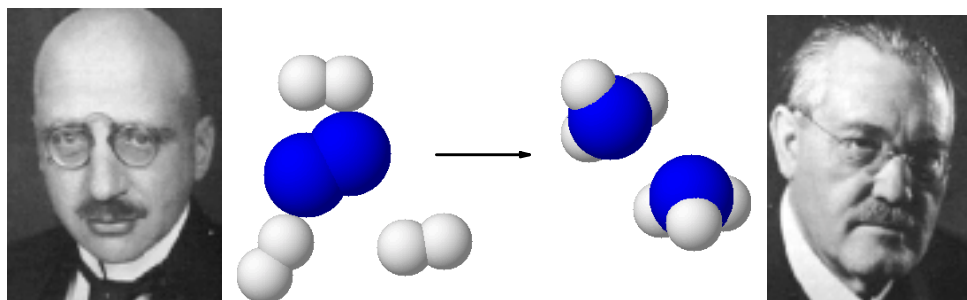


Ammoniakfabrikation

Haber, Bosch og Topsøe

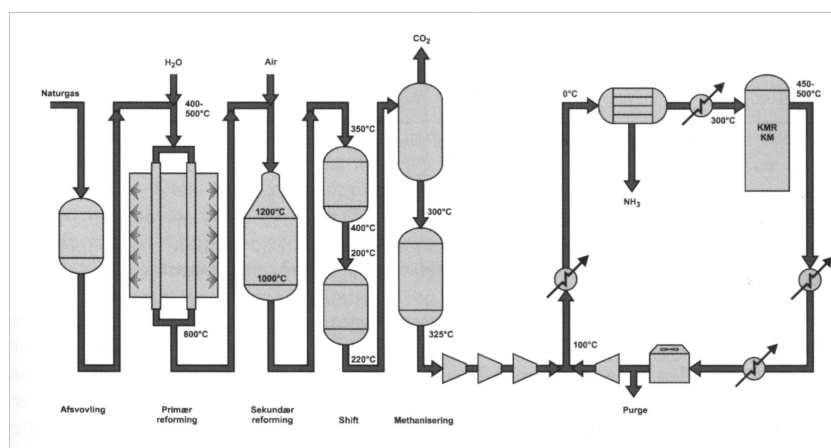
I begyndelsen af dette århundrede udviklede tyskerne Fritz Haber¹ og Carl Bosch² en metode til syntetisk fremstilling af ammoniak ud fra dihydrogen og dinitrogen. Kommerciel produktion begyndte i 1913 og blev knyttet til krigsproduktion af eksplosiver. Haber modtog i 1918 Nobelprisen i Kemi for opdagelsen af metoden. Den blev udviklet til en storskala proces af Bosch, som sammen med Friedrich Bergius fik Nobelprisen 1931 for studier i højtrykskemi.



Figur 1: Haber-Bosch syntese: $3\text{H}_2(\text{g}) + 1\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

I mellemkrigsårene udvikledes produktion i stor skala til gødningsindustrien. Haldor Topsøe og hans forskerteam udviklede efter 2. verdenskrig en ny katalysator til ammoniakfremstilling efter Haber-Bosch processen, der snart blev solgt over hele verden. Erfaringen inden for ammoniakfremstilling førte videre til opgaver i forbindelse med bygning og igangsættelse af ammoniakfabrikker over hele verden. Haldor Topsøe A/S har en markedsandel på over 50% af ammoniakfabrikker opført eller projekteret siden 1998.

Råmaterialerne til ammoniakproduktion er naturgas og vand hvorfra man fremstiller dihydrogen. Dinitrogen tages fra luft. Processen kan opdeles i fire trin og bliver beskrevet i det følgende.



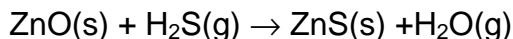
Figur 2: Forenklet diagram over en ammoniakfabrik.

¹ Haber biografi: <http://www.chemheritage.org/EducationalServices/chemach/tpg/fh.html> (aktiv 01.04.01)

² Bosch biografi: <http://www.geschichte.2me.net/bio/cethegus/b/boschc.html> (aktiv 01.04.01)

1. Afsvovling

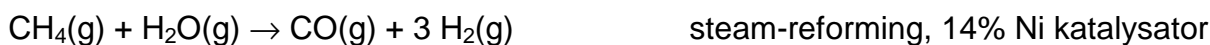
Hydrogenkilden til ammoniakproduktion er for det meste naturgas, hvis hovedindhold er methan, CH_4 . Naturgassen (*feedgas*) renses i en reaktor for svovlholdige urenheder fx dihydrogensulfid, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, ved følgende reaktion:



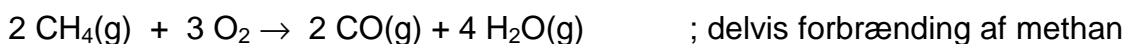
Vi kan ud fra dette se, at $\text{ZnO}(\text{s})$ ikke er en katalysator, da det bliver brugt og lavet om til $\text{ZnS}(\text{s})$. Man må derfor med mellemrum forny indholdet i reaktoren. Det er meget vigtigt at afsvovlningsreaktoren virker, fordi svovlforbindelser ødelægger steam-reforming katalysatoren.

