

Kemijska ravnoteža i Haber-Boschov proces

Babić, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:708185>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tea Babić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

KEMIJSKA RAVNOTEŽA I HABER- BOSCHOV PROCES

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2020. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

10. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

11. rujna 2020.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Haber-Boschov proces	1
<i>1.1.1. Fritz Haber.....</i>	<i>3</i>
<i>1.1.2. Carl Bosch.....</i>	<i>3</i>
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	4
2.1. Kemijska ravnoteža	4
<i>2.1.1. Haberov doprinos fiksiranju atmosferskog dušika.....</i>	<i>5</i>
<i>2.1.2. Izračun termodinamičkih veličina.....</i>	<i>7</i>
2.2. Kinetika Haber-Boschova procesa	11
<i>2.2.1. Katalizatori Haber-Boschova procesa.....</i>	<i>12</i>
<i>2.2.2. Mehanizam Haber-Boschova procesa</i>	<i>13</i>
<i>2.2.3. Biološka fiksacija dušika.....</i>	<i>15</i>
2.3. Budućnost fiksacije dušika	17
<i>2.3.1. Potraga za novim katalizatorima</i>	<i>18</i>
<i>2.3.2. Elektrokemijska redukcija dušika do amonijaka.....</i>	<i>19</i>
<i>2.3.3. Alternative Haber-Boschova procesa</i>	<i>20</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXI

§ Sažetak

U ovom radu je opisan Haber-Boschov proces, proces kojim se iz elementarnog dušika iz atmosfere sintetizira amonijak. Posebna pozornost je obraćena na termodinamičke uvjete i kinetičke zahtjeve koji su omogućili sintezu amonijaka na industrijskoj razini uz optimalno iskorištenje. Prikazan je razvoj Haber-Boschova procesa tijekom povijesti od početka 20. stoljeća pa do danas. Naveden je pregled potencijalnih poboljšanja i alternativa Haber-Boschova procesa.

F. Haber je prvi pokazao da je sinteza amonijaka iz elementarnog dušika i vodika moguća uz zadovoljavajuće iskorištenje uz postavljanje pravih uvjeta i pronalaskom odgovarajućeg katalizatora. Sinteza amonijaka je reverzibilna egzotermna reakcija čija termodinamika zahtijeva visok tlak i nisku temperaturu dok je zbog slabe reaktivnosti dušika potrebna visoka temperatura što je riješeno razvojem povoljnog katalizatora. Za svoja dostignuća Haber i Bosch su nagrađeni Nobelovim nagradama.

Haber-Boschov proces je značajan za napredak civilizacije jer je povećanjem proizvodnje umjetnih gnojiva utjecao na razvoj poljoprivrede i stočarstva a time i porast broja stanovništva. Ovaj proces ostaje relevantna tema za istraživanje i u 21. stoljeću kada Ertl dobiva Nobelovu nagradu između ostalog za objašnjenje mehanizma Haber-Boschova procesa.

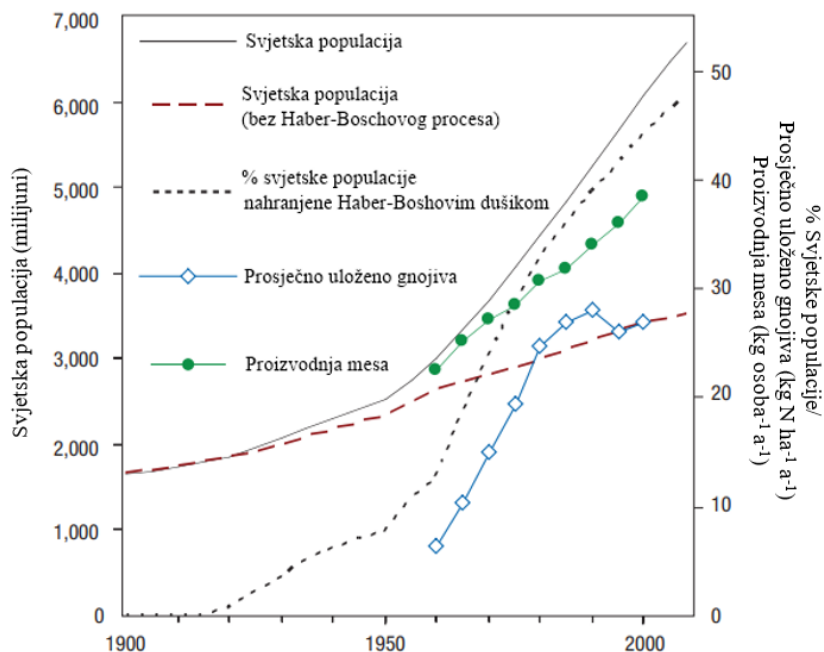
Od svog razvitka proces je neznatno promijenjen. U Haber-Boschov proces se uloži 1-2% svjetskih zaliha energije, a odgovoran je za 1-3% emisije CO₂ u atmosferu zbog načina proizvodnje vodika za sintezu. Kako bi se povećala energetska učinkovitost istražuju se povoljniji katalizatori, načini rada pri blažim energijskim uvjetima i smanjenje emisije CO₂.

