:

150 kg Stickstoff, 21 kg Phosphor, 100 kg Kalium, 21 kg Calcium.

Diese Stoffe müssen dem Boden wieder zugeführt werden, wenn eine dauernde Fruchtbarkeit des Bodens erhalten bleiben soll. Das geschieht natürlich mit luftstickstoffbindenden Pflanzen Knöllchenbakterien z.B. bei Leguminosen, Klee, Bohnen, Lupinen, gewisse Algen, Pilze und Hefen. Sie sind in der Lage pro Hektare 100 bis 300 kg Stickstoff zu binden, was aber für eine intensive Landwirtschaft trotzdem oft ungenügend ist<sup>2</sup>. Zusätzlich können Mist und Jauche, aber auch Stickstoffverbindungen eingetragen werden. Ammoniak war sehr kostbar, wie Weber in seinem „Leitfaden für den Unterricht in der landwirtschaftlichen Chemie“ schreibt<sup>3</sup>: „Das Ammoniak nimmt man leicht in Schaf- und Pferdeställen wahr, ebenso in Düngerstätten. Es bildet sich nämlich durch die Verwesung und Fäulnis im Dünger, namentlich in der Jauche. Es ist einer der wichtigsten und wirksamsten Bestandteile des Düngers. Seinem Verluste ist daher nach Kräften vorzubeugen.“

Allein in Deutschland hatte sich die Einwohnerzahl zwischen 1780 und 1870 von 21 auf 43 Millionen verdoppelt. Eine intensive landwirtschaftliche Produktionsweise war unabdingbar, jedoch von wirksamen Düngemitteln abhängig. Der Chemiker Justus von Liebig (1803-1873) hatte 1840 die theoretische Begründung der Wirkung von Nährstoffen der Pflanzen mit seinem Minimumprinzip gegeben. Er meinte: „Die Nahrungsmittel der Pflanzen sind unorganische Stoffe, Kohlensäure, Wasser, Ammoniak oder Salpetersäure einerseits; Kali, Kalk, Bittererde, Eisen, Phosphorsäure, Schwefelsäure andererseits.“

Die Mehrerträge pro Hektare sind *pro Kilogramm Stickstoff* mit entsprechenden Spurenelementen: 16-20 kg Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Reis..), 90 kg bei

Kartoffeln und etwa 90 kg bei Rügen. [Alleine durch die stickstoffhaltigen Düngemittel erreichte man z.B. 1980/81 eine Mehrerzeugung von 770 Mio. Tonnen Getreidenährwerten]. In Grossbritannien hat sich in den letzten fünfzig Jahren nach dem 2. Weltkrieg die Menge der Phosphate, die mit Düngemitteln auf die Felder gebracht wird, verdreifacht, die des Kaliums verzehnfacht und die des Stickstoffs dreissigfach.

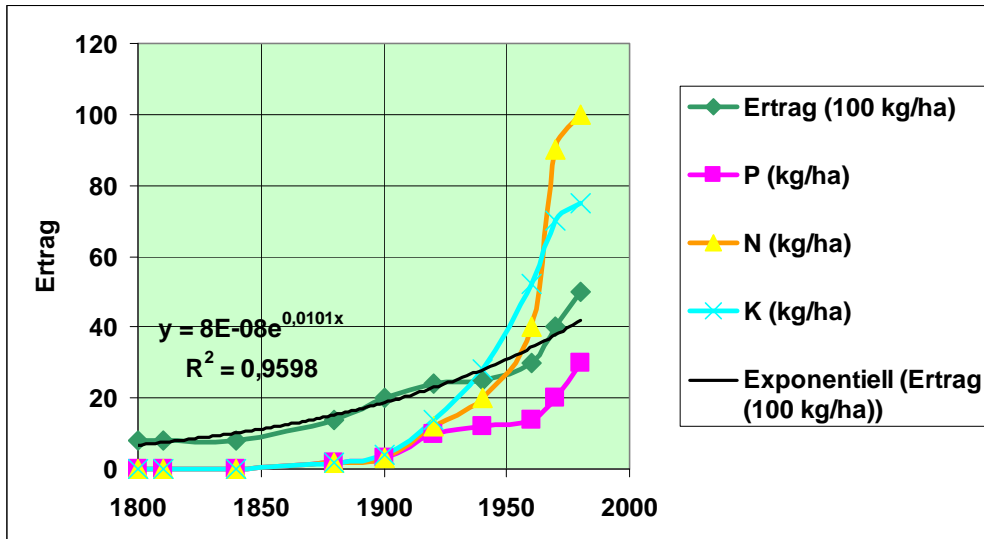


Abbildung 1: Ernteertrag und Düngung (ca. alle 68 Jahre wurde der Ertrag verdoppelt)

Stickstoff ist ein Schlüsselprodukt für die Ernährung der Menschheit. Sir William Crookes (1832-1919) schrieb 1898: „Es ist der Chemiker, der der bedrohten Menschheit zu Hilfe kommen muss. Durch das Laboratorium kann Hungersnot schliesslich in Überfluss verwandelt werden... Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs ist eine der grossen Entdeckungen, die auf die Genialität der Chemiker warten.“ Auch dieser „Segen“ war nicht ohne Schattenseiten, sprich Unfälle<sup>4</sup>.

