

## Ergänzung/Handout zum Skript

### Allgemeine und Anorganische Chemie

Prof. Dr. Gerold Brachtel  
Fachrichtung WGK im Fachbereich IW der FH-Koblenz  
Campus Höhr-Grenzhausen  
Rheinstr. 56  
D- 56203 Höhr-Grenzhausen

#### Verwendete Zeichen

$P_{\text{ges}}$	Gesamtdruck in bar
$p(A)$	Partialdruck einer beliebigen Komponente (hier: A) in bar
$V$	Volumen in Liter oder in $\text{m}^3$
$[A]$	Konzentration einer beliebigen Komponente (hier: A) in mol/l
$R$	allgemeine Gaskonstante in $\text{bar} \cdot \text{l} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ bzw. $\text{kJ} / (\text{mol} \cdot \text{K})$
$T$	Temperatur in K
$t$	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
$n$	mol; auch dimensionslos: Molzahl
$y$	Reaktionslaufzahl in mol (häufig auch mit $\xi$ bezeichnet, $\xi$ steht für das griechische „x“)
$\Delta_{\text{R}}H$	Enthalpieänderung einer chem. Reaktion, hier meist in kJ/FU (s.u.)
$\Delta_{\text{R}}S$	Entropieänderung einer chem. Reaktion, hier meist in kJ/FU (s.u.)
$\Delta_{\text{R}}G$	Änderung der Freien Enthalpie einer chem. Reaktion, hier meist in kJ/FU (s.u.)
FU	Formelumsatz, bezogen auf die zugrundeliegende chem. Reaktionsgleichung unter Berücksichtigung aller stöchiometrischen Faktoren, die auf $\Delta_{\text{R}}H$ , $\Delta_{\text{R}}S$ und $\Delta_{\text{R}}G$ einwirken
$K_{\text{C}}$	die auf Konzentrationseinheiten bezogene Gleichgewichtskonstante
$K_{\text{P}}$	die auf den Druck bezogene Gleichgewichtskonstante
$x$	Molenbruch
$\Delta$	Differenzbildung ( <i>per definitionem</i> $\text{Zustand}_{\text{Ende}} - \text{Zustand}_{\text{Anfang}}$ )
$\Pi$	Produktbildung (hier nicht verwendet)
$\Sigma$	Summenbildung

Um nicht unnötig vom Wesentlichen abzulenken und das praktische Rechnen nachvollziehbarer zu gestalten, wurde die Symbolik incl. der Indices sparsam gehalten. Beide harmonieren vielleicht nicht immer mit der in der Fachliteratur angegebenen formalen Präzision.

Die Zustandsgrößen  $\Delta_{\text{R}}H$ ,  $\Delta_{\text{R}}S$  und  $\Delta_{\text{R}}G$  werden zweckmäßig in kJ/FU anzugeben. Die Energieeinheit bezieht sich hierbei direkt auf die zugrundeliegende Reaktionsgleichung (= Formelumsatz), d.h. wie die Gleichung mit allen ihren stöchiometrischen Faktoren formuliert wurde. Die Angabe in kJ/mol ist bisweilen nicht eindeutig. Bei Bildungsenthalpien wird sie immer auf 1 mol Produkt gezogen, im Fall von Verbrennungsenthalpien (z.B. in ISO 7966) jedoch auf 1 mol Edukt (= Brennstoff).

Die Reaktionslaufzahl  $y$  kennzeichnet den Fortschritt einer chem. Reaktion. Da Reaktionsgleichungen üblicherweise in molaren Mengen angegeben werden, ist ihre Dimension im Regelfall „mol“.

Zu beachten: in nachfolgenden Berechnungen wurden mehr Nachkommastellen berücksichtigt, als sie tatsächlich angegeben sind. Dieser Umstand ist beim „Nachrechnen“ zu berücksichtigen.

## HABER/BOSCH– Verfahren

In Laborversuchen war es *Fritz Haber* (damals Universität Karlsruhe; Nobelpreis 1918) gelungen, Ammoniak in kleinen Mengen aus den Elementen gemäß der Gleichung



herzustellen. Die Versuche basierten auf eigenen und von *Walter Nernst* (Universität Göttingen; Nobelpreis 1921) durchgeführten Messungen und Berechnungen. Die Versuche wurden bei hohen Drücken, erhöhten Temperaturen und unter Verwendung unspezifischer Katalysatoren (Osmium und Uran) durchgeführt.

Nach Kontakt mit Haber seitens der BASF 1908 [1] wurde der damals erst 34-jährige *Carl Bosch* (Nobelpreis 1931 zusammen mit *Friedrich Bergius* wegen Arbeiten an Hochdrucksynthesen; C.B. war ein Neffe von *Robert Bosch*) mit der technischen Umsetzung dieses Syntheseweges beauftragt. Es wurde in mehrfacher Weise völliges Neuland betreten:

- Entwicklung von Hochdruckreaktoren bis 1000 bar incl. Pumpen, Kompressoren, Ventilen u.a. (*Franz Lappe*, Leiter der ingenieur-technischen Abteilung)
- Systematische Suche nach spezifisch wirksamen Katalysatoren (*Alwin Mittasch*): Entwicklung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Mischkatalysatoren mit Beimengungen von K, Ca und Al- Salzen;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird nachfolgend mit  $\text{H}_2$  zu hochreaktivem, pyrophoren  $\alpha$ - Fe reduziert. Die damals entwickelten Katalysatoren werden noch heute nahezu unverändert verwendet.
- Herstellung von Stickstoff und Wasserstoff ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$ ) in großen Mengen und insbes. hoher Reinheit (Vergiftungsgefahr des Katalysators durch CO ( $\Rightarrow$  Fe- Carbonyle) incl. Entfernung des in der Kohle enthaltenen Schwefels ( $\Rightarrow$   $\text{H}_2\text{S} \Rightarrow \text{FeS}_2$ ; zur Sulfidbildung trägt insbes. auch der in allen technischen Gasen vorhandene Wasserdampf bei).
- In Zusammenarbeit der überaus unterschiedlichen Abteilungen waren die entscheidenden Versuche unter Leitung von C. Bosch bereits nach ca. zwei Jahren praktisch abgeschlossen. Damals war der Begriff eines Projekt- Managers noch unbekannt. Es ging auch so – oder in den Worten von C. Bosch: „Ich glaube, es kann gehen.“

Die erste größere Anlage nahm am 09.09.1913 in LU- Oppau ihren Betrieb auf. 1916/17 war nach kurzer Bauzeit eine großtechnische Anlage in Leuna errichtet.