§ 1. UVOD

1.1. Haber-Boschov proces

Izravna sinteza amonijaka iz elemenata, odnosno vodika i dušika, uz željezo kao katalizator pri povišenom tlaku i temperaturi naziva se Haber-Boschov proces. Haber-Boschov proces je uvelike utjecao na svijet od 1908. godine, kada je Fritz Haber predao patent za sintezu amonijaka, pa do danas. Prednost Haber-Boschova procesa je što zahtijeva znatno manje uložene energije od bilo kojeg drugog ljudski razvijenog procesa fiksacije dušika iz atmosfere. Prirodne zalihe čilske salitre, natrijeva nitrata su nestajale, a dobivanje reaktivnog dušika kao nusprodukta u industriji ugljena i koksa nije bilo dovoljno efikasno. Dobiveni reaktivni dušik u obliku amonijaka se dalje prevodi u sve druge spojeve dušika koji imaju različite primjene u industriji plastike i umjetnih vlakana, farmaciji, metalurgiji, rudarstvu.

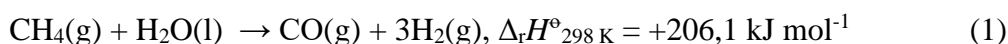
Najveće postignuće Haber-Boschova procesa je to što je nahranio milijarde ljudi preko proizvodnje gnojiva na industrijskoj razini. Procjenjuje se da je Haber-Boschov proces povećao prinos usjeva za 30-50% i tako nahranio oko 4 milijarde ljudi tijekom dvadesetog stoljeća, prikazano na slici 1. Također je prikazano povećanje proizvodnje mesa koje odražava činjenicu da je za uzgoj biljaka koje se koriste za prehranu stoke potrebna veća količina gnojiva bogatim dušikom. Značaj Haber-Boschova procesa povećava se i s razvojem proizvodnje biogoriva koja također zahtijeva upotrebu gnojiva.^{1,2}



Slika 1. Trendovi svjetske populacije uz korištenje Haber-Boschova dušika, te procjena svjetske populacije bez Haber-Boschova dušika kroz dvadeseto stoljeće. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 1.

Značajnija posljedica Haber-Boschova procesa je povećanje proizvodnje eksploziva za koju je također potreban reaktivni dušik. Haber-Boschov proces je osigurao municiju za sve nadolazeće oružane sukobe od Prvog svjetskog rata i tako indirektno usmrtio preko 100 milijuna ljudi.¹

Na godišnju proizvodnju od preko 150 milijuna tona amonijaka Haber-Boschovim procesom odlazi 1-2% svjetske potrošnje energije, a odgovorna je za dio emisije CO₂. Najviše energije je potrebno za proizvodnju vodika potrebnog u Haber-Boschovom procesu, te za pročišćivanje i kompresiju plinova. Elementarni vodik se najvećim dijelom proizvodi parnim reformiranjem metana vodenom parom pri temperaturi 800-1000 °C, jednadžba reakcije (1).³



Osim velike potrošnje energije i emisije stakleničkih plinova reaktivni dušik koji se dobiva Haber-Boschovim procesom odlazi u okoliš i narušava ekosustave, utječe na ravnotežu stakleničkih plinova, povećava koncentraciju ozona u troposferi, a smanjuje u stratosferi te utječe na pH-vrijednost tla.¹

Za razvoj sinteze amonijaka na industrijskoj razini Haber je dobio Nobelovu nagradu 1918. godine, a Carl Bosch 1931. godine. Godinama kasnije sinteza amonijaka ostaje relevantna tema istraživanja. Za napredak u površinskoj kemiji, u što ulaze i saznanja o mehanizmu sinteze amonijaka Gerhard Ertl dobiva Nobelovu nagradu 2007. godine.^{1,4}

U ovom radu bit će dan povijesni pregled razvoja Haber-Boschova procesa s posebnim osvrtom na uvjete pri kojima je iskorištenje reakcije najveće. Razmotrit će se termodinamika ove reakcije i uspostavljanje ravnotežnog stanja, kao i kinetika reakcije koja uključuje mehanizam i odabir najpovoljnijeg katalizatora.