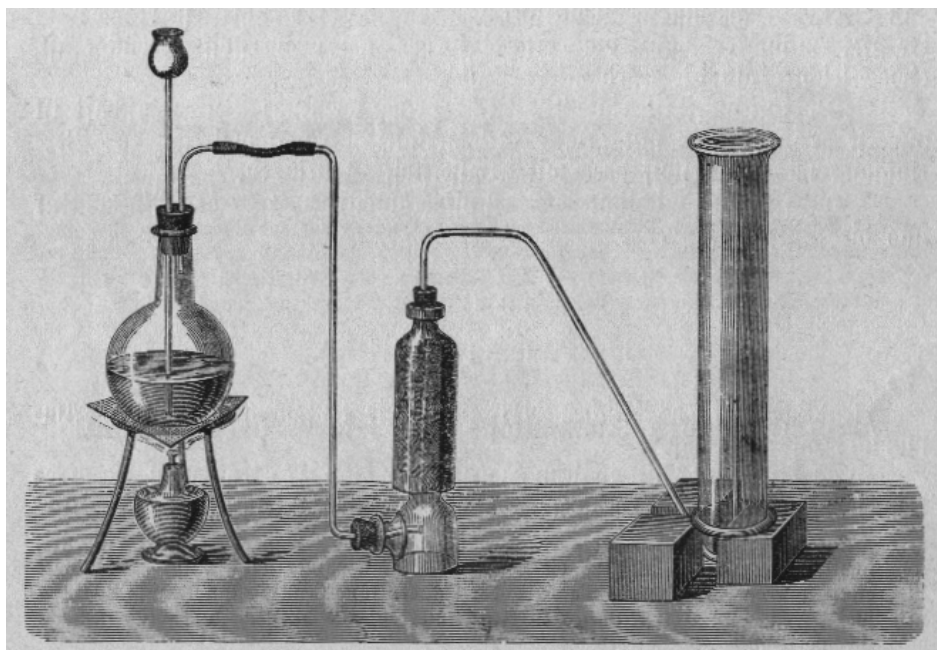


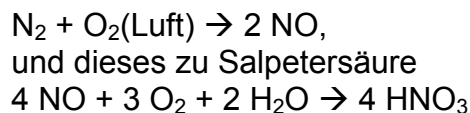
Abbildung 2: Gewinnung von Ammoniak aus Salmiakgeist (1896)<sup>5</sup>

## 2 Der Luftstickstoff als Rohstoff

Stickstoff ist für die belebte Natur ein wichtiges Element – leider auch für die Herstellung von militärisch eingesetzten Sprengstoffen. Mit Massenanteil an der Erdhülle von 0.03 % und einem Gewichtsanteil in der Lufthülle von 75.53% ist Stickstoff als  $N_2$  leicht verfügbar – aber als Dünger nicht nutzbar. Der für die Bildung von Ammoniak ( $NH_3$ ) notwendige Wasserstoff ( $H_2$ ) fehlt in unserer Atmosphäre jedoch vollständig. Da der molekulare Stickstoff jedoch sehr reaktionsträge ist, lässt er sich nur schwer mit anderen Elementen verbinden. Die Bildung von gasförmigem  $NH_3$  aus den Gasen Stickstoff und Wasserstoff hat zudem den Nachteil, dass die Konzentrationen klein und damit die Reaktionsgeschwindigkeit stark begrenzt ist – 1 Mol dieser Gase hat bei Standardbedingungen ein Volumen von 24.6 Litern! (1 Mol flüssiges Wasser nur  $18\text{ cm}^3$ ).

Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) hat 1823 das Phänomen der Katalyse erstmals technisch nutzbar gemacht. In Form eines Feuerzeugs, das keinen Zündfunken braucht, entzündete er den gasförmigen Wasserstoff selbständig, als Sauerstoff der Luft über fein verteiltes, metallisches Platin strömte<sup>6</sup>.

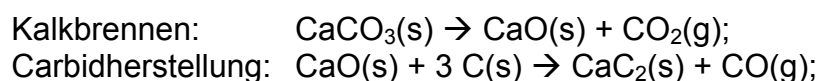
Auf der Grundlage der Arbeiten von Kristian Olaf Bernhard Birkeland (1867-1917) und Samuel (Sam) Eyde (1866-1940) wurde 1903 in Norwegen das sogenannte Birkeland-Eyde-Verfahren entwickelt und 1905 eine Fabrik unter Ausnutzung der billigen elektrischen Energie den Luftstickstoff im Lichtbogen bei etwa  $4000\text{ °C}$  in Stickstoffmonoxid aufgebaut<sup>7</sup>:



weiter verarbeitet werden konnte - ein zu energiereicher Weg<sup>8</sup>. Sie konnte nur an Orten mit billiger elektrischer Energie durchgeführt werden, z.B. in Norwegen (Rjukan) und an den Niagarafällen im Staate New York.

Ammoniak war schon im Altertum bekannt. Im Mittelalter wurde Ammoniak durch Erhitzen der Hörner und Hufe von Ochsen hergestellt und Hirschhorngest genannt. Die chemische Zusammensetzung von Ammoniak wurde von Karl Wilhelm Scheele (1742-1786) 1774, Claude Louis Berthollet (1748-1822) 1785 und Sir Humphry Davy (1778-1829) um 1800 bestimmt.

Seit 1899 war das von Adolph Frank (1834-1916), Nikodem Caro (1871-1935) und Carl Paul Gottfried von Linde (1842-1934) verwendete Verfahren zur Herstellung von Calciumcyanamid ( $CaCN_2$ ), das von Calciumcarbid ( $CaC_2$ ) ausging, bekannt:



welches mit Stickstoff zu Calciumcyanamid reagierte

Oktober 2008

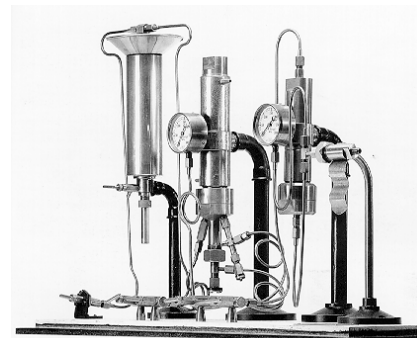
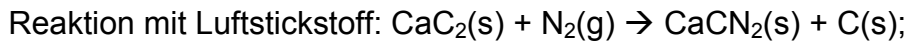
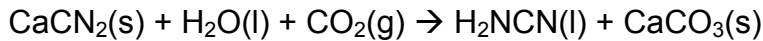


Abbildung 3: Laborapparatur von Fritz Haber

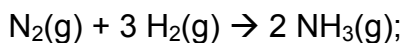


Kalkstickstoff ( $\text{CaCN}_2$ ) ist ein Düngemittel und bildet bei der Umsetzung zu pflanzenverfügbarem Stickstoff Cyanamid ( $\text{H}_2\text{NCN}$ ,  $\text{H}_2\text{N-C}\equiv\text{N}$ ), das eine abtötende Wirkung auf verschiedene Unkräuter, tierische Schädlinge, Weideparasiten sowie Plasmodien von *Plasmodiophora brassicae* zeigt.

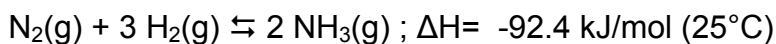


1898 begannen bei der BASF<sup>9</sup> die ersten Arbeiten über den Luft-Stickstoff ( $\text{N}_2$ ). Dabei kam der technischen Ammoniaksynthese, aufbauend auf den Arbeiten des Gleichgewichts von Henry Louis Le Châtelier (1850 -1936), der **Reaktionskinetik** von Jacobus Henricus van 't Hoff (1852 -1911), der Thermodynamik von Walther Hermann Nernst (1864-1941)<sup>10</sup>, durch Fritz Haber (1868-1934), Carl Bosch (1874-1940) und Paul Alwin Mittasch (1869-1953) eine grosse wirtschaftliche und gesellschaftliche Bedeutung zu.