### 1. Vorüberlegungen

Aus thermodynamischer Sicht erscheint unter Standardbedingungen alles ganz einfach. Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}G$  beträgt mit den in [2] angegebenen Werten

$$\Delta_{\text{R}}G_{298} = -2 \cdot 16,66 \text{ kJ/mol} = -33,3 \text{ kJ/FU} \quad \Rightarrow \text{exergonisch}$$

Die auf bar bezogene Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{P}}$  berechnet sich über die Beziehung

$$K_{\text{P}} = e^{\frac{\Delta_{\text{R}}G}{RT}} \quad \text{mit } T = 298 \text{ K und } R = 0,008314 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K) zu}$$
$$K_{\text{P}} = 6,9 \cdot 10^5 \quad \Rightarrow \text{Gleichgewicht auf der Produktseite}$$

Somit sollte sich unter Standardbedingungen wegen des negativen  $\Delta_{\text{R}}G$ - Wertes Ammoniak freiwillig aus den Elementen in hoher Ausbeute bilden.

ABER: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wegen der hohen Aktivierungsenergie extrem klein. Und über die Reaktionsgeschwindigkeit gibt weder  $\Delta_{\text{R}}G$  noch die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{P}}$  Auskunft. Lösungsmöglichkeiten?

### Erster Weg: Temperaturerhöhung?

Nach dem Prinzip von LE CHÂTELIER/BRAUN (es ist kein Naturgesetz) verlagert sich bei exothermen Reaktionen i.a. das Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite der Edukte.

Dieses eher empirisch formulierte Prinzip wird über den Entropiebegriff der Gleichung  $\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$  etwas deutlicher. Wie sich aus der Reaktionsgleichung ersehen lässt, werden aus 4 mol Edukten 2 mol Ammoniak gebildet. Die Ordnung des Systems nimmt zu bzw. die Entropie  $\Delta_R S$  nimmt ab und bewirkt wegen ihres negativen Vorzeichens eine Vorzeichenumkehr des Terms  $T \cdot \Delta_R S$  in der Gleichung  $\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$ .

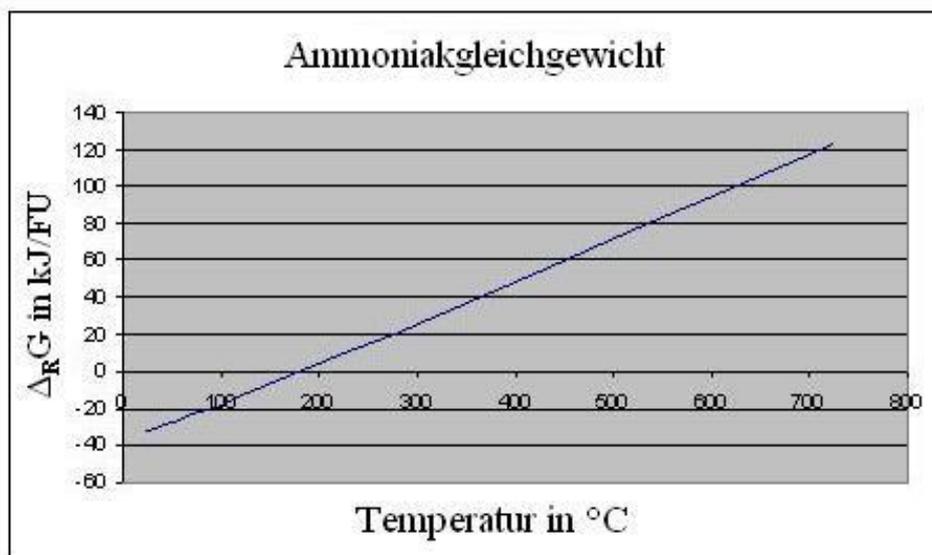
Bei Standardbedingungen ist

$$\Delta_R S_{298} = 2 \cdot S_{298}(\text{NH}_3) - S_{298}(\text{N}_2) - 3 \cdot S_{298}(\text{H}_2)$$

$$\Delta_R S_{298} = 2 \cdot 192,5 - 191,5 - 3 \cdot 130,6 = -198,3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{FU}).$$

Somit wird bei 298 K der negative Wert  $\Delta_R G_{298} = -33,3 \text{ kJ}/\text{FU}$  praktisch nur von dem negativen Enthalpiewert  $\Delta_R H_{298} = -92,4 \text{ kJ}/\text{FU}$  getragen. Bei höheren Temperaturen überwiegt schnell das hier positive Entropieglied  $T \cdot \Delta_R S$ . Bereits ab ca. 180 °C wird  $K_p < 1$  (s. Tabelle und Diagramm). Das Gleichgewicht verlagert sich oberhalb 180 °C auf die Eduktseite.

T in K	300	400	500	600	700	800
$\Delta_R G$ in kJ/FU	-32,45	-11,96	9,53	31,69	54,32	77,28
$K_p$ auf bar bezogen	$4,46 \cdot 10^{-5}$	36,5	0,10	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$



Mit den in [2] angegebenen Werten ergibt sich bis 1500 K in guter Näherung eine lineare Temperaturabhängigkeit für  $\Delta_R G$ . Die Regressionsgleichung lautet

$$\Delta_R G_T = 0,229 \cdot T - 103,87 \text{ in kJ}/\text{FU}. \quad (1)$$

### Zweiter Weg: Druckerhöhung und/oder Katalyse?

Wendet man höhere Drücke an, so wird die Ammoniakbildung auch bei kleiner werdenden Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  beeinflusst. Eine Druckerhöhung begünstigt die Bildung von Ammoniak ganz erheblich. Das MWG – auf die (Partial-) Drücke bezogen – lautet:

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} \quad p(A) = \text{Partialdruck einer Komponente A} \quad (2)$$

Anmerkung 1 (die Dimension von  $K_p$ ):

Die Größe  $p(A)$  spiegelt den Partialdruck einer Komponente A wider.  $K_p$  hat nach (2) wegen  $P^{\Delta n}$  die Dimension  $\text{bar}^{-2}$ . Die über die Beziehung  $K_p = e^{-\frac{\Delta_R G}{RT}}$  berechnete Gleichgewichtskonstante  $K_p$  hat jedoch zwangsläufig keine Dimension. Dieser Widerspruch löst sich, wenn man die im MWG angegebenen Partialdrücke als (dimensionslose) Verhältnisgrößen zum Gesamtdruck  $P_{\text{ges}}$  betrachtet [3].

Anmerkung 2 (der Partialdruck):

Der Partialdruck des Luftstickstoffs beträgt  $p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2) \cdot P_{\text{ges}}$  mit  $P_{\text{ges}} \approx 1 \text{ bar}$ . Da Luft 78 Vol%  $\approx$  mol%  $\text{N}_2$  enthält, ist  $p(\text{N}_2) = 0,78 \text{ bar}$  und der Molenbruch  $x(\text{N}_2) = 0,78$ .