1.1.1. Fritz Haber

Fritz Haber je rođen u tadašnjoj Pruskoj u židovskoj obitelji 1868. godine, a umro je 1934. godine. Bio je veliki patriot i svojim je znanstvenim radom pomogao Njemačkoj u Prvom svjetskom ratu. Radio je na razvoju eksploziva i kemijskog oružja. Upravo je fiksiranje atmosferskog dušika omogućilo Njemačkoj proizvodnju vlastitih eksploziva, a tako i prednost u ratu. U svom Nobelovom predavanju 1920. godine ipak kao glavnu motivaciju za sintezu amonijaka pronalazi u sve većoj potražnji hrane.^{5,6}

Haberov doprinos fiksiranju atmosferskog dušika očituje se u pronalasku odgovarajućeg tlaka za sintezu amonijaka, prepoznao je da tlak mora biti veći nego je dotad razmatrano, te u recikliranju plinova. Konstruirao je aparaturu za kontinuiranu proizvodnju amonijaka koja reciklira plinove nakon odvajanja amonijaka kondenzacijom. Haberov princip recikliranja se počeo koristiti i u mnogim drugim reakcijama pri visokom tlaku. Razmatrao je uranij i osmij kao najbolje katalizatore, no suradnik Alwin Mittasch (BASF) ih je zamijenio s jeftinijom varijantom, odnosno željezom uz primjese aluminijske i kalijeve.^{2,6}

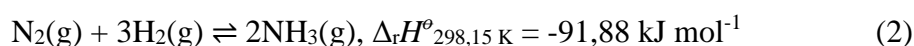
1.1.2. Carl Bosch

Carl Bosch je bio njemački kemičar i inženjer. Rodio se 1874. godine, a umro je 1940. godine. Uz Alwina Mittascha radio je u kemijskoj tvrtki BASF (njem. *Badische Anilin & Soda-Fabrik*). Njima je Haber predstavio svoju ideju za sintezu amonijaka pri visokom tlaku i temperaturi. Bosch je razvio opremu kojom je Haberova ideja prevedena na industrijsku razinu.^{2,7}

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Kemijska ravnoteža

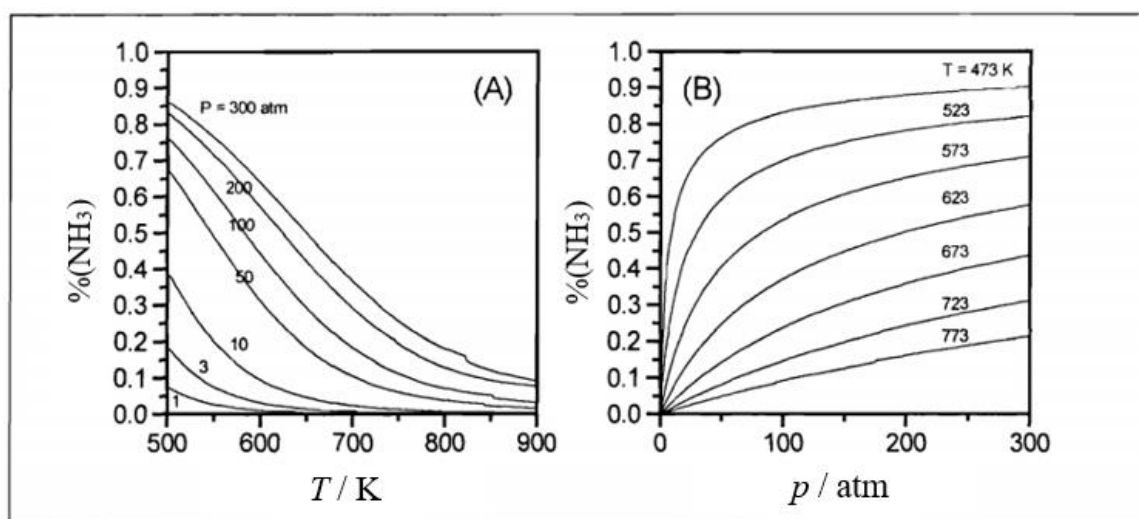
Dušik i vodik reagiraju u omjeru 1:3 pri čemu nastaje amonijak. Reakcija je reverzibilna i egzotermna, i dana s jednadžbom (2).⁸