1908 gelang Fritz Haber die technische Synthese im Labor von Wasserstoff und Stickstoff der Luft zu 80 Gramm flüssigem Ammoniak in einer Stunde:



unter einem Druck von 200 Atmosphären und 600 Grad Celsius mit Hilfe eines Osmiumkatalysators. Die Ausbeuten betragen, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, nur um die 6 Volumenprozent. Am 13. Oktober 1908 konnte Haber das Patent "Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen" anmelden.



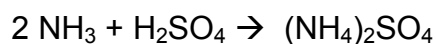
$$\text{Gleichgewichtskonstante: } K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

Zwischen einem gelungenen Laborversuch und der grossindustriellen Nutzung liegen Welten. Die Patente von Haber übernahm 1909 die BASF und beauftragte Carl Bosch (1874-1940), der Neffe des Gründers des Elektrokonzerns Robert Bosch, mit der grosstechnischen Ausarbeitung des Verfahrens. Er sagte seinen Mitarbeitern schon damals vorausschauend<sup>11</sup>: „Es geht um Milliardenwerte“. Es ist unter anderem darum gegangen einen Reaktor aus Eisen zu konstruieren, der bei 600°C noch Drücken von über 100 bar Wasserstoff standhalten konnte - eine risikoreiche Synthese: hohe Temperaturen, hohe Drücke, Wasserstoff ein Gas, das Stahl angreift, Ammoniak ein giftiges und brennbares Gas!<sup>12</sup> Alwin Mittasch lieferte 1910 mit seinem Eisen- Tonerde- Kali- Katalysator eine weitere Voraussetzung für die Grossproduktion (ca. 20'000 Stoffe wurden auf ihre Eignung als **Katalysatoren** dazu überprüft.) – das Gleichgewicht musste sich rasch einstellen. Die Aktivierungsenergie ist mindestens 230 kJ/mol  $\text{NH}_3$ . Eine Temperaturerhöhung bewirkt zwar eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, aber auch eine erhebliche Senkung der Ausbeute. Die mit einer Druckerhöhung erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht ausreichend, weshalb eine technisch brauchbare Reaktion von Stickstoff mit Wasserstoff nur katalytisch zu erreichen ist. Die Aktivierungsenergie wird bei

aktivierten Eisenkatalysatoren von 239 kJ/mol bis auf etwa 83 kJ/mol erniedrigt [Abschätzung mit Arrhenius-Gleichung:  $k = F \cdot e^{(-E_a/(R \cdot T))} = 2e5 \cdot e^{(-100'000/(8.314 \cdot 773))} \approx 0.035$ ]<sup>13</sup>.

Voraussetzung für das ganze Verfahren war zudem die grosstechnische Herstellung und Reinigung von Wasserstoff aus Kohle und/oder Kohlenwasserstoffen (Kohle, Öl, Erdgas).

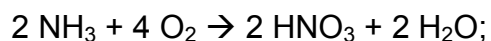
1911 fiel die Entscheidung, und man beschloss den Bau einer Ammoniakfabrik nach dem (erst Jahre später so genannten) Haber-Bosch - Verfahren. Der "Mannheimer Generalanzeiger" berichtete am 2. Dezember 1911: "Die Gesellschaft beabsichtigt, im Banne von Oppau eine Fabrik zur Erzeugung von jährlich etwa 30'000 Tonnen Ammoniumsulfat<sup>14</sup>, Ammoniak + Schwefelsäure;



zu errichten. Mit der Auffüllung des Platzes und mit Bohrungen ist bereits begonnen worden. Bekanntlich hat die Gesellschaft vor kurzem zu dem Terrain, das sie bereits in Oppau besass, ein grösseres Gelände hinzuerworben."

Am 7. September beschloss der Oppauer Gemeinderat in einer dramatischen Nachtsitzung, das benötigte Gelände mit der Auflage zu verkaufen, es ausschliesslich für die Ammoniakfabrik und nicht etwa für Wohnsiedlungen zu benutzen. Am 17. November reichte die BASF das Bau- und Genehmigungsgesuch beim Bezirksamt Frankenthal ein, und bereits am 9. Dezember erteilte der königlich-bayrische Bezirksamtmann Berhammer die behördliche Bewilligung. Am 7. Mai 1912 erfolgte dann der unspektakuläre, aber denkwürdige Spatenstich.

Am 9. September 1913 lief die erste Ammoniumsulfatfabrik der Welt in Oppau bei Ludwigshafen mit einer Tagesproduktion von 30 Tonnen, 7200 Tonnen pro Jahr an. Sie wurden zu 36'000 Tonnen Ammoniumsulfat verarbeitet. Die Ammoniumsulfatsynthese hatten Haber, Bosch und Mittasch gelöst, aber es fehlte noch immer die Umwandlung zu Salpeter ( $\text{NO}_3^-$ ).



Bekannt war nur das mit Platinkatalysatoren arbeitende Verfahren von Friedrich Kuhlmann (1803-1881) aus dem Jahre 1838. Dieses Verfahren wurde von Wilhelm Ostwald (1853-1932) entscheidend verbessert, und er produzierte 1908: 695 t, 1911: 1495 t Ammonsalpeter im Jahr.

Die Ammoniumsulfatsynthese hat nicht nur Nahrung, sondern auch Tod gebracht. Sie ist auch die Grundlage für alle stickstoffhaltigen Explosivstoffe, auch für Waffen. Es gibt Schätzungen, dass die Produkte des Haber-Bosch-Verfahrens bis 2008 in bewaffneten Konflikten indirekt mit über 100 Millionen Tote in Verbindung gebracht werden können<sup>15</sup>.

1919 erhielt Fritz Haber den Nobelpreis<sup>16</sup> für das Jahr 1918: "Für die Synthese von Ammoniak aus dessen Elementen".

### 3 Ammoniaksynthese als Gleichgewichtsreaktion

An dieser Reaktion wird in der Chemie meist das chemische Gleichgewicht und das Prinzip von Henry Louis Le Châtelier (1850-1936) erklärt. Die notwendige **Geschwindigkeit** das Gleichgewicht ohne zu hohe Temperatur zu erzielen, kann nur mit einem **Katalysator** erreicht werden – die Entwicklungen von Paul Alwin Mittasch (1869-1953).