Ersetzt man die Partialdrücke  $p(A)$  durch die Molenbrüche  $x(A) = P_{\text{ges}} / p(A)$ , so lautet das MWG:

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{ges}}^2} \cdot \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2) \cdot x^3(\text{H}_2)} \quad \text{oder} \quad K_p \cdot P_{\text{ges}}^2 = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2) \cdot x^3(\text{H}_2)} \quad (3a; 3b)$$

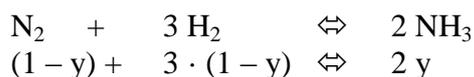
Aus Gleichung (3b) wird deutlich, dass die Ammoniakbildung  $x(\text{NH}_3)$  direkt proportional zum Gesamtdruck  $P_{\text{ges}}$  ist. Selbst bei höheren Temperaturen ( $\Rightarrow$  erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit) mit sehr kleinen Gleichgewichtskonstanten kann bei hohen Drücken noch mit einer ausreichend günstigen Bildung von Ammoniak gerechnet werden. Das Prinzip des kleinsten Zwanges (LE CHÂTELIER/BRAUN) findet hierdurch seine Erklärung. Umgekehrt zerfällt  $\text{NH}_3$  bei Unterdruck ( $< 1 \text{ bar}$ ) und höheren Temperaturen quantitativ in linearer Abhängigkeit von der Zeit wieder in die Elemente. Es ist dies somit eine Reaktion nullter Ordnung [4].

Um bei vorgegebenem  $K_p$  die **Geschwindigkeit** der Gleichgewichtseinstellung zu erhöhen, d.h. die **Aktivierungsenergie** zu erniedrigen, ist die Verwendung geeigneter **Katalysatoren** unerlässlich. Ohne diese verlief auch bei höheren Temperaturen die Gleichgewichtseinstellung und damit die Bildung von Ammoniak nicht schnell genug. Man kann die damaligen systematischen Arbeiten von *Alwin Mittasch* nicht hoch genug einschätzen, wenn man bedenkt, daß die vor ca. 100 Jahren entwickelten Mischkatalysatoren auch noch heute nahezu unverändert verwendet werden. Allerdings lässt sich in Laborversuchen zeigen, dass bei sehr hohen Drücken (ca. 2500 bar) kein spezifischer Katalysator mehr notwendig ist [5]. Die Fe-Wandung des Autoklaven fungiert selbst als Katalysator.

## 2. Gleichgewichtsberechnungen bei $P_{\text{ges}} = \text{const}$

### 2.1. Lösungsweg über die Molenbrüche

Es sollen 1 mol  $\text{N}_2$  mit 3 mol  $\text{H}_2$  umgesetzt werden (= 1 Volumenteil  $\text{N}_2$  + 3 Volumenteile  $\text{H}_2$ ). Bei Reaktionsfortschritt (= zunehmende Ammoniakbildung) gilt:



In Worten: Jeder umgesetzte molare Anteil  $y$  an Ausgangs-  $\text{N}_2$  bildet die doppelte Menge  $\text{NH}_3$  ( $= 2y$ ), bis schließlich die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  erreicht ist. Für Wasserstoff gilt der gleiche Ansatz, jedoch muß dessen Anteil aus Gründen der Stöchiometrie mit dem Faktor „3“ versehen werden.

Die **Molsumme**  $\Sigma n$  aller Komponenten der oben angegebenen Gleichung beträgt  $\Sigma n = \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{NH}_3 = (1 - y) + 3 \cdot (1 - y) + 2y = 4 - 2y \text{ mol}$ .

Die Molenbrüche  $x_i$  ( $\approx$  Volumenteile) der Einzelkomponenten betragen mit  $x(A) = n(A) / \Sigma n$

$$x(\text{N}_2) = \frac{1-y}{4-2y} \quad x(\text{H}_2) = \frac{3 \cdot (1-y)}{4-2y} \quad x(\text{NH}_3) = \frac{2y}{4-2y} \quad (4)$$

Die Größen  $x(A)$  können nun in Gleichung (3a) eingesetzt werden.

$$K_p = \frac{(4-2y)^2}{P_{\text{ges}}^2} \cdot \frac{4y^2}{27 \cdot (1-y)^4} \quad (5)$$

Diese Gleichung höherer Ordnung kann leicht in eine quadratische Gleichung umgeformt werden und nach üblichen Regeln gelöst werden.

Die Quadratwurzel von (5) ergibt

$$P_{\text{ges}} \cdot \sqrt{27 \cdot K_p} \cdot (1-2y+y^2) = (4-2y) \cdot 2y \quad \text{Es sei } w = P_{\text{ges}} \cdot \sqrt{27 \cdot K_p}$$

$$w - 2wy + wy^2 - 8y + 4y^2 = 0$$

$$(w+4) \cdot y^2 - (2w+8) \cdot y + w = 0 \text{ oder in der bekannteren Form}$$

$$A \cdot y^2 + B \cdot y + C = 0$$

$$\begin{aligned} \text{mit } A &= (w+4) \\ B &= -(2w+8) \\ C &= w. \end{aligned}$$

#### Rechenbeispiel

Bei 700 K  $\approx$  430 °C beträgt  $K_p = 8,837 \cdot 10^{-5}$  (auf bar bezogen); mit  $P_{\text{ges}} = 300 \text{ bar}$  ist  $w = 14,65$ . Die Lösung der quadratischen Gleichung erfolgt nach der allgemeinen Formel

$$y_{1/2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad \Rightarrow \quad y_{1/2} = \frac{(2w+8) \pm \sqrt{(2w+8)^2 - 4(w+4) \cdot w}}{2 \cdot (w+4)}$$

Nur die Lösung  $y_1 = 0,5361$  mol ist chemisch sinnvoll ( $y_2 > 1$ ). Einsetzen dieses Wertes in die Molenbruchgleichungen (4) ergibt die Volumenteile  $x(A)$  der Einzelkomponenten. Die Mole  $n(A)$  im Reaktionsgemisch erhält man durch Multiplikation von  $x(A)$  mit  $\Sigma n$ ; hier  $\Sigma n = 4 - 2y = 2,9261$  mol.

	$x(A)$	$n(A)$ in mol
NH <sub>3</sub>	0,3670	1,073
N <sub>2</sub>	0,1583	0,463
H <sub>2</sub>	0,4748	1,389
Summe	1,0000	2,926

In der Praxis findet man jedoch anstelle der berechneten  $x(\text{NH}_3) = 0,367 \approx 37 \text{ Vol\%}$  Ammoniak über 40 Vol% NH<sub>3</sub> (s. Tabelle bei 3.). Einige mögliche Begründungen unter 4.3.

## 2.2. Lösungsweg über die Partialdrücke

Etwas einfacher ist vielleicht eine Berechnung über die Partialdrücke mit  $T = 700 \text{ K}$ ,  $K_P = 8,837 \cdot 10^{-5}$  (auf bar bezogen) und  $P_{\text{ges}} = 300 \text{ bar}$  über folgenden Denkansatz:

- Der unbekannte Partialdruck von  $\text{N}_2$  im Gleichgewicht sei  $p(\text{N}_2)$
- Da die dreifache Menge an  $\text{H}_2$  eingesetzt wird, ist der zugehörige Partialdruck von  $\text{H}_2$   
 $p(\text{H}_2) = 3 p(\text{N}_2)$
- Subtrahiert man vom vorgegebenen Gesamtdruck  $P_{\text{ges}}$  die Partialdrücke von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ , so erhält man den Partialdruck von Ammoniak  
 $p(\text{NH}_3) = P_{\text{ges}} - p(\text{N}_2) - p(\text{H}_2) = P_{\text{ges}} - 4 p(\text{N}_2)$ .