2. Reforming

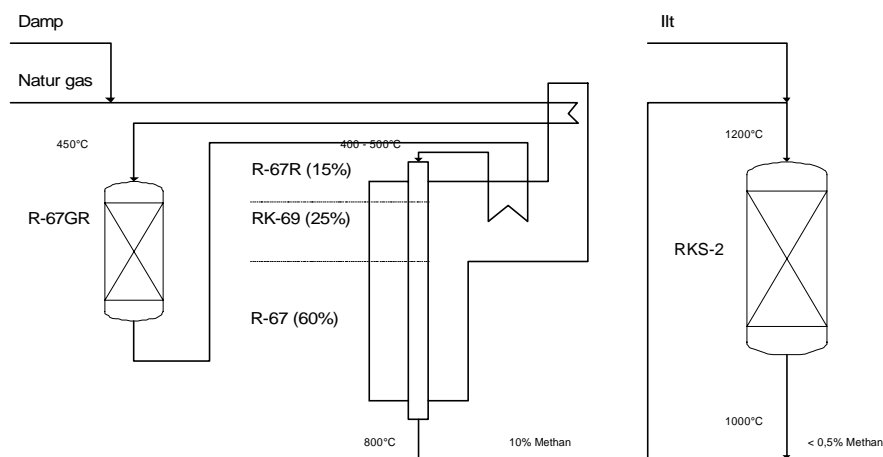
Nu begynder *steam-reforming* processen. I *primary reformer* sker en reaktion mellem methan og vand over nikkelkatalysator. Temperaturen stiger fra 400-500°C til omkring 800°C. Reaktionen er følgende:



I *secondary reformer* tilsættes luft dvs. $\text{N}_2(\text{g})$ og $\text{O}_2(\text{g})$ og der sker reaktioner, som næsten totalt fjerner $\text{O}_2(\text{g})$ og $\text{CH}_4(\text{g})$. Reaktionerne er følgende:



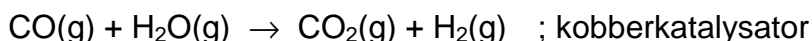
Da temperaturen er høj i *secondary reformer*, kan man nøjes med 7% nikkel i katalysatoren. Efter *secondary reformer* er methan næsten fuldstændigt omdannet til $\text{H}_2(\text{g})$ og $\text{CO}(\text{g})$ - der er mindre end 0,5 % omdannet $\text{CH}_4(\text{g})$ tilbage i processtrømmen. Før man kan gå i gang med Haber-Bosch syntesen skal $\text{CO}(\text{g})$ omdannes til CO_2 .



Figur 3: Afsvovling (R-67GR), primær reforming og sekundær reforming (RKS-2)

3. Water-gas-shift

$\text{CO}(\text{g})$ omdannes til $\text{CO}_2(\text{g})$ ved *water-gas-shift* processen. Reaktionen er:



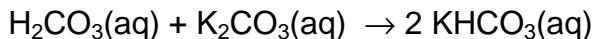
Der er nu $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ og $\text{CO}_2(\text{g})$ i processtrømmen

Udvaskning af $\text{CO}_2(\text{g})$

$\text{CO}_2(\text{g})$ fjernes derefter ved hjælp af en base. Man udnytter, at CO_2 sammen med vand danner *carbonsyre*, H_2CO_3



Hvis processen forløb isoleret, ville der hurtigt opstå en *kemisk ligevægt* og dannelsen af carbonsyre ville gå i stå, når der var dannet en lille mængde carbonsyre. Man holder processen i gang ved at lade dannet carbonsyre reagere med basen kaliumcarbonat:



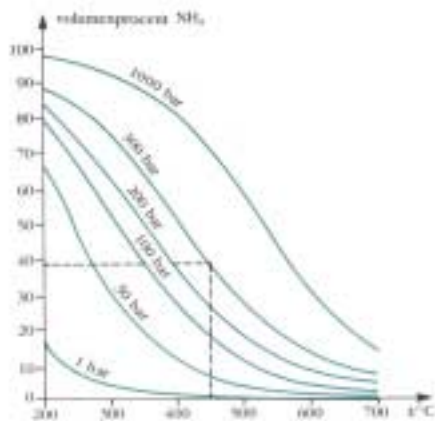
Gassen CO_2 bliver bundet i KHCO_3 -opløsningen, og $\text{CO}_2(\text{g})$ bliver derved fjernet fra de andre gasser i processtrømmen. Nu har man kun $\text{N}_2(\text{g})$ og $\text{H}_2(\text{g})$ tilbage i processtrømmen. Disse to gasser er reaktanter i Haber-Bosch syntesen til fremstilling af ammoniak.