Da moderne Ammoniakanlagen im Jahre 1969 bis zu 1360 Tonnen Ammoniak pro Tag und 2005 bereits mehr als 3000 Tonnen pro Tag in einer Produktionslinie produzieren konnten, ist die Fragestellung nach der Reaktionsgeschwindigkeit, der Dynamik, wichtig (Die Weltproduktion von Ammoniak betrug 2007 etwa 125 Mio. t). Für die Herstellung von Ammoniak werden etwa 3% der weltweit produzierten Energie aufgewendet (2008).

Industrielle Reaktionsbedingungen<sup>17</sup>:

Katalysator:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$   
 Druck: 200 (atm),  
 Temperatur: 450-500°C,  
 Ausbeute: of 10-20% (theoretisch 17.6-36.2%).

Als exotherme Reaktion wird die Gleichgewichtslage durch tiefe, die Reaktionsgeschwindigkeit durch hohe Temperaturen begünstigt.

**Tabelle 1: Ausbeute an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck<sup>18</sup>**

Temperatur °C	% Ammoniak			
	Druck			
	1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	15.3	67.6	80.6	85.4
300	2.18	31.8	52.1	62.8
400	0.44	10.7	25.1	36.3
500	0.129	3.62	10.4	17.6
600	0.049	1.43	4.47	8.25
700	0.0223	0.66	2.14	4.11
800	0.0117	0.35	1.15	2.24
900	0.0069	0.21	0.68	1.34
1000	0.0044	0.13	0.44	0.87

Ein hoher Druck verschiebt das dynamische Gleichgewicht auch auf die Seite des Ammoniaks<sup>19</sup>, aber die Kosten für die Anlage und die Produktion steigen überproportional mit dem Druck. Somit gilt es einen für die Produktion sinnvollen Kompromiss zu finden.

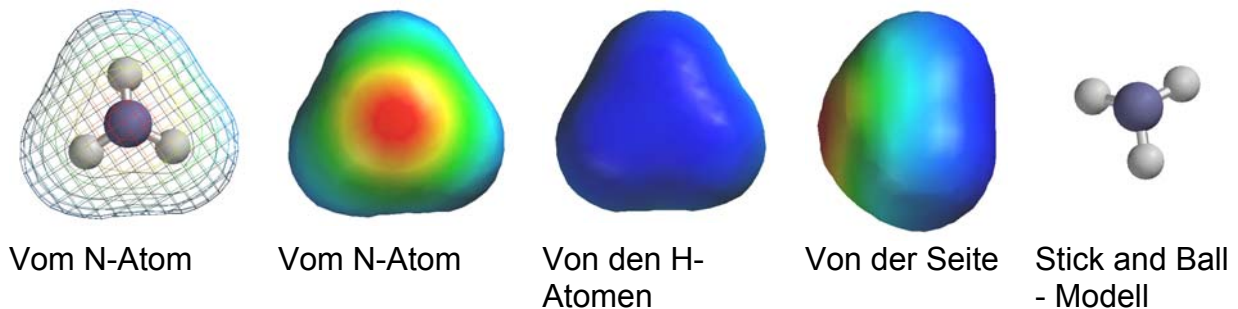
Zu Gunsten der grossen Reaktionsgeschwindigkeit wird eine kleine Ausbeute in Kauf genommen.

Grosse Fortschritte wurden durch eine gesteuerte Temperaturverteilung im Katalysatorbett des Reaktors erreicht<sup>20</sup>.

Massnahmen zur wirtschaftlichen Produktion von Ammoniak:

1. Verwendung von Katalysatoren
2. Abführen der Produkte → das Gleichgewicht liefert nach
3. Zuführen von Edukten → das Gleichgewicht braucht auf
4. Möglichst kleine Temperaturen → Energie, Ökonomie
5. Möglichst kleine Drücke → Investitionen, Betrieb, Energie, Sicherheit

## 4 Das Molekül Ammoniak



Reaktion:

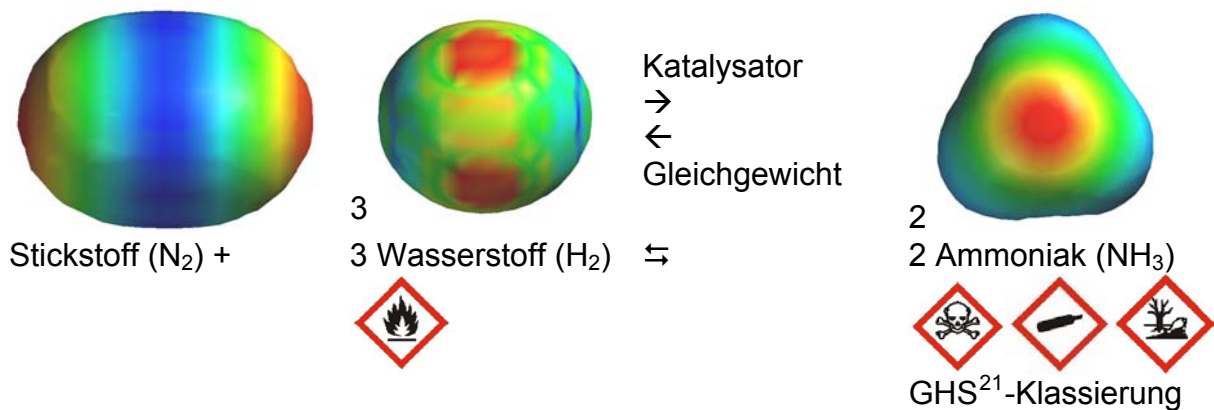


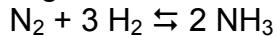
Abbildung 4: Das Molekül Ammoniak in Modellen (rot: hohe e-Dichte, blau: kleine e-Dichte)

## 5 Simulation<sup>22</sup> (Typ 3)<sup>23</sup> - Systemdynamik

### 5.1 Modellannahmen

- Stickstoff reagiert mit Wasserstoff direkt zu Ammoniak, ohne Zwischenprodukt.
- Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion.
- Einfluss der Temperatur und des Drucks auf das Gleichgewicht werden nicht berücksichtigt (Le Châtelier).
- Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Ammoniak-Bildung ist  $k = 0.035$ , Die Gleichgewichtskonstante bei 500°C ist ca.  $K = 0.05$  (aus Tabelle 1).

Gleichungen für die Geschwindigkeiten:



Vorwärtsreaktion:  $v_v = k_v \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$

Rückwärtsreaktion:  $v_r = k_r \cdot [\text{NH}_3]^2$

Bei konstantem Volumen können die Konzentrationen durch die Stoffmenge in Anzahl Molen ersetzt werden.