Diese Größen können nun in Gleichung (2) eingesetzt werden. Ergebnis:

$$K_P = \frac{(P_{\text{ges}} - 4p(\text{N}_2))^2}{p(\text{N}_2) \cdot (3p(\text{N}_2))^3} \Rightarrow 27 \cdot K_P \cdot p^4(\text{N}_2) = (P_{\text{ges}} - 4p(\text{N}_2))^2 \quad \text{Quadratwurzel hiervon}$$

$$\sqrt{27 \cdot K_P} \cdot p^2(\text{N}_2) + 4p(\text{N}_2) - P_{\text{ges}} = 0$$

Nach Einsetzen der bekannten Größen  $K_P$  und  $P_{\text{ges}}$  kann  $p(\text{N}_2)$  durch Lösen der quadratischen Gleichung ermittelt werden.

Als chemisch sinnvolle Lösungen erhält man  $p(\text{N}_2) = 47,48 \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 3p(\text{N}_2) = 142,44 \text{ bar}$  und  $p(\text{NH}_3) = 300 - 4p(\text{N}_2) = 110,08 \text{ bar}$ . Setzt man diese Einzelgrößen in Relation zum Gesamtdruck  $P_{\text{ges}} = 300 \text{ bar}$ , so ergeben sich die gesuchten Molenbrüche  $x(\text{A}) = \text{Volumenteile}$  der Komponenten (gleiche Resultate wie zuvor):

	$x(\text{A}) = p(\text{A})/P_{\text{ges}}$
$\text{NH}_3$	0,3670
$\text{N}_2$	0,1583
$\text{H}_2$	0,4748
Summe	1,0000

- Eine nachfolgende Berechnung der Mole von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  sowie von  $\Sigma n$  kann über die mittlere Molmasse des Reaktionsgemisches erfolgen:

$$\bar{M} = 0,367 \cdot 17 + 0,158 \cdot 28 + 0,475 \cdot 2 = 11,62 \text{ g/mol}$$

- Nach Division der Molenbrüche  $x(\text{A})$  durch  $\bar{M}$  erhält man molare Bruchteile  $n_F(\text{A})$  von  $\text{NH}_3$  (= 0,03158),  $\text{N}_2$  (= 0,01362) und  $\text{H}_2$  (= 0,04086) in mol/g
- Diese Werte werden auf die hier vorgelegten Einsatzmengen von 1 mol  $\text{N}_2$  oder 3 mol  $\text{H}_2$  hochgerechnet.

Der Skalierungsfaktor  $F$  beträgt auf 1 mol  $\text{N}_2$  bezogen:

$$F = 1 / (0,01362 + 0,03158 / 2) \text{ in mol / (mol/g)} = 34,00 \text{ g}$$

oder auf 3 mol  $\text{H}_2$  bezogen:

$$F = 3 / (0,04086 + 0,03158 / 1,5) \text{ in mol / (mol/g)} = 34,00 \text{ g}$$

	$x(\text{A}) = p(\text{A}) \cdot P_{\text{ges}}$	$n_F(\text{A}) = x(\text{A}) / \bar{M}$ in mol/g	$n(\text{A}) = n_F(\text{A}) \cdot F$ in mol
$\text{NH}_3$	0,3670	0,03158	1,073
$\text{N}_2$	0,4748	0,04086	0,463
$\text{H}_2$	0,1583	0,01362	1,389
$\Sigma x(\text{A}) =$	1,0000	$\Sigma n(\text{A}) =$	2,926

Die Ergebnisse stimmen mit den Daten in 2.1. überein.

## 2.3. Konsistenzprüfungen

### 2.3.1. Berechnung von $K_C$ über die Beziehung $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

Über die bekannte Beziehung zwischen  $K_P$  und  $K_C$  ist eine Berechnung der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstanten  $K_C$  möglich.

$$T = 700 \text{ K}$$

$$R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$K_P = 8,837 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-2}$$

$$\Delta n = -2 \quad \text{wegen } \Delta n = \sum n(\text{Produkte}) - \sum n(\text{Edukte}) \Rightarrow$$

$$K_C = 8,837 \cdot 10^{-5} \cdot (0,08314 \cdot 700)^2 = \mathbf{0,299 \text{ l}^2 / \text{mol}^2}$$

### 2.3.2. Berechnung von $K_C$ über die bekannten Molenbrüche $x(A)$

Nach der allgemeinen Gasgleichung beträgt das Reaktionsvolumen  $V$  mit

$$T = 700 \text{ K}$$

$$P_{\text{ges}} = 300 \text{ bar}$$

$$R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Sigma n = 2,9261 \text{ mol}$$

$$V = \mathbf{0,5677 \text{ Liter.}}$$

Die gesuchten Konzentrationen  $[A]$  in mol/l erhält man durch Division  $n(A)/V$ . Das Ergebnis tabellarisch zusammengefasst.

	Molenbrüche $x(A)$	mol $n(A) = x(A) \cdot \Sigma n$	Konzentrationen $[A] = n(A) / V$
$\text{NH}_3$	0,3670	1,0739	1,8918
$\text{N}_2$	0,1583	0,4631	0,8158
$\text{H}_2$	0,4748	1,3892	2,4473
Summe	1,0000	2,9261	5,1449

Die im MWG häufig auf Konzentrationen bezogene Gleichgewichtskonstante  $K_C$

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

beträgt mit den oben berechneten Werten  $[A]$

$$K_C = \frac{(1,8918)^2}{0,8158 \cdot (2,4473)^3}$$

$$K_C = \mathbf{0,299 \text{ l}^2 / \text{mol}^2}$$

Die auf zwei unterschiedlichen Wegen berechneten  $K_C$ -Werte stimmen überein.

Die Anwendung der allgemeinen Gasgleichung ist – wegen des hohen Druckes und der damit verbundenen Abweichung vom idealen Gasverhalten – problematisch, eher unzulässig. Sie musste allein aus Gründen der unter 4.1. genannten mathematischen Beziehung zwischen  $K_P$  und  $K_C$  herangezogen werden. Denn diese basiert auf der allgemeinen Gasgleichung.

### 2.3.3. Stöchiometrische Kontrolle



	Edukte	Produkte
N	2	$1,0739 + 2 \cdot 0,4631 = 2$
H	6	$1,5 \cdot 0,4631 + 2 \cdot 1,3892 = 6$

Stöchiometrische Konsistenz ist gegeben.

### 3. Experimentelle Realität

Experimentell ermittelte Ammoniakgehalte (in mol-%) in Abhängigkeit von Temperatur in °C und Druck in bar bei einem Ausgangsverhältnis  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ .

