

13.5 Exkurs: Chemische Gleichgewichte in der Technik – die Ammoniak- und Salpetersäure-Synthese

Ammoniak, eine wichtige Primärchemikalie

Ammoniak, NH_3 , ist eine der wichtigsten Stickstoffverbindungen. Es ist ein charakteristisch nach Salmiak riechendes, farbloses, giftiges Gas ($t_m = -77^\circ\text{C}$, $t_b = -33.5^\circ\text{C}$), das in Wasser sehr gut löslich ist: 727 Liter Ammoniak lösen sich in einem Liter Wasser bei $t = 15^\circ\text{C}$! Die Lösung («Salmiakgeist») reagiert basisch (Abschnitt 14.1).

Das Ammoniak-Molekül ist pyramidal aufgebaut. Bemerkenswert ist, dass im gasförmigen und im flüssigen Ammoniak das Stickstoff-Atom dauernd durch die Ebene der drei Wasserstoff-Atome in die entgegengesetzte Lage und wieder zurück schwingt (Frequenz $2.4 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$). Im festen Zustand tritt diese Schwingung nicht auf, weil dann das nicht bindende Elektronenpaar am Stickstoff-Atom an Wasserstoffbrücken zu anderen Molekülen beteiligt ist. Damit ist das Stickstoff-Atom in seiner Lage fixiert.

Ammoniak entsteht in der Natur, wenn eiweisshaltige Stoffe (Aminosäuren) verfaulen oder durch Zersetzung von Harnstoff $[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$. Gewisse Planeten (z. B. Jupiter) haben eine Atmosphäre, die neben anderen Wasserstoffverbindungen (CH_4 , HCN , H_2O) auch NH_3 enthält. Ammoniak ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der meisten anderen Stickstoffverbindungen (Oxide, Salpetersäure, Nitrate u. a.). Technisch fällt es an als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation von Steinkohle («Kokerei») oder wird durch direkte Synthese aus Luftstickstoff und Wasserstoff gewonnen.

Das Ammoniak-Gleichgewicht

Bei welchen Bedingungen ist die Ausbeute an Ammoniak möglichst gross, wenn Wasserstoff + Stickstoff miteinander reagieren?



- Möglichst hoher Druck, um die Konzentration der Edukte gegenüber dem Produkt zu erhöhen; Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts.
- Tiefe Temperatur, damit der exotherme Vorgang, die Synthese von Ammoniak aus den Elementen, begünstigt wird.
- Entfernen des Ammoniaks aus dem Reaktionsgemisch, d. h. Erniedrigung der Konzentration des Produkts.
- Da die Aktivierungsenergie wegen der energiearmen Dreifachbindung im Stickstoff-Molekül sehr hoch ist, muss ein Katalysator eingesetzt werden, der reaktionsfähige Zwischenprodukte bildet.

Das aus dem Reaktor strömende Gasgemisch enthält etwa 17 Volumenprozent Ammoniak. Durch Abkühlung wird dieses verflüssigt und dann abgetrennt. Das Restgas und neues Frischgas führt man wieder dem Reaktor zu. Hinsichtlich Druck und Temperatur wählt man eine wirtschaftlich günstige Kombination. Hohen Druck zu

