

Es soll am Beispiel der Ammoniaksynthese versucht werden, einen kleinen Einblick in die Komplexität und Denkweise industrieller Chemie zu geben.

Geschichtliches

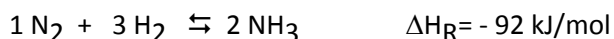
Zu Anfang des 20. Jahrhunderts war die Produktion von Nahrungsmitteln weltweit in Gefahr. In nicht allzu ferner Zeit zeichnete sich eine Hungerkatastrophe über die ganze Welt ab. Es fehlte an Düngemitteln.

So konnten 1880 z. B. von 100 ha Land nur 130 Menschen ernährt werden. Durch die Einführung von Mineraldünger konnten die Pflanzenenerträge erhöht werden. Heute können von 100 ha Land ca. 460 Menschen ernährt werden. Die Einfuhr von stickstoffhaltigem Salpeter aus Chile konnte von Jahrzehnt zu Jahrzehnt gesteigert werden, und von 1850 ab versuchte man, Stickstoff aus Steinkohle zu gewinnen. 1913 konnte die Hälfte des Stickstoffbedarfs mit Ammonsulfat aus den Kokereien gedeckt werden. Aber auch das reichte noch nicht aus. Man kam auf den Gedanken, den für die Landwirtschaft so dringend notwendigen Stickstoff aus der Luft zu gewinnen. Fritz Haber, einem deutschen Chemiker, gelang die direkte Stickstoffgewinnung aus der Luft durch die Ammoniaksynthese als erstem im Labormaßstab. Diese Synthese konnte industriell verwertet werden und damit war ein wichtiges Mittel zur Hebung der Landwirtschaft und dem Wohlstand der Menschen geschaffen. Doch es war nicht Fritz Haber, sondern Carl Bosch, der die großtechnische Synthese durchführte und 1931 dafür den Nobelpreis erhielt.

Immer mehr Leute glauben, dass Fritz Haber seine Forschungen nicht mehr dem Welt- Hunger- Problem widmete, sondern eher der Vorbereitung und Durchführung des ersten Weltkrieges. Das Deutsche Reich musste sich von den Einfuhren des Chile-Salpeters unabhängig machen, um einen Krieg zu führen. Doch ohne Nitrate gab es keine Sprengstoffe, und das durch die Haber-Ammoniak-Synthese gewonnene Ammoniak ist eine wichtige Vorstufe. Haber erhielt dafür 1919 den Nobelpreis, da die anderen Kandidaten in Haber den Vater des Gaskrieges sahen und so den Nobelpreis ablehnten. Und wirklich war es Haber, der den ersten Giftgaseinsatz in Ypern (Flandern) leitete, bei dem es 5.000 Tote und 10.000 Verletzte gab. Haber hatte eine sehr patriotische Einstellung, mit der er diesen Giftgaseinsatz entschuldigte: Er meinte, dass ein Wissenschaftler im Frieden der Welt gehöre, im Krieg aber dem Vaterland. Habers Frau litt sehr unter seiner Verwicklung in diesen Giftkrieg und brachte sich schließlich selbst um. Trotz seines Verdienstes für das Deutsche Reich wurde Haber wegen seiner jüdischen Herkunft verfolgt und starb 1934 auf der Flucht nach Palästina

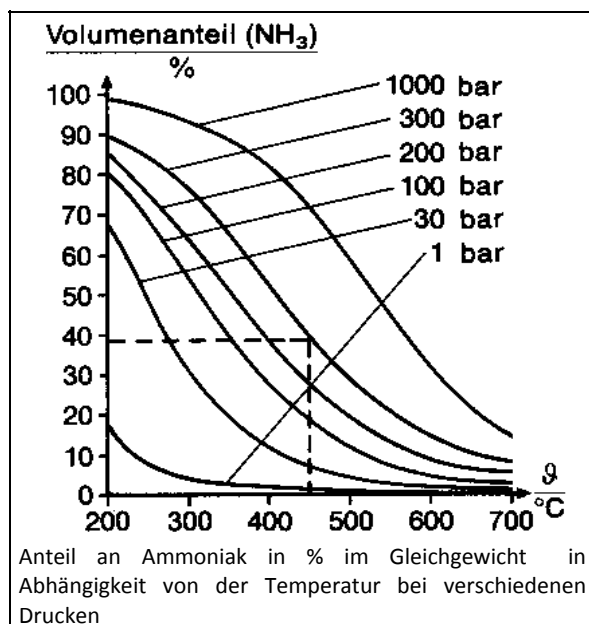
Allgemeine Vorüberlegungen.