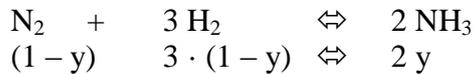
°C	Druck in bar						
	200	300	400	500	600	700	800
300	66,4	74,2	79,5	83,4	86,4	88,7	90,6
320	60,8	69,2	75,1	79,5	83,0	85,7	88,0
340	55,0	64,0	70,4	75,3	79,2	82,3	85,0
360	49,3	58,6	65,4	70,7	75,0	78,6	81,5
380	43,8	53,2	60,3	65,9	70,5	74,4	77,7
400	38,5	47,9	55,1	60,9	65,8	70,0	73,6
420	33,7	42,7	49,9	55,9	61,0	65,4	69,2
440	29,2	37,9	44,9	50,9	56,1	60,6	64,6
460	25,2	33,4	40,2	46,0	51,2	55,9	60,0
480	21,7	29,6	35,7	41,4	46,5	51,1	55,3
500	18,6	25,5	31,6	37,0	41,9	46,5	50,6
520	16,0	22,2	27,9	33,0	37,7	42,1	46,1
540	13,7	19,3	24,5	29,3	33,7	37,9	41,8
560	11,7	16,8	21,5	25,9	30,1	34,0	37,8
580	10,1	14,6	18,8	22,9	26,8	30,5	34,0
600	8,7	12,7	16,5	20,2	23,8	27,2	30,6

Da das polare  $\text{NH}_3$ - Molekül im Gegensatz zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  gut zu verflüssigen ist und auch gut in Wasser löslich ist (Dipolmoment 1,57 debye gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1,82 debye), kann es sehr leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

## 4. Gleichgewichtsberechnungen bei $V = \text{const}$

### 4.1. Lösungsweg über die Molenbrüche

Im vorstehenden Beispiel waren Druck und Temperatur vorgegeben. Die Reaktion



wird in der Technik üblicherweise in einem Druckreaktor mit fest vorgegebenem Volumen durchgeführt.

Bereits hergeleitet wurde die Beziehung (5)

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{ges}}^2} \cdot \frac{(4-2y)^2 \cdot 4y^2}{27 \cdot (1-y)^4}$$

Die Umsetzung von 1 mol  $\text{N}_2$  mit 3 mol  $\text{H}_2$  soll nun in einem Druckreaktor mit  $V = 0,5677$  Liter bei 700 K durchgeführt werden ( $K_p = 8,837 \cdot 10^{-5}$  auf Basis von bar).

Frage: Welcher Gleichgewichtsdruck  $P_{\text{ges}}$  stellt sich ein?

Als Ergebnis muss  $P_{\text{ges}} \approx 300$  bar erhalten werden, wie unter 2. vorgegeben.

Mit  $P_{\text{ges}} = \Sigma n \cdot RT/V$  und  $\Sigma n = 4 - 2y$  ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante  $K_p$

$$K_p = \frac{V^2}{(RT)^2 \cdot (4-2y)^2} \cdot \frac{(4-2y)^2 \cdot 4y^2}{27 \cdot (1-y)^4} = \frac{V^2}{(RT)^2} \cdot \frac{4y^2}{27(1-y)^4} \quad \text{Quadratwurzel:}$$

$$\frac{RT \cdot \sqrt{27 \cdot K_p}}{V} = \frac{2y}{(1-y)^2} \quad \text{Es sei} \quad w = \frac{RT \cdot \sqrt{27 \cdot K_p}}{V} \quad \Rightarrow$$

$$w \cdot y^2 - (2w + 2) \cdot y + w = 0$$

Mit allen bekannten Zahlenwerten ( $K_p$ ,  $RT$ ,  $V$  usw.) ist  $w = 5,00$ . Daher

$$5y^2 - 12y + 5 = 0$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung ergibt  $y_1 = \mathbf{0,5366}$  und  $y_2 = 1,86$ . Nur die Lösung mit  $y_1 = 0,5366$  mol ist chemisch sinnvoll. Somit ist

$\Sigma n = 4 - 2y = 2,927$  mol. Dieser Wert in die allgemeine Gasgleichung eingesetzt:

$P_{\text{ges}} = \Sigma n \cdot RT / V$  ergibt mit  $V = 0,5677$  Liter und  $T = 700$  K

**$P_{\text{ges}} \approx 300,0$  bar**

Dieses Ergebnis war aufgrund der unter Punkt 2.3.2. angestellten Rechnungen zu erwarten. Die Einzelgrößen  $x(A)$ ,  $n(A)$  und  $\Sigma n$  sind dort angegeben.

#### 4.2. Lösungsweg über die Konzentrationen

Mit den Daten  $V = 0,5677$  Liter,  $T = 700$ ,  $K_p = 8,837 \cdot 10^{-5}$  (auf bar bezogen) ist eine Umrechnung von  $K_p$  in  $K_c$  notwendig. Die konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante  $K_c$  hat den Wert  $K_c = 8,837 \cdot 10^{-5} \cdot (0,08314 \cdot 700)^2 = \mathbf{0,299 \text{ l}^2 / \text{mol}^2}$ .

Folgender Denkansatz:

- Bei Einsatz von  $a$  mol/l  $N_2$  nimmt die  $N_2$ -Konzentration um  $y$  ab. Die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration von  $N_2$  im Reaktionsgemisch ist daher  $[N_2] = a - y$
- Da die dreifache Menge an  $H_2$  eingesetzt wird, nimmt dessen Konzentration bis zur Gleichgewichtseinstellung um den dreifachen Wert ab  $[H_2] = 3 [N_2] = 3(a - y)$
- Die Bildung an Ammoniak ist doppelt so groß, wie die Konzentration an Stickstoff abgenommen hat:  $[NH_3] = 2y$ .

Diese Größen können nun in das MWG eingesetzt werden.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \quad \Rightarrow \quad 0,299 = \frac{(2y)^2}{(a-y) \cdot 3^3 (a-y)^3} \quad \Rightarrow \quad 0,299 = \frac{(2y)^2}{27 \cdot (a-y)^4}$$

Die Quadratwurzel ergibt

$$\sqrt{27 \cdot K_c} \cdot (a^2 - 2ay + y^2) = 2y \quad \text{Es sei } w = \sqrt{27 \cdot K_c}$$

$$a^2 w - 2aw y + wy^2 - 2y = 0$$

$$w \cdot y^2 - (2aw + 2) \cdot y + a^2 w = 0 \quad \text{oder in der bekannteren Form}$$

$$A \cdot y^2 + B \cdot y + C = 0$$

mit  $A = w$   
 $B = -(2aw + 2)$   
 $C = a^2 w$ .

$$y_{1/2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

$$y_{1/2} = \frac{(2w + 2) \pm \sqrt{(2w + 2)^2 - 4w \cdot w}}{2 \cdot w}$$

$$y = 0,9458 \text{ mol / l.}$$

Bezogen auf die Einsatzmenge vom 1 mol  $N_2$  und die Volumenvorgabe  $V = 0,5677$  Liter ist

$$\begin{aligned} [N_2] &= a - y = 1 \text{ mol} / 0,5677 \text{ l} - 0,9458 \text{ mol/l} = 0,8157 \text{ mol/l,} \\ [H_2] &= 3[N_2] = 2,4471 \text{ mol/l} \quad \text{und} \\ [NH_3] &= 2y = 1,8916 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Mit diesen Werten beträgt  $K_c = \mathbf{0,299 \text{ l}^2 / \text{mol}^2}$ . Übereinstimmung mit 2.3.2. ist gegeben.