Tlačna konstanta ravnoteže za danu reakciju dana je s izrazom (3).²

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

La Chatelierovo pravilo kaže da kada se ravnoteža reakcije naruši vanjskim utjecajima, ona se pomiče u smjeru koji će umanjiti taj vanjski utjecaj. Prema tome egzotermna reakcija, u kojoj dolazi do oslobađanja topline, je favorizirana pri nižim temperaturama. U reakcijama u kojima sudjeluju plinovite tvari, poput sinteze amonijaka iz elemenata, tlak ima utjecaj na ravnotežu. Povećanjem množine čestica plinova tijekom kemijske reakcije se povećava i tlak, što znači da se povećanjem tlaka ravnoteža reakcije pomiče prema manjem broju čestica plina. U slučaju sinteze amonijaka iz elemenata nastanak amonijaka je stoga favoriziran pri niskoj temperaturi i visokom tlaku, što se može vidjeti i prema ravnotežnom množinskom udjelu dobivenog amonijaka pri različitim tlakovima i temperaturama na slici 2.²



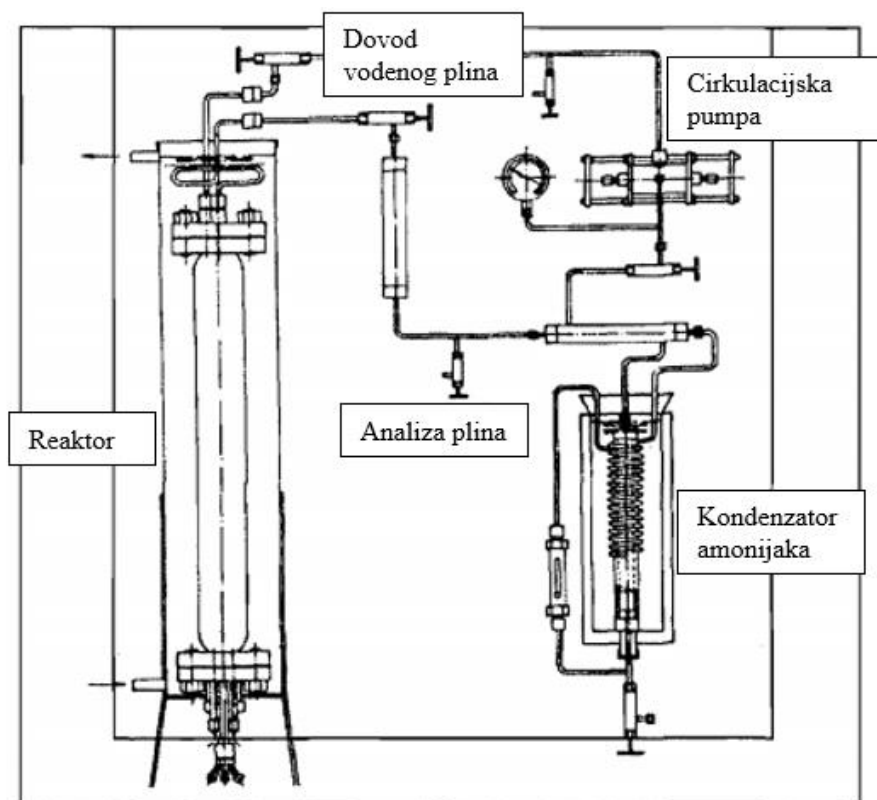
Slika 2. Ravnotežni množinski udjeli amonijaka pri različitim temperaturama i stalnim tlakovima (A) i pri različitim tlakovima i stalnim temperaturama (B), $n_0(\text{N}_2) : n_0(\text{H}_2) = 1 : 3$.

Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 2.

Ramsey i Young su proučavali raspadanje amonijaka pri temperaturama oko 800 °C. U eksperimentima im je na željeznom nosaču zaostajao neraspadnuti amonijak što ukazuje na reverzibilnost reakcije raspada amonijaka, odnosno njegove sinteze.⁸

2.1.1. Haberov doprinos fiksiranju atmosferskog dušika

Haber je sintezu amonijaka počeo raditi pri višim tlakovima. Koristio je kompresor koji je mogao postići do 200 atm. Pri tlaku od 200 atm dobivao je velike količine amonijaka pri 700 °C uz dotada poznate katalizatore. Zadovoljavajuće rezultate davali su mangan i željezo, a još bolja katalitička svojstva pokazali su osmij i uranij koji kataliziraju sintezu i pri 500-600 °C. Uz suradnika Roberta Le Rossignola razvio je aparaturu koja reciklira plinove, odvaja nastali amonijak i održava stalan tlak. Odvajanjem produkta, odnosno amonijaka također se povećalo iskorištenje reakcije. Shema aparature uz pomoć koje je Haber demonstrirao sintezu 80 g amonijaka 1909. godine prikazana je na slici 3.⁸



Slika 3. Shema aparature za sintezu amonijaka koju su konstruirali Haber i Rossignol (demonstracija 1909. godine). Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 2.