Die Ammoniaksynthese sieht auf den ersten Blick recht einfach aus:



Bei der praktischen Durchführung ergeben sich jedoch vielfältige Schwierigkeiten. Stickstoff und Wasserstoff reagieren nicht vollständig miteinander, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Ammoniak und den Ausgangsstoffen ein. Wie aus der Gleichung hervorgeht, verläuft die Bildung von Ammoniak exotherm und unter Volumenabnahme.

Der Graph verdeutlicht die Zusammenhänge. Beispiel: Bei 450 °C und einem Druck von 300 bar ist der Anteil an Ammoniak im Gleichgewicht etwa 38%.





Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang muss man bei einer möglichst niedrigen Temperatur und erhöhtem Druck arbeiten, damit im Gleichgewicht ein möglichst hoher Ammoniakanteil vorliegt. Bei niedrigen Temperaturen ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit für ein kontinuierliches Verfahren zu gering. Also muss man einen Kompromiss unter Verwendung eines Katalysators eingehen. Allerdings beginnt der Katalysator erst ab etwa 400°C vernünftig zu arbeiten.

Die Ammoniaksynthese frei nach dem Computerprogramm des VCI

Nachfolgend soll die technische Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren in sechs einzelnen Blöcken besprochen werden.

1. Der Primärreformer

Der Primärreformer dient in erster Linie dazu, einen Ausgangsstoff für die Ammoniaksynthese, nämlich Wasserstoff, zu erzeugen und die Ausgangsprodukte vorzuwärmen.

Dazu wird Erdgas, das hauptsächlich aus Methan (CH₄) besteht, mit Wasserdampf zur Reaktion gebracht.



Außer dieser Gleichgewichtsreaktion reagiert das Kohlenmonoxid in einer weiteren mit Wasser

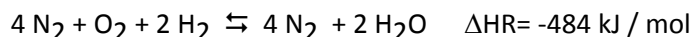


Als Katalysator für diese Reaktion wird meist Nickel bzw. Nickeloxid benutzt. Die Reaktionstemperatur beträgt etwa 500 °C, der Druck etwa 30 bar. Die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen werden durch Beheizen des Reaktors mit weiterem Erdgas, aber auch mit brennbaren Gasen, die aus der Synthese zurückgeführt werden, erzeugt. Dazu kann das methanreiche CO₂-Flashgas aus der CO₂-Wäsche (Block 4) ebenso dienen wie das wasserstoffreiche Purgegas aus dem Synthesekreislauf (Block 6).

Im Primärreformer entsteht im wesentlichen ein Gemisch aus Wasserstoff, CO und CO₂ mit nicht umgesetztem Methan und Wasserdampf.

2. Der Sekundärreformer

Der Sekundärreformer dient in erster Linie dazu, die zweite Komponente für die Ammoniaksynthese, nämlich Stickstoff bereitzustellen. Dieser wird aus der Luft genommen, dazu muss der in der Luft vorhandene Sauerstoff "vernichtet" werden. Dies geschieht in erster Linie mit dem in Block 1 hergestellten Wasserstoff und mit überschüssigem Erdgas. Außerdem laufen die Reaktionen, die im Primärreformer ablaufen, auch hier ab.



Die Temperatur beträgt etwa 750 °C. Man benutzt wieder Nickel oder Aluminiumoxid-Katalysatoren. Durch Steuerung der Luftmenge kann man auch das für die Ammoniaksynthese richtige Verhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff (1 zu 3) einstellen.

3. Die Konvertierung

Die Kohlenstoffoxide machen den Katalysator im Synthesekreislauf unschädlich und müssen deshalb aus dem Gasgemisch entfernt werden. In dieser Stufe wird der CO-Anteil des Rohgases möglichst weitgehend mit den Wasseranteilen zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Das Kohlenstoffdioxid lässt sich einfacher aus dem Gas heraustrennen.



Je niedriger dabei die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, umso weiter liegt das



Gleichgewicht auf der Seite von CO₂ und H₂. Daher besteht dieser Funktionsblock hauptsächlich aus zwei Reaktoren:

Hochtemperaturreaktor: 400°C Chromoxid-Eisenoxid-Katalysator schafft etwa 3% CO und Niedertemperaturreaktor mit 220°C und Katalysator aus Kupfer- oder Zinkoxiden. Es bleiben nur etwa 0,3 % CO.

4. CO₂-Gaswäsche

Die nächste Aufgabe besteht in der Abtrennung der CO₂-Anteile aus dem Rohgas. Dies wird durch eine Wäsche bewirkt, in der dem Rohgas ein Lösemittel im Gegenstrom zugeführt wird. Unter den gewählten Bedingungen das Gas CO₂ in zwei Stufen absorbiert. Das Lösungsmittel ist eine organische Base - man benutzt z.B. Methyldiethanolamin. Die Aufarbeitung dieses Lösemittels, das heißt die Abtrennung des CO₂ (durch Entspannung auf Normaldruck bzw. Austreiben durch Erhitzen des Lösemittels) und die Rückführung des gereinigten Lösemittels zur Wäsche, finden ebenfalls in diesem Funktionsblock statt.