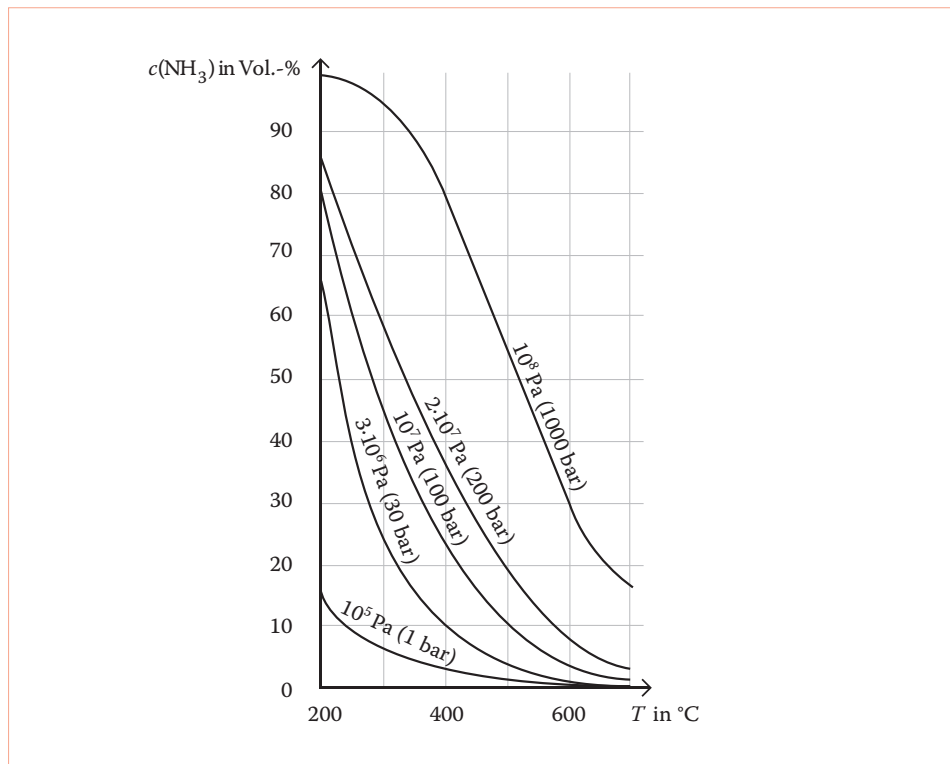
erzeugen, ist kostspielig, und der verwendete Katalysator, kohlenstoffarmes Weich-eisen, benötigt eine Mindesttemperatur von 400 °C, um wirksam zu sein.

Abbildung 13.6 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und der Ausbeute an Ammoniak:

- Bei einem bestimmten Druck sinkt die Ausbeute an Ammoniak mit zunehmender Temperatur.
- Bei einer bestimmten Temperatur steigt der Anteil an Ammoniak mit zunehmendem Druck.
- Eine Ausbeute von fast 100 Prozent würde man bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 10^6 hPa (1000 bar) erreichen. Dies ist jedoch nicht sinnvoll, da der Katalysator erst bei 400 °C wirkt und die Erzeugung eines so hohen Drucks viel zu teuer wäre.

Abb. 13.6

Menge Ammoniak im Gleichgewicht in Abhängigkeit von Druck und Temperatur



Das Ammoniak-Gleichgewicht wurde von Fritz Haber (1868–1934) in den Jahren 1905 bis 1910 untersucht und von Carl Bosch (1874–1940) in die Technik übertragen (Haber-Bosch-Verfahren). Jahrelange experimentelle Forschung führte zu einem optimal wirkenden Katalysator: Eisenoxid (Fe_3O_4 , 2 Fe^{3+} , Fe^{2+} , 4 O^{2-}), das mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) und einem Alkalioxid (K_2O) dotiert ist und im Reaktor (Abb. 13.7) zu feinverteiltem Eisen reduziert wird. Moderne Grossanlagen produzieren in einem einzigen Reaktor 1400 Tonnen Ammoniak pro Tag und schlucken dabei etwa 3000 m³ Erdgas, aus dem man den Wasserstoff gewinnt. Die Überführung von Stickstoff in Ammoniak ist heute die einzige technische Möglichkeit, mit der man die Reaktionsträgheit von Stickstoff ($\text{N}\equiv\text{N}$) überwinden kann. Der grösste Teil des weltweit produzierten Ammoniaks wird über das Zwischenprodukt Salpetersäure für die Produktion von Stickstoffdüngern verwendet.

Die Ammoniaksynthese nimmt damit eine Schlüsselstellung zur Sicherung der Welternährung ein.