### 4.3. Technische Dimensionen

In der Technik werden jedoch wesentlich größere Druckbehälter mit mehreren  $\text{m}^3$  effektivem Fassungsvermögen eingesetzt.

#### Fiktives Rechenbeispiel

Bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  werden in einen  $60\text{ m}^3$ - Druckreaktor mit Hilfe eines Kompressors  $a = 200\text{ kmol N}_2$  und  $3a = 600\text{ kmol H}_2$  eingebracht. Die Reaktion zu Ammoniak wird mit Hilfe eines Katalysators bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt; dessen Eigenvolumen ist bereits berücksichtigt.

#### Fragen

Mit welchem Druck müssen die Gase mit Hilfe des Kompressors in den Reaktor eingebracht werden?

Welcher Druck hat sich bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt und welche Zusammensetzung ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  in Vol%) hat das Reaktionsgemisch?

#### Lösung

Downscaling. Da sich  $\Delta_R G$  auf einen Formelumsatz mit molaren Größen bezieht, kann man anstelle der beiden Einheiten  $\text{m}^3$  und  $\text{kmol}$  auch die kleineren Einheiten Liter und mol verwenden und die Reaktionsbedingungen folgendermaßen umformulieren:

In einen  $60\text{ l}$ - Druckreaktor werden mit Hilfe eines Kompressors bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$   $a = 200\text{ mol N}_2$  und  $b = 3a = 600\text{ mol H}_2$  eingebracht und bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines Katalysators zu Ammoniak umgesetzt.

Bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  herrscht ein Anfangsdruck  $P_{\text{ges}}$  von

$$P_{\text{ges}} = \Sigma n \cdot RT/V \quad P_{\text{ges}} = 800 \cdot 0,08314 \cdot 293 / 60 \text{ bar} \quad P_{\text{ges}} \approx \mathbf{325 \text{ bar}}$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_P(400\text{ }^\circ\text{C})$  wird über die Regressionsgleichung (1) berechnet.

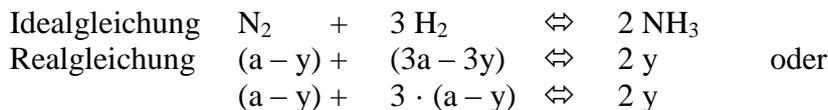
$$\Delta_R G = 0,229 \cdot 673 - 103,87 \text{ in kJ/FU}$$

$$\Delta_R G = 50,25 \text{ kJ/FU}$$

$$K_P = 1,259 \cdot 10^{-4}$$

wegen  $K_P = \exp(-\Delta_R G/(RT))$   
auf bar bezogen.

Anstelle konkreter Molvorgaben ( $200\text{ mol N}_2 + 600\text{ mol H}_2$ ) sollen allgemeine Größen  $a\text{ mol N}_2 + 3a\text{ mol H}_2$  verwendet werden.



Nach diesem Ansatz sind

$$\Delta n(\text{ideal}) = -2 \text{ (dimensionslos)}$$

$$\Sigma n(\text{real}) = (a - y) + 3 \cdot (a - y) + 2y = 4a - 2y \text{ mol}$$

$$\text{Molenbrüche } x(\text{N}_2) = \frac{a - y}{4a - 2y} \quad x(\text{H}_2) = \frac{3a - 3y}{4a - 2y} \quad x(\text{NH}_3) = \frac{2y}{4a - 2y}$$

Gleichgewichtskonstante

$$K_P = \left( \frac{4a - 2y}{P_{\text{ges}}} \right)^2 \cdot \frac{4y^2}{27 \cdot (a - y)^4} \quad (6)$$

Mit dieser allgemeinen Gleichung können die zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen für beliebige Drücke bei Einsatz beliebiger Mengen  $a\text{ N}_2 + 3a\text{ H}_2$  unter der Bedingung  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$  berechnet werden. Sie weichen jedoch von den unter 3. angegebenen Realwerten ab.

Wegen  $\Sigma n = (4a - 2y)$  kann über die allgemeine Gasgleichung der Mol/Druck- Term ausgedrückt werden durch  $\Sigma n / P_{\text{ges}} = V / (RT)$ . Einsetzen in (6) ergibt

$$\boxed{K_p = \left(\frac{V}{RT}\right)^2 \cdot \frac{4y^2}{27(a-y)^4}} \quad (7)$$

Die Quadratwurzel führt zu  $\frac{RT \cdot \sqrt{27 \cdot K_p}}{V} = \frac{2y}{(a-y)^2}$ . Es sei  $w = \frac{RT \cdot \sqrt{27 \cdot K_p}}{V} \Rightarrow$

$$w \cdot y^2 - (2 + 2aw) \cdot y + a^2 w = 0 \quad \Rightarrow \quad y_{1/2} = \frac{(2 + 2aw) \pm \sqrt{(2 + 2aw)^2 - 4 \cdot w \cdot a^2 w}}{2 \cdot w}$$

Nach Einsetzen von  $a = 200$  mol und  $w = 0,0544$  erhält man die beiden Lösungen

$$y_1 = \mathbf{130,67}$$
 mol und  $y_2 = 306,1$ .

Einsetzen der chemisch sinnvollen Lösung  $y_1 = 130,67$  mol in die Molenbruchgleichungen (4) ergibt

$$\mathbf{x(N_2) = 0,129} \quad \mathbf{x(H_2) = 0,386} \quad \mathbf{x(NH_3) = 0,485} \quad (\text{somit ca. 50 Vol\% NH}_3)$$

Im Druckreaktor berechnet sich mit  $\Sigma n = 4a - 2y \approx 800 - 2 \cdot 130 \approx 540$  mol bei 673 K über die allgemeine Gasgleichung ein Gesamt- Druck von

$$\mathbf{P_{\text{ges}} = 502 \text{ bar} \approx 500 \text{ bar.}}$$

In Realität wird gegenüber der oben angeführten Berechnung bei 400 °C und 500 bar wesentlich mehr NH<sub>3</sub> gebildet: ca. 60 Vol% NH<sub>3</sub> (s. Tabelle in 3.). Diese überaus signifikante Diskrepanz lässt sich nicht durch reine Adsorptionsmechanismen von gasförmigem N<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> an der Oberfläche des Katalysators erklären. Es müssen stärkere chemische Kräfte wirken.