Aktivierungsenergie ohne Katalysator: 57 kcal/mol = 239 kJ/mol<sup>24</sup>; mit Katalysator 24 kcal/mol = 100 kJ/mol<sup>25</sup>

## 5.2 Der Batch-Prozess

### 5.2.1 Simulationsdiagramm<sup>26</sup>

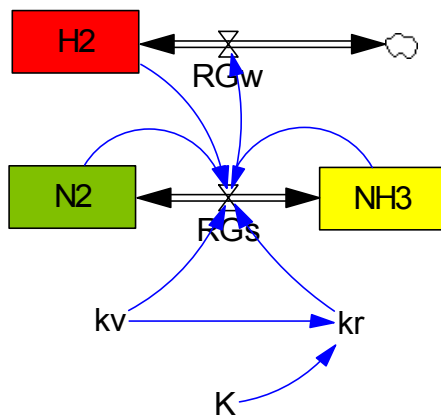


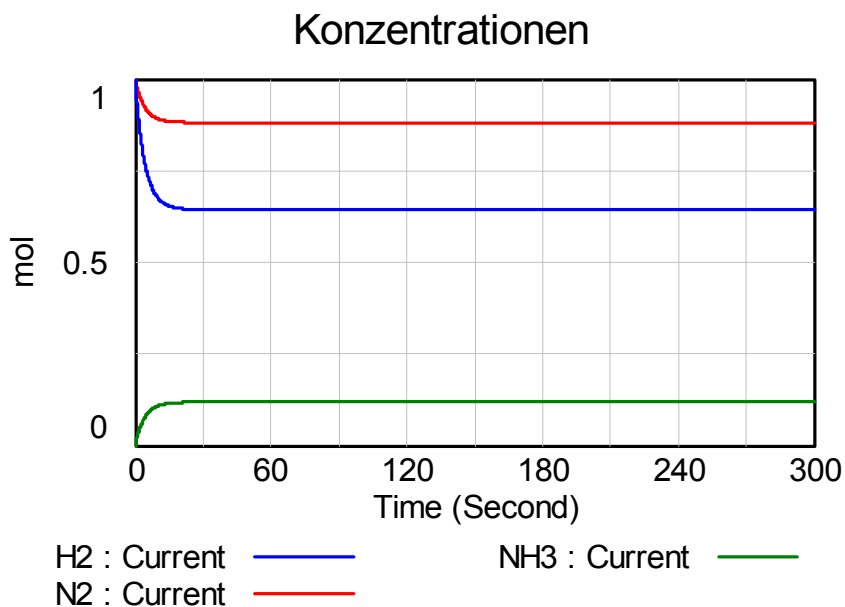
Abbildung 5: Ammoniak-Synthese, Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten: kv: Vorwärtsreaktion, kr: Rückwärtsreaktion, K: Gleichgewichtskonstante

### 5.2.2 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) FINAL TIME = 300  
Units: Second  
The final time for the simulation.
- (02) H2= INTEG (RGv, 1)  
Units: mol [0,?]
- (03) INITIAL TIME = 0  
Units: Second  
The initial time for the simulation.
- (04) K= 0.06  
Units: 1/(mol\*mol) [0.01,10]  
Gleichgewichtskonstante bei 500 °C = 773 K
- (05) kr= kv/K  
Units: 1/(Second\*mol) [0,?]
- (06) kv= 0.031  
Units: 1/(Second\*mol\*mol\*mol) [0,0.1]  
Wert: 0.031: Stoltze Per, Introduction to heterogeneous

- catalysis, <http://www.mkmc.dk/catal/intro/main.html>, 2006-08-03
- (07)  $N_2 = \text{INTEG}(\text{RGs}, 1)$   
Units: mol [0,?]
- (08)  $NH_3 = \text{INTEG}(-\text{RGs}, 0)$   
Units: mol [0,?]
- (09)  $\text{RGs} = -k_v \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot N_2 + k_r \cdot NH_3 \cdot NH_3$   
Units: mol/Second [0,?]
- (10)  $\text{RGw} = \text{RGs}^3$   
Units: mol/Second [0,?]
- (11)  $\text{SAVEPER} = \text{TIME STEP}$   
Units: Second [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (12)  $\text{TIME STEP} = 0.1$   
Units: Second [0,?]  
The time step for the simulation.

### 5.2.3 Zeitdiagramm



### 5.2.4 Interpretation

Die Ammoniaksynthese ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der die Produktionsleistung nicht nur von der Ausbeute, sondern mindestens ebenso stark von der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird.

- Der Katalysator beeinflusst den Parameter  $k_{\text{Bildung}}$  und über die Gleichgewichtskonstante auch  $k_{\text{Zerfall}}$ .
- Der Druck im Reaktor wird meist nur für die Diskussion des Gleichgewichts nach Le Châtelier herangezogen, er ist aber, wie die Simulation zeigt, ebenso wichtig für die Reaktionsgeschwindigkeit.

### 5.3 Erweiterung zum kontinuierlichen Prozess

Die Ammoniakherstellung ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem laufend Wasserstoff und Stickstoff zugeführt, und Ammoniak entnommen wird. Das zeitliche Verhalten der Konzentrationen lässt sich leicht verfolgen, wenn das obige Modell um diese Zu- und abfuhr erweitert wird.

#### 5.3.1 Simulationsdiagramm

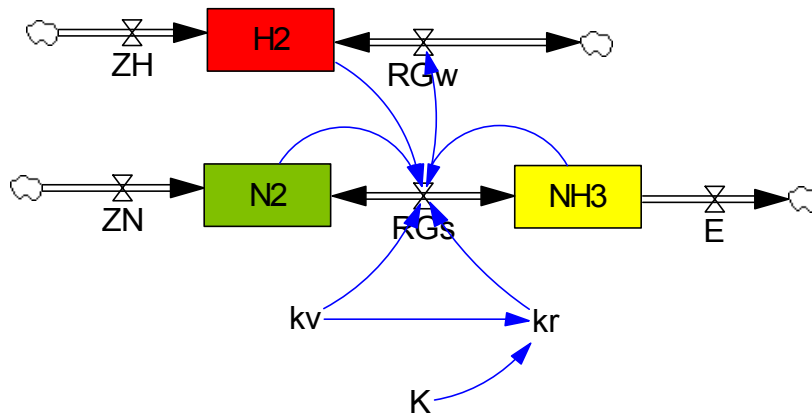


Abbildung 6: Ammoniak-Produktion, ZH: Zuführen von Wasserstoff (H, ZN: zuführen von Stickstoff (N), E: Entnehmen; diese Größen können variiert werden