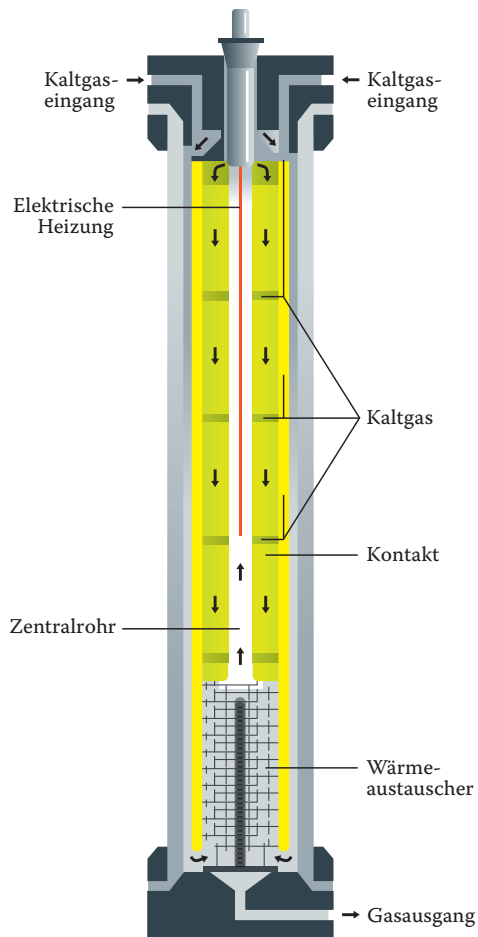


Abb. 13.7

Schema eines Reaktors zur Ammoniak-Synthese

Wirkung des Katalysators

Mit modernen, zur Untersuchung der Oberflächenchemie von Festkörpern geeigneten Methoden konnte 1984 nachgewiesen werden, dass bei der Adsorption eines Stickstoff-Moleküls die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung gelockert wird. Eisen-Atome des Katalysators geben dabei Elektronen an ein Stickstoff-Atom ab, das sich dann an ein Metallatom bindet. Diese Bindung ist gerade stark genug, dass sich die Stickstoff-Atome nicht wieder zu N_2 -Molekülen zusammenlagern, gleichzeitig aber hinreichend schwach, um eine Reaktion mit Wasserstoff-Atomen zu erlauben. Andere Metalle erleichtern die Trennung der N_2 -Moleküle noch wirkungsvoller, binden aber die Stickstoff-Atome so stark an die Metalloberfläche, dass diese nicht mit Wasserstoff-Atomen weiterreagieren können. Solche Metalle sind katalytisch unwirksam.

Auch die H-H -Bindung wird an der Katalysatoroberfläche gelockert, sodass sich Wasserstoff-Atome mit Stickstoff-Atomen zu NH , NH_2 und schließlich zu NH_3 verbinden, das dann desorbiert.

Die Ammoniak-Synthese, Hunger und Erster Weltkrieg

Die Synthese von Ammoniak wurde von Haber und Bosch mit dem Ziel entwickelt, aus Luftstickstoff Dünger herzustellen und damit die Ernährung der Menschheit zu sichern. Zweifellos müsste ohne diese Synthese heute ein noch viel grösserer Teil der Erdbevölkerung hungern. Nicht zufällig erhielt Haber den Nobelpreis noch während des Ersten Weltkriegs. Aber: Salpetersäure HNO_3 , die aus Ammoniak produziert wird, ist auch die Grundlage zur Herstellung von Sprengstoffen aller Art. In Deutschland wurden solche Explosivstoffe bis 1914/15 hauptsächlich aus dem aus Chile importierten Chilesalpeter NaNO_3 (Natriumnitrat) hergestellt. Die Blockade der Mittelmächte (Deutschland, Österreich-Ungarn, Türkei) durch die Alliierten (England, Frankreich, Russland, USA) verhinderte jedoch im Ersten Weltkrieg (1914–1918) die Einfuhr von Salpeter. Ohne Ammoniak-Synthese hätten die Mittelmächte spätestens im Frühjahr 1915 wegen Munitionsmangel den Kampf aufgeben müssen. Ohne Ammoniak-Synthese also kein vier Jahre lang dauernder Krieg, ohne Ammoniak-Synthese aber auch eine mögliche Hungerkatastrophe.