Das Kohlenstoffdioxid wird gereinigt und der Rest, der noch Anteile an Methan, Wasserstoff etc. enthält, wird als FLASH- Gas abgetrennt und zur Heizung des Primärreformers mitbenutzt wird.

In dieser Stufe wird auch der im Gas enthaltene Wasserdampf durch Abkühlen auf Raumtemperatur verflüssigt und so abgetrennt.

Das Kohlenstoffdioxid ist das erste echte Reaktionsprodukt bei der Ammoniaksynthese und wird zum Beispiel zur Herstellung von Harnstoff (Grundchemikalie) weiterverwendet.

Nach der Wäsche verbleiben immer noch Spuren von Kohlenstoffoxiden (ca. 0.1 %) im Rohgas.

5. Methanisierung

Da die Kohlenstoffoxide den Katalysator der Ammoniaksynthese empfindlich schädigen, wird in der Methanisierung unter Umkehrung der Reaktionen, die im Primärreformer ablaufen, aus Resten der Kohlenstoffoxide mit jetzt im Überschuss vorhandenem Wasserstoff wieder Methan gebildet.



Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 300 °C. Als Katalysator wird Nickel eingesetzt. Der neu entstandene Wasserdampf wird am Ende der Stufe durch Kondensieren abgetrennt.

Das entstehende Methan stört die eigentliche Ammoniaksynthese nicht so sehr. Es ist allerdings Bestandteil des Synthesegases, das weder Wasserstoff noch Stickstoff ist. Der Anteil an CO und CO₂ ist kleiner als 0.0001 %.

6. Synthesekreislauf

Der sechste Block des Verfahrensschemas umfasst die eigentliche Ammoniaksynthese. Dazu zählt die Verdichtung des Rohgases auf Reaktionsdruck (ca. 300 bar), das Umpumpen des Reaktionsgemisches in einem Kreislauf durch meist mehrere hintereinander geschaltete Reaktoren (450°C), entsprechende Wärmetauscher und Abscheider (-20°C), die Aufarbeitung des gewonnenen Ammoniaks und die Abtrennung eines Teiles des Kreislaufstromes als "Purgegas", um den Anteil der nicht reagierenden Komponenten (Methan, Edelgase) im Kreisgas möglichst nicht steigen zu lassen.

Im Kontaktofen durchströmt das Gasgemisch, das noch weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist, zunächst einen Raum mit einer verhältnismäßig hohen Temperatur, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Dahinter senkt man die Temperatur auf etwa 450°C, um einen möglichst großen Ammoniakanteil im Gleichgewichtszustand zu erhalten. Nach einem einmaligen Durchgang durch den Kontaktofen beträgt der Ammoniakanteil des Gasgemisches nur 15%; das ist immer noch weit vom Gleichgewichtszustand entfernt. Das entstandene Ammoniak wird durch Abkühlung des Gasgemisches verflüssigt (Verschiebung des Gleichgewichtes durch Entnahme einer Komponente) und das Restgas in einem Kreislauf wiederum dem Kontaktofen zugeführt.

Bei einem Hochdruckverfahren wie der Ammoniaksynthese werden hohe Anforderungen an das Material der Anlage gestellt. Gewöhnlicher Stahl hält zwar den hohen Drucken stand, nicht aber dem chemischen Angriff des Wasserstoffs bei diesen Bedingungen. Der Wasserstoff diffundiert durch den Stahl und verbindet sich mit dem Kohlenstoff des Stahls zu Methan. Der Stahlmantel könnte dadurch seine Festigkeit verlieren und schließlich wegen des hohen Gasdrucks platzen. BOSCH entwickelte daher ein doppelwandiges Reaktionsrohr. Die Innenwand besteht aus kohlenstofffreiem Eisen, durch das der Wasserstoff diffundieren kann, ohne das Material zu verändern. Die Außenwand aus Stahl gibt dem Reaktionsrohr die Festigkeit.

Für eine Tagesproduktion von 1500 Tonnen Ammoniak setzt man einen Reaktor von 2,40 m Durchmesser, 30 m Länge und einem Gewicht von ca. 400 Tonnen ein. Er fasst etwa 100 Tonnen Katalysator (heute meist Eisen mit Zusätzen von Oxiden des Calciums, Aluminiums und Siliziums sowie Kaliumcarbonat).