#### 5.3.2 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01)  $E = 0$   
Units: mol/Second [0,0.01]
- (02) FINAL TIME = 300  
Units: Second  
The final time for the simulation.
- (03)  $H2 = \text{INTEG} (RGw + ZH, 1)$   
Units: mol [0,?]
- (04) INITIAL TIME = 0  
Units: Second  
The initial time for the simulation.
- (05)  $K = 0.06$   
Units: 1/(mol\*mol) [0.01,10]  
K bei 500 °C = 773 K
- (06)  $kr = kv / K$   
Units: 1/(Second\*mol) [0,?]
- (07)  $kv = 0.031$   
Units: 1/(Second\*mol\*mol\*mol) [0,0.1]  
Wert: 0.031: Stoltze Per, Introduction to heterogeneous catalysis,  
<http://www.mkmc.dk/catal/intro/main.html>, 2006-08-03
- (08)  $N2 = \text{INTEG} (RGs + ZN, 1)$   
Units: mol [0,?]
- (09)  $NH3 = \text{INTEG} (-E - RGs, 0)$

- Units: mol [0,?]
- (10)  $RGs = -k_v \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot N_2 + k_r \cdot NH_3 \cdot NH_3$   
Units: mol/Second [0,?]
- (11)  $RGw = RGs \cdot 3$   
Units: mol/Second [0,?]
- (12)  $SAVEPER = \text{TIME STEP}$   
Units: Second [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (13)  $TIME STEP = 0.01$   
Units: Second [0,?]  
The time step for the simulation.
- (14)  $ZH = 0$   
Units: mol/Second [0,0.01]
- (15)  $ZN = 0$   
Units: mol/Second [0,0.01]

### 5.3.3 Zeitdiagramm

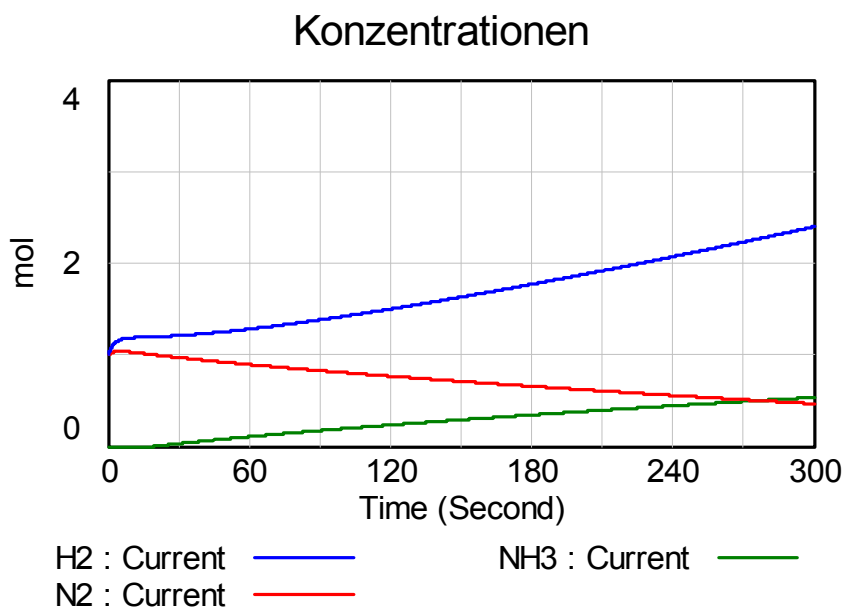


Abbildung 7: Zeitdiagramm der Ammoniakproduktion, wenn Edukte zugeführt und Produkt abgeführt wird.

### 5.3.4 Interpretation

1. Zu- und Abfuhr von Edukt und Produkt beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit.
2. Um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, müssen Zu- und Abfuhr aufeinander abgestimmt werden.

## 5.4 Der Einfluss des Druckes

Eine Druckzunahme bei konstantem Volumen entspricht einer Konzentrationszunahme. Diese zeigt sich im Sinne von Le Châtelier in einer Vergrößerung der Gleichgewichtskonstanten, oder anders ausgedrückt in einer Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts.

### 5.4.1 Simulationsdiagramm

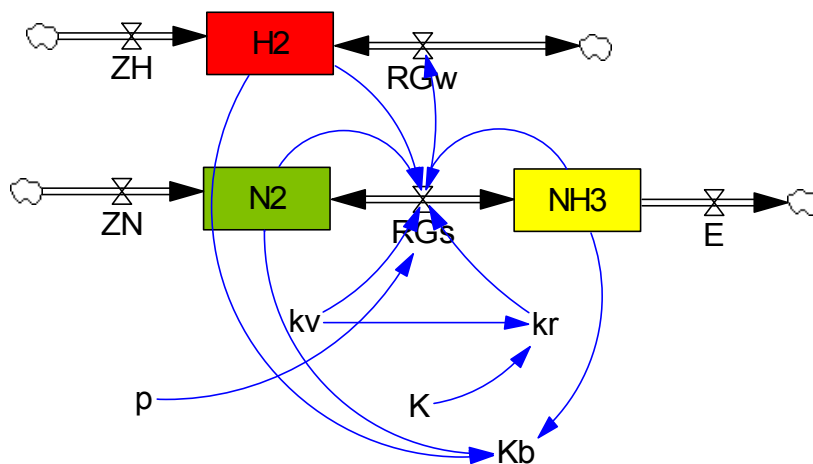
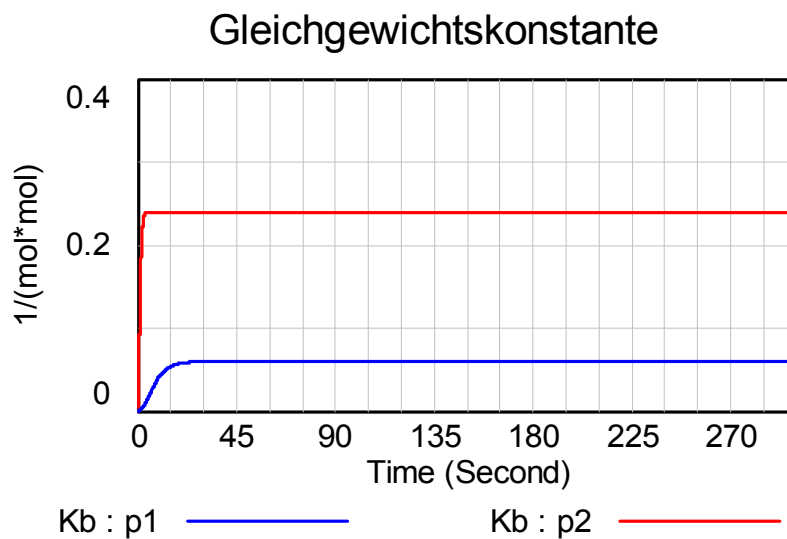


Abbildung 8: Ammoniaksynthese mit dem Parameter Druck (p), Zufuhr von Edukten und Abfuhr des Produkts.