Haber je odredio ovisnost empirijske konstante ravnoteže o temperaturi za reakciju stvaranja amonijaka (reakcija (2) s duplo manjim stehiometrijskim koeficijentima):^{8,9}

$$\log \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \times p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{9,591}{4,571 \times T} - \frac{498}{1,985} \log T - \frac{0,00046 \times T}{4,571} + \frac{0,85 \times 10^{-6}}{4,571} T^2 + 2,10, \quad (4)$$

gdje je tlak p u atm, a temperatura T u K. Rezultati su prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Haberovi rezultati iskorištenja reakcije pri sintezi amonijaka. Svi tlakovi p su prikazani u atm. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 8.

$t / ^\circ\text{C}$	T / K	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \times p_{\text{H}_2}^{3/2}} / \text{atm}^{-1}$	$-\log \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \times p_{\text{H}_2}^{3/2}} / \text{atm}^{-1} \right)$	% (NH ₃ , ravnoteža)			
				1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	473	0,1807	0,660	15,3	67,6	80,6	85,8
300	573	1,1543	0,070	2,18	31,8	52,1	62,8
400	673	1,8608	0,0138	0,44	10,7	25,1	36,3
500	773	2,3983	0,0040	0,129	3,62	10,4	17,6
600	873	2,8211	0,00151	0,049	1,43	4,47	8,25
700	973	3,1621	0,00069	0,0223	0,66	2,14	4,11
800	1073	3,4417	0,00036	0,0117	0,35	1,15	2,24
900	1173	3,6736	0,000212	0,0069	0,21	0,68	1,34
1000	1273	3,8679	0,000136	0,0044	0,13	0,44	0,87

Haber je također odredio ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta amonijaka pri stalnom tlaku o temperaturi između 309 °C i 523 °C danog s (5)

$$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} = 36,07 + 1,46 \times 10^{-2} \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right) + 2,13 \times 10^{-5} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 \quad (5)$$

te izraz za entalpiju sinteze amonijaka pri stalnom tlaku za temperaturu u °C dan s (6).^{8,9}

$$\frac{\Delta_r H}{\text{J mol}^{-1}} = 45\,815 + 20,30 \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right) - 3,89 \times 10^{-3} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 - 7,11 \times 10^{-6} \times \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^3 \quad (6)$$

2.1.2. Izračun termodinamičkih veličina

Slijedi izračun termodinamičkih veličina s krajnjom svrhom određivanja iskorištenja reakcije odnosno množinskog udjela dobivenog amonijaka pri 573,15 K i 200 atm, uvjetima pri kojima se proizvodi amonijak te pri kojima je i Haber radio svoj izračun. Nadalje su izračunate vrijednosti uspoređene s onima koje je Haber objavio u svom radu.⁸ Za izračun termodinamičkih veličina u reakciji sinteze amonijaka iz elemenata korišteni su podaci iz Tablice 2.¹⁰

Tablica 2. Termodinamička svojstva plinova (N_2, H_2 i NH_3). Znak $^\circ$ označava da je $p^\circ = 1,013 \times 10^5$ Pa. Vrijednosti reakcijskih entalpija stvaranja i molarnih entalpija sudionika reakcije dane su za 298,15 K. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 10.

$N_2(g)$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0
	$S_m^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	191,610
	$C_{p,m}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$29,192 - 1,121 \times 10^{-3} T/\text{K} + 3,092 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$
$H_2(g)$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0
	$S_m^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	130,679
	$C_{p,m}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$25,855 + 4,837 \times 10^{-3} T/\text{K} + 1,584 \times 10^{-5} (T/\text{K})^{-2} - 0,372 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$
$NH_3(g)$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-45,940
	$S_m^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	192,778
	$C_{p,m}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$25,794 + 31,623 \times 10^{-3} T/\text{K} + 0,351 \times 10^{-5} (T/\text{K})^{-2}$

Prvo će se razmotriti reakcijske veličine za reakciju sinteze amonijaka prikazanu jednadžbom (2). Važno je napomenuti da se u izračunu ne koristi standardni tlak $p^\circ = 1$ bar, već se uzima da je $p^\circ = 1,013 \times 10^5$ Pa za sve veličine označene superskriptom $^\circ$.