1. Wahrscheinlicher erscheinen Reaktionen von H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> mit  $\alpha$ - Fe unter Bildung intermediärer Verbindungen (Hydride, Nitride). Es ist bekannt, dass 1 Vol.- Teil  $\alpha$ - Fe, Raumgruppe I m  $\bar{3}$  m, ca. 19 Vol.- Teile Wasserstoff in atomarer Form auf Zwischengitterplätzen einlagern kann (bekannteres Beispiel: Ni- Metallhydridbatterien). Etwas sehr vereinfacht: „FeH<sub>3</sub>“ + „FeN“  $\Rightarrow$  2 Fe + NH<sub>3</sub>. Als Indiz für die Bildung intermediärer Verbindungen kann die Tatsache angesehen werden, dass bei extrem hohen Drücken kein Katalysator mehr notwendig ist [5]. Auch wäre der in allen technischen Gasen enthaltene Wasserdampf geeignet, eine Hydrolyse von Fe- Nitriden zu NH<sub>3</sub> zu begünstigen. Wenn somit N<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub> unter Hochdruckbedingungen intermediär in  $\alpha$ - Fe als Festkörper (Hydrid bzw. Nitrid) fixiert sind, so tragen sie auch nicht zum Gesamtdruck bei. Unter diesen Gegebenheiten können höhere Eduktmengen eingesetzt werden, die – gegenüber theoretischen Berechnungen – auch zu einer höheren NH<sub>3</sub>- Bildung führen.
2. Im Gegensatz zu H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> wirken zwischen den NH<sub>3</sub>- Molekülen Dipolkräfte, die eine Produktbildung fördern.
3. Eigentlich ist eine Druckberechnung über die allgemeine Gasgleichung  $pV = nRT$  bei sehr hohen Drücken unzulässig. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> weichen vom idealen Gasverhalten ab. Bereits über die altbekannte – indes auch unzutreffende – VAN DER WAALS- Gleichung erhält man in der Tendenz einen niedrigeren Gleichgewichtsdruck, wenngleich hierdurch nicht die so deutlich höher ausfallende NH<sub>3</sub>- Bildung zu erklären ist. Wenn sich jedoch tendenziell ein niedriger Gleichgewichtsdruck einstellt, so können wiederum höhere Eduktmengen eingesetzt werden, die erneut eine höhere NH<sub>3</sub>- Bildung begünstigen.

Zwar eignet sich für eine Druckberechnung die 1873 von J. D. VAN DER WAALS (Nobelpreis für Physik 1910) angegebene Gleichung für reale Gase eigentlich nicht besonders gut, da auch sie für sehr hohe Drücke nicht mehr gültig ist. Sie zeigt jedoch Tendenzen an und sei aus Gründen der Vollständigkeit angeführt.

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Umformen nach p ergibt: 
$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}$$

Die Größen a und b sind experimentell ermittelte individuelle Größen (s. [2]), mit deren Hilfe sich in Kenntnis von n(A) die korrigierten Partialdrücke p(A) der Einzelkomponenten ermitteln lassen.

	a	b	mol n(A)	p(A) in bar
NH <sub>3</sub>	4,225	0,03713	261,3	210,6
N <sub>2</sub>	1,370	0,02651	69,3	65,9
H <sub>2</sub>	0,2453	0,0387	208,0	210,6
P <sub>ges</sub> = Σp(A)				487,1

Kurios sind die übereinstimmenden Partialdrücke von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>. Gegenüber der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich tendenziell ein geringerer Druck, jedoch auch eine neue Gleichgewichtskonstante K<sub>P</sub>. Sie ist indes nicht mehr mit der aus Δ<sub>R</sub>G berechneten kompatibel.

#### 4.4. Konsistenzprüfung

Auch hier soll eine Konsistenzprüfung erfolgen, wie bereits unter 2.3. beschrieben. Gewisse rechnerische Unstimmigkeiten können sich ergeben, da nachfolgend nicht alle Nachkommastellen angegeben sind, wie sie tatsächlich berücksichtigt wurden.

##### 4.4.1. Berechnung von K<sub>C</sub> über die Beziehung $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

Über die bekannte Beziehung zwischen K<sub>P</sub> und K<sub>C</sub> ist eine Berechnung der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstanten K<sub>C</sub> möglich. Mit

$$\begin{aligned} T &= 673 \text{ K} \\ R &= 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ K_P &= 1,259 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2} \\ \Delta n &= -2 \quad \text{wegen } \Delta n = \sum n(\text{Produkte}) - \sum n(\text{Edukte}) \Rightarrow \\ K_C &= 1,281 \cdot 10^{-4} \cdot (0,08314 \cdot 673)^2 = \mathbf{0,394 \text{ (m}^3 / \text{kmol)}^2 \text{ bzw. l}^2 / \text{mol}^2} \end{aligned}$$

##### 4.4.2. Berechnung von K<sub>C</sub> über die bekannten Molenbrüche

Das Reaktionsvolumen V ist bekannt:

$$\underline{V = 60,0 \text{ m}^3}$$

Die gesuchten Konzentrationen [A] in mol/l erhält man durch Division n(A)/V. Das Ergebnis tabellarisch zusammengefasst.

	Molenbrüche x(A)	mol n(A) = x(A) · Σn	Konzentrationen [A] = n(A) / V
NH <sub>3</sub>	0,485	261,3	4,356
N <sub>2</sub>	0,386	208,0	3,467
H <sub>2</sub>	0,129	69,3	1,156
Summe	1,000	538,7	1,072

Die im MWG häufig auf die Konzentrationen bezogene Gleichgewichtskonstante K<sub>C</sub>

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad \text{beträgt mit den oben berechneten Konzentrationen [A]}$$

$$K_C = 0,394 \text{ (m}^3 / \text{kmol)}^2 \text{ bzw. l}^2 / \text{mol}^2$$

Die nach 4.4.1. und 4.4.2. berechneten K<sub>C</sub>- Werte stimmen überein.

Auch hier gilt:

Die Anwendung der allgemeinen Gasgleichung ist – wegen des hohen Druckes und der damit verbundenen Abweichung vom idealen Gasverhalten – problematisch, eher unzulässig. Sie musste allein aus Gründen der unter 4.1. genannten mathematischen Beziehungen zwischen K<sub>P</sub> und K<sub>C</sub> herangezogen werden. Denn diese basiert auf der allgemeinen Gasgleichung.

## 5. Änderungen der Einsatzmengen

Auf Basis des MWG

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad \text{oder} \quad K_P = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

bildet sich offenbar mehr Ammoniak, wenn man die Konzentration bzw. den Partialdruck eines der Edukte erhöht. Ein höherer Anteil an Wasserstoff sollte besonders wirksam sein, da dieser mit der dritten Potenz in das Gleichgewicht eingeht.

Diese im Prinzip richtige Feststellung soll überprüft werden.