Der Druck wird bei der Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt, da eine Druckerhöhung einer Konzentrationserhöhung aller Komponenten entspricht. Weil Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) in der Reaktionsgleichung verschiedene stöchiometrische Faktoren aufweisen, wird die Gleichgewichtseinstellung und die Gleichgewichtslage durch diese Druckveränderung beeinflusst.

$$RGs = -kv \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot N_2 \cdot p^4 + kr \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot p^2$$

### 5.4.2 Zeitdiagramm



**Abbildung 9: Eine Verdoppelung des Drucks von  $p_1$  zu  $p_2$  bei der Ammoniaksynthese vergrößert die Gleichgewichtskonstante und erhöht gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit.**

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt kürzere Reaktionsrohre und/oder einen rascheren Durchsatz, da das Gleichgewicht schneller eingestellt ist.

### 5.4.3 Folgerung:

Es ist realitätsfern bei der Ammoniaksynthese, das Prinzip von Le Châtelier losgelöst von der Reaktionsgeschwindigkeit zu behandeln – der Druck ist ein treffliches Beispiel für diese Kritik.

## 6 Temperatureinfluss

### 6.1 Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtslage

(Gleichung von van't Hoff)<sup>27</sup>:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{0.01916} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H^0 \text{ in kJ})$$

Für Ammoniak:

$$K_2 = K_1 \cdot 10^{4822 \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}; \text{ Referenz: } K = 9.6 \text{ (573 K)}$$

Mit einem negativen Wert von  $\Delta H$  gilt: Je höher die Temperatur  $T_2$ , desto kleiner ist  $K_2$ .

### 6.2 Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

(Gleichung von Arrhenius):

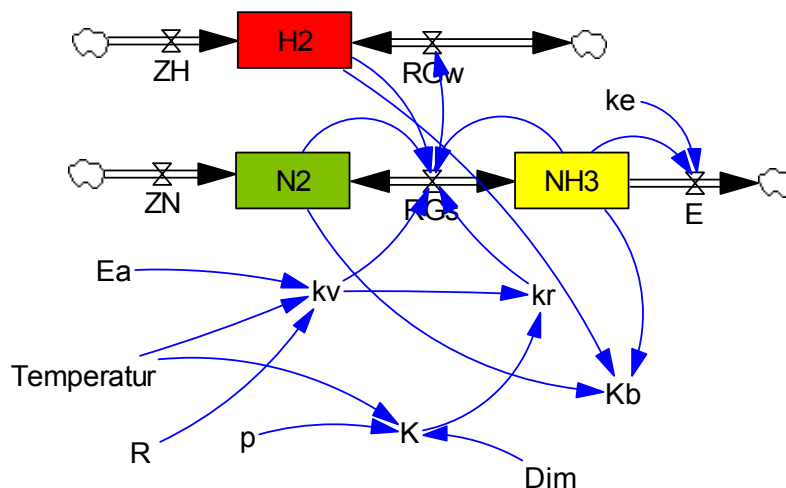
$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot T))}$$

- k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
- A: präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor,
- E<sub>a</sub>: Arrhenius'sche Aktivierungsenergie,
- R: allg. Gaskonstante [8.3144 J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>]
- T: absolute Temperatur [Kelvin]

Diese Gleichung sagt aus: Je höher die Temperatur, desto rascher die Reaktion. Das gilt für die Bildung und die Zersetzung von Ammoniak im Gleichgewicht.

Diese beiden Einflüsse lassen sich in der Simulation relativ leicht berücksichtigen.

### 6.3 Simulationsdiagramm



### 6.4 Zeitdiagramm

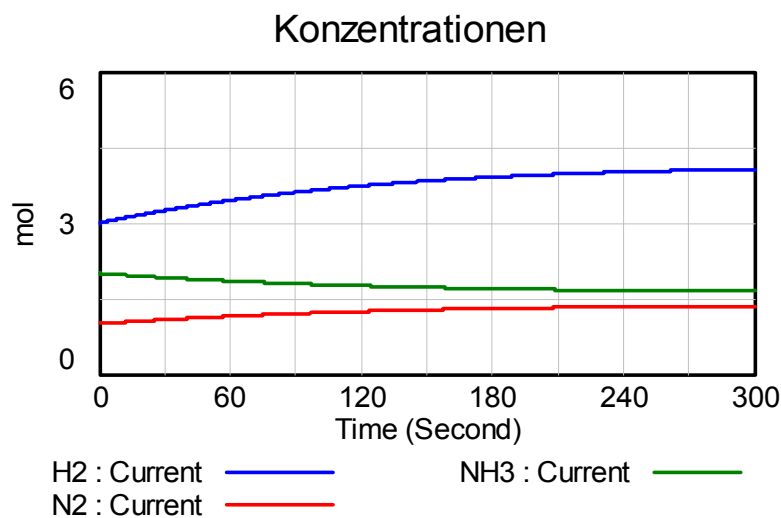


Abbildung 10: Verlauf der Wasserstoff-, Stickstoff und Ammoniakkonzentration zur Einstellung des Gleichgewichts.

## 6.5 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) Dim= 1\*1  
Units: 1/K
- (02) E= IF THEN ELSE(NH3<=0.01, 0, ke )  
Units: mol/Second [0,0.01]  
Entfernen von NH3
- (03) Ea= 150000  
Units: J [80000,239000,100000]  
Aktivierungsenergie: ca. 90000 J/mol mit sehr gutem Katalysator,  
ohne ca. 239000 J/mol
- (04) FINAL TIME = 300  
Units: Second  
The final time for the simulation.
- (05) H2= INTEG (RGw+ZH, 3)  
Units: mol [0,?]
- (06) INITIAL TIME = 0  
Units: Second  
The initial time for the simulation.
- (07) K=134408\*EXP(-0.021\*Temperatur\*Dim)\*7e-007\*p^(2.0461)/(2\*0.00798375)  
Units: 1/(mol\*mol) [0,10]  
Gleichgewichtskonstanten aus Trendlinie von realen Daten,  
Referenz-Wert bei 773 K/100 bar
- (08) Kb= NH3\*NH3/(H2\*H2\*H2\*N2)  
Units: 1/(mol\*mol)  
Berechnete Gleichgewichtskonstante, wenn der Druck verändert wird
- (09) ke= 0  
Units: mol/Second [0,0.01,0.001]  
Entfernen vom Produkt Ammoniak
- (10) kr= kv/K  
Units: 1/(Second\*mol) [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion: K=kv/kr
- (11) kv= 340000\*EXP(-Ea/(R\*Temperatur))  
Units: 1/(Second\*mol\*mol\*mol) [1e-006,0.1,1e-006]  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante: Beeinflusst durch den  
Katalysator; mit Katalysator ca. 0.03, ohne etwa 8000 mal  
langsamer
- (12) N2= INTEG (RGs+ZN, 1)  
Units: mol [0,?]
- (13) NH3= INTEG (-E-RGs, 2)  
Units: mol [0,?]
- (14) p= 200  
Units: Dmnl [2,1000]  
Relativer Druck als Faktor. Druck; mit dem Druck werden die  
Anzahl Mole pro Volumen verändert, doppelter Druck heisst  
doppelte Anzahl Mole im gleichen Volumen, technisch ca. 200 bar  
(heute ca. 150-200 bar).
- (15) R= 8.31441\*1  
Units: J/K