4. Haber-Bosch syntesen

Haber-Bosch syntesen var den første kemiske industriproces, som udnyttede høje tryk i produktionen. Under ekstremt høje tryk og moderat høje temperaturer forener man direkte dihydrogen og dinitrogen til ammoniak.

Det største udbytte får man ved højt tryk og lav temperatur. Processen foregår i dag under tryk på mellem 200 – 400 bar og ved temperaturer mellem 400°C - 650°C . Selv under disse betingelser går processen langsomt og man anvender derfor en ammoniak-katalysator, som hovedsageligt består af jern, for at sætte mere gang i reaktionen.

Man kan ikke opnå en fuldstændig omdannelse af $\text{H}_2(\text{g})$ og $\text{N}_2(\text{g})$ til $\text{NH}_3(\text{g})$ i ét syntesetrin. Der er tale om en reversibel reaktion, som kan "gå baglæns", hvilket vil sænke udbyttet af ammoniak. Man sørger derfor for at fjerne ammoniak så snart det er dannet og sender ubrugt $\text{H}_2(\text{g})$ og $\text{N}_2(\text{g})$ igen gennem ammoniak-reaktoren flere gange.



Figur 5: Ammoniakudbytte ved forskellige temperatur og tryk. Billede fra E. Strandgaard Andersen og Henrik Parbo, Kemi i Perspektiv 2.

Figur 4: →

Topsøe radial reaktor.

Syntesegas ledes ind foroven i ammoniakreaktoren (350°C og 140 bar). Gassen reagerer på katalysatoren og opvarmes, da ammoniakdannelsen er exoterm. Midt i reaktoren afkøles gassen, inden den siver gennem det nederste katalysatorlag. Der er ca. 17% NH_3 i afgangsgassen. Den afkøles til -5°C hvorved NH_3 ved det aktuelle tryk fortættes til væske.



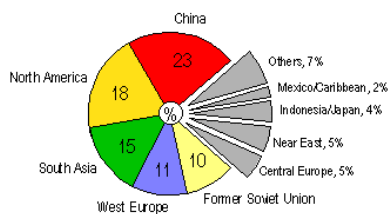
Den grønne revolution

Haber-Bosch syntesen er i dag en af de vigtigste produktioner i verden af "basiskemikalier" til den kemiske industri. Den globale produktionskapacitet for ammoniakproduktion toppede med 141 Mt i 1989. Mellem 1989 and 1995 var kapaciteten relativt uændret, idet stigninger i Asien opvejedes af lukninger i Europa og Rusland. Omkring af 47% af stigningen frem til år 2003 forventes at ske i Asien. Det anslås, at 1/3 af proteinet i human kost i dag stammer fra ammoniakgødning produceret ved Haber-Bosch syntese³. Ammoniakproduktionens vækst har været en væsentlig faktor for "den

³ <http://ea.bemidji.msus.edu/siems/courses/population/sld013.htm> (aktiv 02-02-2001).

grønne revolution” i udviklingslandenes landbrug. Fødevarerproduktionen er steget voldsomt som følge af den grønne revolution, men det er befolkningstilvæksten også, og det diskuteres i dag hvor vidt ”den grønne revolution” er udtryk for en bæredygtig udvikling i udviklingslandene eller tværtimod er skruen uden ende.

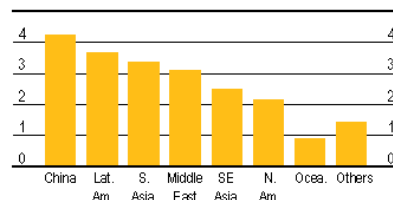
Nitrogen fertilizer production, 1997/98



Figur 6: Produktion af kvælstofgødning.

Ammonia

Increases, 1997 to 2003, + 21.4 million tonnes N



Figur 7: Stigningen i ammoniakproduktion er størst i Asien og Amerika.

Kilde: <http://www.fertilizer.org/STATSIND/product.htm> (aktivt 02-02-2001).

”Are we feeding a growing population or growing a feeding population?”

Citat fra: <http://www.foodfirst.org/media/opeds/2000/4-greenrev.html> (aktivt 02-02-2001).