### Rechenbeispiel

Im Vergleich zu dem zuvor angeführten fiktiven Rechenbeispiel soll die doppelte Menge an Wasserstoff bei 400 °C in dem 60 m<sup>3</sup>- Druckreaktor eingesetzt werden. Somit

Mit Hilfe eines Kompressors werden bei 20 °C a = 200 kmol N<sub>2</sub> und 6a = 1.200 kmol H<sub>2</sub> in einen 60 m<sup>3</sup>- Druckreaktor eingebracht. Die Reaktion wird mit Hilfe eines Katalysators bei 400 °C durchgeführt. (Zur Berechnung von y ist hier eine numerische Lösung, z.B. nach der regula falsi, erforderlich.)

Die Ergebnisse (downscaling auf „mol“: Umsetzung von 200 mol N<sub>2</sub> + 600 mol H<sub>2</sub> versus 200 mol N<sub>2</sub> + 1.200 mol H<sub>2</sub>) sind nachfolgend gegenübergestellt.

Edukte in mol	200 N <sub>2</sub> + 600 H <sub>2</sub>	200 N <sub>2</sub> + 1.200 H <sub>2</sub>
Verhältnis N : H	<b>1 : 3</b>	<b>1 : 6</b>
T in K	673	673
t in °C	400	400
V in l	60	60
P <sub>ges</sub> (20 °C) in bar	325	568
K <sub>P</sub> auf bar bezogen	1,259 · 10 <sup>-4</sup>	1,259 · 10 <sup>-4</sup>

y in mol	130,67	194,15
$\Sigma n$ in mol	538,66	1011,70
$P_{\text{ges}}$ (400 °C) in bar <sup>1)</sup>	502	943

<sup>1)</sup> Druckberechnung nach der allgemeinen Gasgleichung; auf die Fehlerhaftigkeit dieser Berechnung wurde bereits hingewiesen

Molenbrüche x(A)

x(NH <sub>3</sub> )	0,485	0,384
x(H <sub>2</sub> )	0,386	0,610
x(N <sub>2</sub> )	0,129	0,006
Summe	1,000	1,000

$n(A) = x(A) \cdot \Sigma n$  in mol

n(NH <sub>3</sub> )	261,3	388,3
n(H <sub>2</sub> )	208,0	617,5
n(N <sub>2</sub> )	69,3	5,8
Summe	538,7	1011,7

$[A] = n(A)/V$  in mol/l

[NH <sub>3</sub> ]	4,356	6,472
[H <sub>2</sub> ]	3,467	10,292
[N <sub>2</sub> ]	1,156	0,097
Summe	1,072	1,072

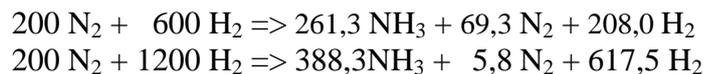
Konsistenzprüfung

$K_C$ <sup>2)</sup> in l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup>	<b>0,394</b>	<b>0,394</b>
$K_C$ <sup>3)</sup> in l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup>	<b>0,394</b>	<b>0,394</b>

<sup>2)</sup>  $K_C$  nach dem klassischen MWG- Ansatz mit den vorstehenden Daten über mol/l berechnet

<sup>3)</sup>  $K_C$  über die Formel  $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$  berechnet

Die Stöchiometrie beider Varianten



ist mit den oben abgegebenen Daten (innerhalb der Fehlertoleranz) stimmig. Bei Berücksichtigung aller Nachkommastellen ist vollständige Übereinstimmung gegeben.

Bewertung

Zwar ist die Aussage richtig, dass eine Erhöhung einer Eduktmenge zu einer höheren Ammoniakbildung führt. Aber: obwohl die doppelte Menge an Wasserstoff eingesetzt wurde und die Wasserstoffkonzentration mit der dritten Potenz in das MWG eingeht, ist die Ammoniakbildung nur um etwa 50% gestiegen (261 mol NH<sub>3</sub> versus 388 mol NH<sub>3</sub>).

Das „Mehr“ an Ammoniak muss mit einem wesentlich höheren apparativen Aufwand erkaufte werden. Denn mit den über die allgemeine Gasgleichung berechneten 940 bar stellt sich ein deutlich höherer Gleichgewichtsdruck ein als beim Einsatz stöchiometrischer Mengen mit ca. 500 bar. Bei stöchiometrischem Einsatz an N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ist bei 20 °C nur ein Anfangsdruck von 325 bar erforderlich, während bei einer H<sub>2</sub>- Verdoppelung ein deutlich höherer Anfangsdruck von fast 570 bar notwendig ist.

Der Umsetzungsgrad des eingesetzten Stickstoffs ist bei höherem Einsatz an  $H_2$  deutlich höher. Der  $N_2$ - Anteil ist von ca. 13 Vol% auf weniger 0,6 Vol% abgesunken. Bei stöchiometrischen Mengen sind von den eingesetzten 25 Vol%  $N_2$  immer noch etwa 13 Vol% im Reaktionsgemisch enthalten. Diese Verschlechterung des  $N_2$ - Umsetzungsgrades erscheint jedoch in Anbetracht des relativ günstigen Preises von Luft- Stickstoff erträglich. Aus Rohstoffsicht ist es somit nicht unbedingt erforderlich, eine möglichst vollständige Umsetzung an  $N_2$  zu erzielen.

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist ein stöchiometrischer Einsatz von  $N_2$  und  $H_2$  wesentlich vorteilhafter, da sich nachfolgende Neubeschickungen des Reaktors nach Entfernen des gebildeten Ammoniaks unproblematischer gestalten: das Verhältnis  $N_2 : H_2 = 1 : 3$  bleibt bis auf einen gewissen apparativ bedingten Verlust an Wasserstoff (über „Bosch- Löcher“) konstant.

Die Erhöhung eines Eduktes vorzunehmen, wie sie z.B. im Labormaßstab bei der Herstellung von Carbonsäureestern praktiziert wird (i.d.R. 1 mol Carbonsäure + 5 mol Alkohol), ist bei der  $NH_3$ - Synthese nicht sinnvoll.

### Literatur

- [1] Im Reiche der Chemie, Firmenschrift zum hundertjährigen Bestehens der Badischen Anilin- & Soda- Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, Econ-Verlag, Düsseldorf/Wien (1965), S. 82.
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76<sup>th</sup> Edition (1995), CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo; Section 5-48 ff (Zustandsgrößen) und 6-48 ff (van der Waals Korrekturfaktoren).
- [3] W. J. Moore, Physikalische Chemie, de Gruyter; Berlin, New York (1973); S. 318.
- [4] K. J. Laidler, Reaktionskinetik I; Bibliographisches Institut Mannheim (1970), S. 44, Übung Nr. 7; H. Ulich, W. Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, 17. Aufl., Steinkopff Verlag, Darmstadt (1970), S. 321.
- [5] Ullmann's Enzyklopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed., Vol. 2, VCH, Weinheim (1985), S. 143 ff; S. 154;.