- Allgemeine Gaskonstante
- (16)  $RGs = \text{IF THEN ELSE}(N_2 \cdot H_2 \leq 0, 0, (-k_v \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot H_2 \cdot N_2 + k_r \cdot NH_3 \cdot NH_3))$   
Units: mol/Second [0,?]
- (17)  $RGw = RGs \cdot 3$   
Units: mol/Second [0,?]
- (18)  $SAVEPER = \text{TIME STEP}$   
Units: Second [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (19)  $Temperatur = 773$   
Units: K [500,900]  
Aktuelle Temperatur; Erste Apparatur von Haber:  $500^\circ\text{C} = 773\text{ K}$ ,  
technisch heute 720K
- (20)  $TIME STEP = 0.1$   
Units: Second [0,?]  
The time step for the simulation.
- (21)  $ZH = 0$   
Units: mol/Second [0,0.01,0.001]  
Zufuhr von  $H_2$ : Wasserstoff
- (22)  $ZN = 0$   
Units: mol/Second [0,0.01,0.001]  
Zufuhr von  $N_2$ : Stickstoff

### 6.6 Folgerung:

Die Temperatur beeinflusst einerseits die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die Gleichgewichtskonstante, also das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Vor- und Rückreaktion und andererseits die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Nur beide zusammen können zu sinnvollen Aussagen führen.

#### Fast paradox:

**Die Gleichgewichtskonstante ist nicht konstant – oder erst nach einiger Zeit.**

## 7 Literatur

- 
- <sup>1</sup> Karl R. Popper im Gespräch, Ullstein Verlag, 1992, S. 94
  - <sup>2</sup> Trueb L., Stickstoff, Erstickendes, lebenspendendes Element, NZZ, Mittwoch, 6.April, 1994, S.65
  - <sup>3</sup> Weber C., Leitfaden für den Unterricht in der landwirtschaftlichen Chemie , Verlag von Eugen Ulmer, Stuttgart, 1896, S.19-20
  - <sup>4</sup> Bützer P., Ammoniak- oder ein unbekanntes Stück Geschichtsschreibung der Chemie und die Lehren aus einem Grossunfall, Spektrum, 1988, 3, S. 34
  - <sup>5</sup> Weber C., Leitfaden für den Unterricht in der landwirtschaftlichen Chemie, Verlag von Eugen Ulmer, Stuttgart, 1896, S.20
  - <sup>6</sup> Hintsches Eugen, Katalytische Kraft, SCHWERpunkt, Max Planck Forschung, 4, 2002, S.48
  - <sup>7</sup> Heimann Erich H., Der grosse Augenblick der Chemie, Loewes Verlag, Bayreuth, 1976, S.261
  - <sup>8</sup> Strube W., Der historische Weg der Chemie, Aulis Verlag Deubner & Co, KG, Köln ,1989, S.268
  - <sup>9</sup> Badische Anilin- & Soda-Fabrik
  - <sup>10</sup> Pörthner (Hrsg.) Sternstunden der Technik, Econ Verlag, Düsseldorf/Wien, 1986, S. 112
  - <sup>11</sup> Hermann Armin, Sachtleben Rudolf, Von der Alchemie zur Grosssynthese, Ernst Battenberg Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1969, S.157
  - <sup>12</sup> Verwendung eines Kohlenstoffstahls als Reaktor, der mit Stahlbändern umwickelt ist, um den hohen Drücken standzuhalten. Kohlenstoffstahl, weil der Wasserstoff hochfeste Stähle versprödet.
  - <sup>13</sup> Brill Rudolf, Ohsumi Yoshio, Ammoniak-Synthese an einigen legierten Katalysatoren, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.39, 1966, S.1678-1681
  - <sup>14</sup> Ammoniumsulfat heisst heute Ammoniumsulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$
  - <sup>15</sup> Erisman Jan Willem, Sutton Mark A., Galloway James, Klimont Zbigniew , Winiwarter Wilfried, How a century of ammonia synthesis changed the world, Nature Geoscience 1, 2008, p.636 - 639
  - <sup>16</sup> Der Nobelpreis für Chemie 1918, Fritz Haber, <http://www.nobelpreis.org/chemie/haber.html>, 2008-01-29
  - <sup>17</sup> The Chemical Industry Education Centre, University of York, The Essential Chemical Industry, Ammonia (Checked by ICI), 1989, p.22-23
  - <sup>18</sup> Haber Fritz, The synthesis of ammonia from its elements, Nobel Lecture, June 2, 1920, p.336
  - <sup>19</sup> Feitknecht Walter, Grundriss der Allgemeinen und Physikalischen Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basen, 1949, S.128
  - <sup>20</sup> Prettre Marcel, Catalysis and Catalysts, Dover Publications Inc., New York, 1963, p.72
  - <sup>21</sup> GHS: Global Harmonized System (Piktogramme für die Gefährdungskennzeichnung)
  - <sup>22</sup> Simulations-Software: Vensim<sup>®</sup> PLE, Ventana Systems, Inc., <http://www.vensim.com/>
  - <sup>23</sup> Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 50ff

- 
- <sup>24</sup> Richardson James T., Principles of Catalyst Development, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1989, p.1
- <sup>25</sup> Brill Rudolf, Ohsumi Yoshio, Ammoniak-Synthese an einigen legierten Katalysatoren, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.39, 1966, p.1678-1681
- <sup>26</sup> Software: Programm Vensim<sup>®</sup> PLE, Ventana Systems, Inc.
- <sup>27</sup> Christen Hans-Rudolf, Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen, Verlag Sauerländer, Aarau, 1974, S.41