Reakcijska entalpija pri 298,15 K izračunata je iz entalpija stvaranja reaktanata i produkata reakcije (2) i njihovih stehiometrijskih koeficijenata:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \sum_{n=1}^i v_i \Delta_f H_i^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) \\
 &= 2 \times (-45,940 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 - 3 \times 0 \\
 &= -91,88 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Reakcijska entropija pri 298,15 K dobivena je izračunom sume molarnih entropija reaktanata i produkata reakcije (2) s odgovarajućim stehiometrijskim koeficijentima:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S^\circ &= \sum_{n=1}^i v_i S_i^\circ = 2S_m^\circ(\text{NH}_3) - S_m^\circ(\text{N}_2) - 3S_m^\circ(\text{H}_2) \\
 &= 2 \times (192,778 \text{ kJ mol}^{-1}) - 191,610 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \times 130,679 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -198,091 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Iz temperaturnih ovisnosti toplinskih kapaciteta svih sudionika reakcije (2) izvedena je temperaturna ovisnost reakcijskog toplinskog kapaciteta pri čemu su korišteni izrazi za temperaturne ovisnosti toplinskih kapaciteta svih sudionika reakcije (Tablica 2.):

$$\begin{aligned}
 \Delta_r C_{p,m}^\circ &= \sum_{n=1}^i v_i C_{p,m,i}^\circ = 2C_{p,m}^\circ(\text{NH}_3) - C_{p,m}^\circ(\text{N}_2) - 3C_{p,m}^\circ(\text{H}_2) \\
 &= -55,169 + 49,856 \times 10^{-3} T/\text{K} - 4,05 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2} - 1,976 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2
 \end{aligned} \tag{9}$$

Na temelju temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta i izračunate reakcijske entalpije, odnosno entropije pri 298,15 K izračunate su i vrijednosti reakcijske entalpije i entropije pri 573,15 K:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ(573,15 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) + \int_{298,15}^{573,15} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \\
 &= -101,837 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S^\circ(573,15 \text{ K}) &= \Delta_r S^\circ(298,15 \text{ K}) + \int_{298,15}^{573,15} \frac{\Delta_r C_{p,m}^\circ}{T} dT \\
 &= -222,235 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{aligned} \tag{11}$$

Na temelju izračunatih reakcijske entalpije i entropije određena je i reakcijska Gibbsova energija pri 573,15 K:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(573,15 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ(573,15 \text{ K}) - T\Delta_r S^\circ(573,15 \text{ K}) \\ &= 25,594 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}\quad (12)$$

Iz poznate reakcijske Gibbsove energije izračunata je i standardna konstanta ravnoteže reakcije prikazane jednadžbom (2) pri 573,15 K:

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(573,15 \text{ K})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-25\,594}{8,314 \times 573,15}\right) = 4,649 \times 10^{-3}\quad (13)$$

Daljnji račun koristi pretpostavku idealnosti, odnosno aproksimaciju da su koeficijenti aktiviteta $\phi_i = 1$. Tada je moguće povezati tlačnu konstantu ravnoteže danu izrazom (3) sa standardnom konstantom ravnoteže:

$$K^\circ = \frac{\frac{\phi(\text{NH}_3)^2 p(\text{NH}_3)^2}{(p^\circ)^2}}{\frac{\phi(\text{N}_2)p(\text{N}_2)\phi(\text{H}_2)^3 p(\text{H}_2)^3}{(p^\circ)^4}} = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3} \times (p^\circ)^2 = K_p \times (p^\circ)^2\quad (14)$$

Kako bi se izračunao množinski udio amonijaka u ravnoteži pri 200 atm i 573,15 K, treba izvesti izraz koji povezuje standardnu konstantu ravnoteže s množinama tvari u ravnoteži izraženih preko doseg reakcije označenog simbolom y (Tablica 3.).

Tablica 3. Množine tvari od početka reakcije do postizanja ravnoteže u reakciji sinteze amonijaka iz dušika i vodika, pri čemu je y doseg reakcije. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 10.

	$n(\text{N}_2) / \text{mol}$	$n(\text{H}_2) / \text{mol}$	$n(\text{NH}_3) / \text{mol}$	$\sum n_i / \text{mol}$
$t = 0$	1	3	0	4
t_{eq}	$1-y$	$3-3y$	$2y$	$4-2y$

Za parcijalni tlak plina u plinskoj smjesi vrijedi izraz (15), pri čemu je x_i množinski udio, a p_{uk} ukupni tlak reakcijske smjese koji u ovom slučaju iznosi 200 atm.

$$p_i = x_i p_{\text{uk}}\quad (15)$$

Množinski udjeli sudionika reakcije raspisani su preko dosega y / mol :

$$x(\text{N}_2) = \frac{1-y}{4-2y}, \quad x(\text{H}_2) = \frac{3-3y}{4-2y}, \quad x(\text{NH}_3) = \frac{2y}{4-2y}\quad (16)$$

gdje je ukupna množina čestica plina u ravnotežnom stanju $4-2y$ mol.