Katalytische Oxidation (Oxidation: Abschnitt 15.1) von Ammoniak – die Gewinnung von Salpetersäure.

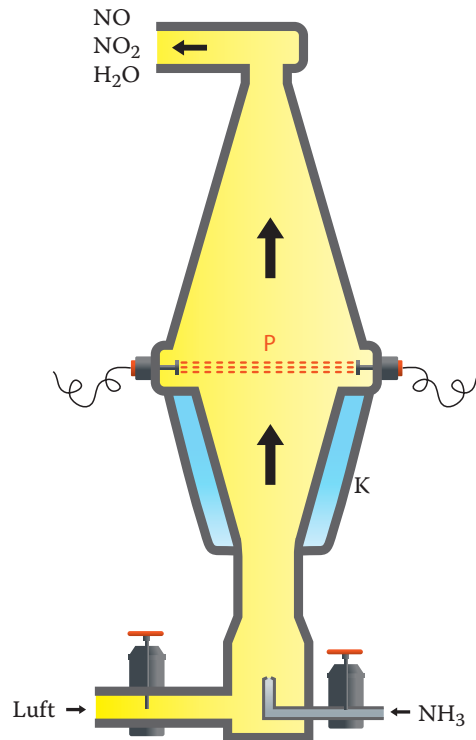
Salpetersäure (HNO_3 , $t_m = -41.6^\circ\text{C}$, $t_b = 83^\circ\text{C}$), neben Ammoniak die wichtigste anorganische Stickstoffverbindung, ist nicht sehr stabil und zersetzt sich besonders unter dem Einfluss von Licht allmählich zu Wasser, Stickstoffdioxid (NO_2) und Sauerstoff:



Das NO_2 bleibt gelöst und bewirkt die gelblich-braune Farbe von konzentrierter oder «rauchender» Salpetersäure. Diese wird in grossen Mengen zur Herstellung von Farb- und Sprengstoffen verwendet. Nitrate, Salze der Salpetersäure, sind wichtige Düngemittel [Natriumnitrat, NaNO_3 ; Kaliumnitrat, KNO_3 ; Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 ; Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$].

Technisch wird Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erzeugt (Ostwald-Prozess). Zur Katalyse verwendet man Drahtnetze aus Platin oder aus Platin-Rhodium-Legierungen, durch die man das Gemisch von Ammoniak und Luft fliessen lässt. Die Verweilzeit am Katalysator ist äusserst kurz (etwa 10^{-4} s), damit das dabei entstehende Stickstoffmonooxid (NO) nicht in seine Elemente zerfällt. Anschliessend an den Reaktor (Abb. 13.8) kommt es zu einer Oxidation von NO zu NO_2 , das man zusammen mit Sauerstoff (Luft) in Wasser zu Salpetersäure überführt. Aus den Restgasen werden die Stickstoffoxide durch Zusatz von etwas Ammoniak an einem V_2O_5 -Kontakt fast völlig zu Stickstoff und Wasser umgesetzt (Abgasreinigung!).



**Abb 13.8**

Schema der Ammoniak-oxidation nach Ostwald.
K: Wasserkühlung;
P: Platindrahtnetze,
elektrisch heizbar

Zentrale Begriffe zum Exkurs 13.5

- › Ammoniak-Synthese
- › Ammoniak-Gleichgewicht
- › Haber-Bosch-Verfahren
- › Stickstoffdünger
- › Stickstoff-Sprengstoffe
- › Chilesalpeter
- › Erster Weltkrieg
- › katalytische Oxidation
- › Salpetersäure