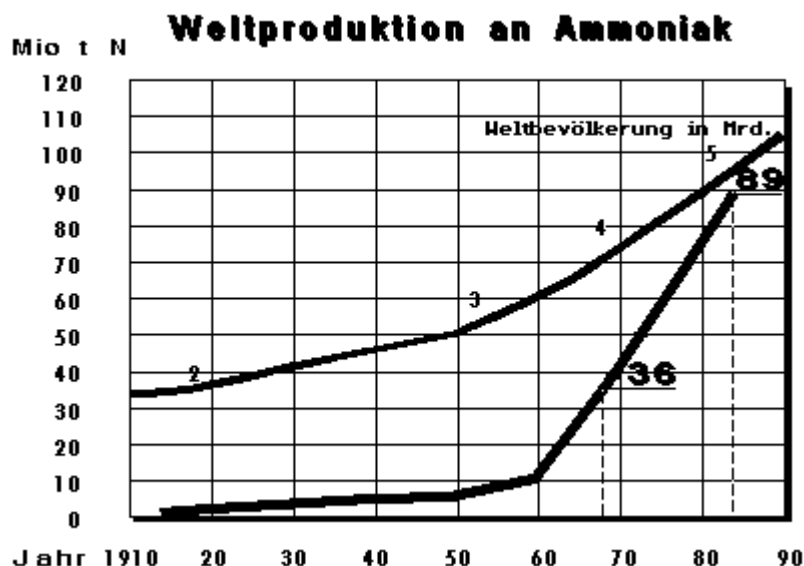
Wichtig für die industrielle Planung und das wirtschaftliche Arbeiten ist aber letztendlich der Profit.

Bei einer Ammoniakanlage sind in erster Linie die Kosten des Ammoniaks und des Erdgases (und damit der Energie), die Lebensdauer des Katalysators und die Abschreibung (Lebensdauer) der Anlage zu berücksichtigen. Zur Zeit arbeitet in Deutschland nur noch eine Ammoniak-Anlage in Ludwigshafen, die auch nur deshalb halbwegs rentabel ist, weil sie in Bezug auf Prozessdampf und Kohlenstoffdioxid im Verbund mit anderen chemischen Produktionsanlagen im gleichen Werk arbeitet.

Verwendung von Ammoniak:

Die Hauptmenge des Ammoniaks wird zu Düngesalzen verarbeitet, zum Beispiel Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Harnstoff und zu Ammonsulfat.

Proportional zur Zunahme der Weltbevölkerung wächst auch der Bedarf an Düngemitteln (siehe Diagramm), und daher an Ammoniak. Eine Hauptaufgabe für die nächsten Jahrzehnte wird die Sicherung der Ernährung für die stark wachsende Weltbevölkerung sein. Die technische Verwirklichung und ständige Verbesserung der Ammoniaksynthese trägt zur Lösung dieser Aufgabe bei, da sie die Grundlage für die ausreichende Produktion von Düngemitteln bietet.



Auf dem heutigen Stand der Technik trägt Mineraldünger zur Verbesserung der Nahrungsgrundlage in den Industrienationen bei. In der Bundesrepublik werden heute etwa 30 Menschen von einem Landwirt ernährt; in einigen Ländern der Erde sind es sogar noch mehr. In einigen Ländern ist die Nahrungsmittelproduktion jedoch wesentlich geringer, dies ist vor allem in Ländern der 3. Welt, in Afrika, Lateinamerika oder Asien der Fall. Am höchsten ist die Produktion in den Vereinigten Staaten



und der G.U.S.

Nur etwa 20% des Ammoniaks ist Rohstoff für die vielen sonstigen Stickstoffverbindungen wie zum Beispiel Salpetersäure oder Harnstoff. Große Mengen an Ammoniak reagieren mit sogenannten Platin-Drahtnetz-Katalysatoren zu Stickoxiden (Oxidation), die zu Salpetersäure weiterbearbeitet werden. Salpetersäure wird mit Ammoniak neutralisiert, es entsteht Ammoniumnitrat und nach Hinzufügen von Kalkmilch zu Kalkammonsalpeter. Auch dieser wird zu Düngemitteln verarbeitet. Auch ist Ammoniak Ausgangs-, Roh- und Hilfsstoff für zahlreiche Güter des täglichen Bedarfs.

Produkte aus Ammoniak:

Düngemittel	Faserkunststoffe	Kältemittel	Amoniumsalze
Farbstoffe	Unkrautvernichter	Soda	Kunstseide
Kunststoffe			

Produkte aus Salpetersäure:

Arzneimittel	Farbstoffe	Lacke & Kunstharze	synthetische Fasern
Kunststoffe	Klebstoffe	Filme	Metallbearbeitung
Schädlingsbekämpfung	Düngemittel	Nitrate	Raketentreibstoffe
Sprengstoffe	Nitrolacke	Zellulose	

Produkte aus Harnstoff:

Düngemittel	Futtermittel	Schaumstoffe	knitterfeste Textilien
reißfestes Papier			