U izraz (14) uvršteni su izrazi za parcijalne tlakove plinovitih sastojaka (15) i njihove množinske udjele (16) te je određen doseg reakcije y /mol. Uzima se da je $p^\circ = 1$ atm, a $p_{\text{uk}} = 200$ atm.

$$K^\circ = \frac{x(\text{NH}_3)^2 p_{\text{uk}}^2}{x(\text{N}_2) p_{\text{uk}} x(\text{H}_2)^3 p_{\text{uk}}^3} \times (p^\circ)^2 = \frac{\left(\frac{2y}{4-2y}\right)^2}{\left(\frac{1-y}{4-2y}\right)\left(\frac{3-3y}{4-2y}\right)^3} \times \frac{(p^\circ)^2}{p_{\text{uk}}^2}$$

$$= \frac{4y^2(4-2y)^2}{(1-y)(3-3y)^3} \times \frac{1}{200^2} = 4,649 \times 10^{-3} \Rightarrow y = 0,769 \text{ mol} \quad (17)$$

Ravnotežni doseg reakcije sinteze amonijaka pri 200 atm i 573,15 K iznosi $y = 0,769$ mol. Na temelju dobivene vrijednosti za doseg naposljetku je izračunat ravnotežni množinski udio amonijaka pri istim uvjetima:

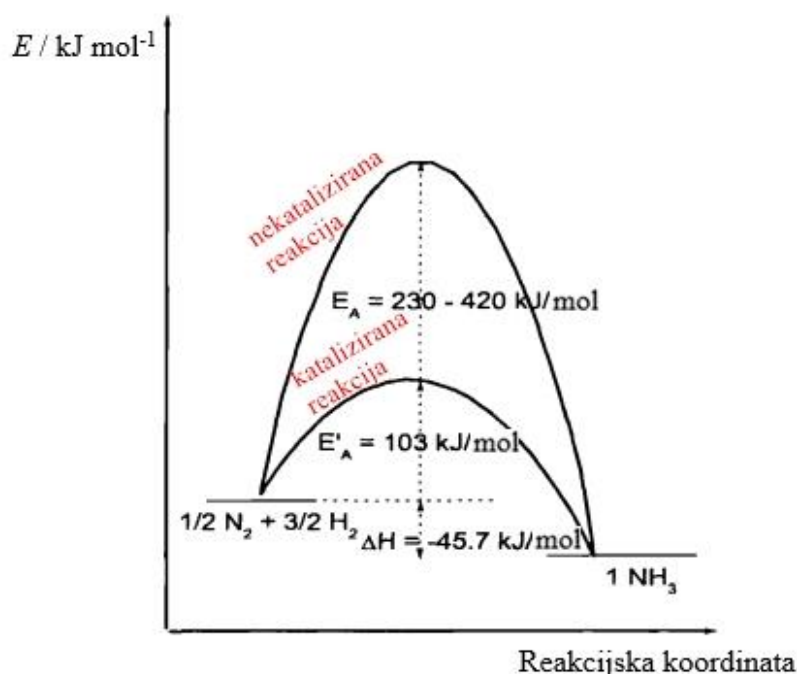
$$x(\text{NH}_3) = \frac{2y / \text{mol}}{(4-2y) / \text{mol}} = \frac{2 \times 0,769}{4 - 2 \times 0,769} = 0,6247 = 62,47 \% \quad (18)$$

Izračunati množinski udio amonijaka $x(\text{NH}_3) = 62,47 \%$ pri 200 atm i 573,15 K, odnosno 300 °C slaže se s množinskim udjelom amonijaka koji je dobio Fritz Haber u svojem eksperimentu $x(\text{NH}_3, \text{Haber}) = 62,8 \%$ (Tablica 1.) uz odstupanje od 0,33%.^{8,9,10}

2.2. Kinetika Haber-Boschova procesa

Sinteza amonijaka je reverzibilna i egzotermna reakcija, prikazana jednadžbom (2). Termodinamika sinteze nalaže da je ona termodinamički povoljnija pri nižim temperaturama, no potrebno je promotriti mehanizam i kinetiku sinteze. Mehanizam ove reakcije uključuje elementarne procese odnosno atomizaciju molekule vodika i molekule dušika. Da bi došlo do atomizacije molekula vodika i dušika potrebna je velika energija te je pri niskim temperaturama brzina ovih reakcija jako mala. Molekula dušika sadrži jaku trostruku vezu između atoma dušika $\Delta_b H(N\equiv N) = 946 \text{ kJ mol}^{-1}$ stoga se dovoljna energija za atomizaciju postiže tek pri temperaturama od $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Molekula vodika sadrži jednostruku vezu između atoma vodika $\Delta_b H(H-H) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$, za čiju su atomizaciju potrebne temperature od $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Do reakcije neće doći pri nižim temperaturama jer molekule neće imati dovoljno energije. Treba uzeti u obzir da pri višim temperaturama dolazi i do raspada amonijaka na elemente.^{2,11}

Problem je riješen upotrebom povoljnog katalizatora. Uloga katalizatora je smanjivanje energije aktivacije reakcije, promjena mehanizma reakcije, a time i povećanje brzine reakcije. Utjecaj željezovog katalizatora na energiju aktivacije stvaranja amonijaka prikazan je na slici 4.¹¹



Slika 4. Utjecaj željezovog katalizatora na energiju aktivacije stvaranja amonijaka.

Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 2.

Upotrebom odgovarajućeg katalizatora postignuta je sinteza amonijaka pri temperaturama od 400-700 °C te pri tlaku iznad 200 atm uz prihvatljivo iskorištenje. Upravo Haber je obratio pozornost i na kinetiku tako što je uz količinu nastalog amonijaka promatrao i količinu nastalog amonijaka po volumenu katalizatora po vremenu kao kriterij za pronalazak odgovarajućeg katalizatora.^{2,8}

2.2.1. Katalizatori Haber-Boschova procesa

Jedan od problema fiksacije atmosferskog dušika koji je Haber riješio bio je pronalazak optimalnog katalizatora. Trebalo je pronaći katalizator koji će biti aktivan pri 500-600 °C. Ispitivao je tada poznate katalizatore krom, mangan, željezo i nikal, od kojih se kao najbolji pokazali mangan i željezo. Također su velik potencijal pokazali uranij, a posebice osmij.⁸

Mittasch iz kemijske tvrtke BASF je zaslužan za razvoj katalizatora koji je i danas najčešće u upotrebi. Mittasch je uočio da je za industriju najpovoljniji katalizator željezo te je dodavanjem oksidnih primjesa poboljšao katalitičku aktivnost željeza. Mittaschov katalizator iz 1909. godine sastoji se od smjese Fe, Al₂O₃, CaO i K₂O te od tad služi kao model za sve katalizatore sličnog tipa.^{12,13}

Al₂O₃ i CaO su strukturni promotori. Ne dolazi do njihove redukcije tijekom aktivacije katalizatora hidriranjem, stoga se nakupljaju na površini katalizatora između malih čestica reduciranog željeza i sprječavaju njihovo sinteriranje. Nakon redukcije Al₂O₃ nalazi se u obliku kristalnih zrna jednolično raspoređenih između čestica željeza. CaO se velikim dijelom nalazi u obliku većih čestica. Na taj način povećavaju specifičnu površinu katalizatora i direktno utječu na njegovu katalitičku aktivnost.^{13,14}

K₂O je elektronski promotor. Raspršeni K₂O na površini katalizatora utječe na njegovu specifičnu aktivnost. Dodavanjem K₂O energija adsorpcije molekule dušika na površinu katalizatora povećava se za 10-15 kJ mol⁻¹, a K⁺ kationi potiču disocijaciju adsorbiranih molekula dušika. Disocijacija dušika je najsporiji korak reakcije stoga dolazi do povećanja ukupne brzine reakcije.^{12,14,15}

2.2.2. Mehanizam Haber-Boschova procesa

Gerhard Ertl dobitnik je Nobelove nagrade iz kemije 2007. godine. Područje njegovog rada bila je heterogena kataliza između ostalog na primjeru Haber-Boschova procesa. Ertlov rad doveo je do boljeg razumijevanja mehanizma Haber-Boschova procesa.¹⁵

Prvi koraci mehanizma su adsorpcija molekula vodika i dušika na površinu katalizatora, nakon čega dolazi do disocijacije vodika (19). Ertl je pokazao da nakon adsorpcije molekule dušika dolazi i do njene disocijacije na površini katalizatora (20). Disocijacija dušika je najsporiji korak reakcije, a koraci nakon su vrlo brzi. Ertl je zato došao na ideju da promatra i reakcije u suprotnom smjeru, u smjeru disocijacije amonijaka na površini katalizatora.



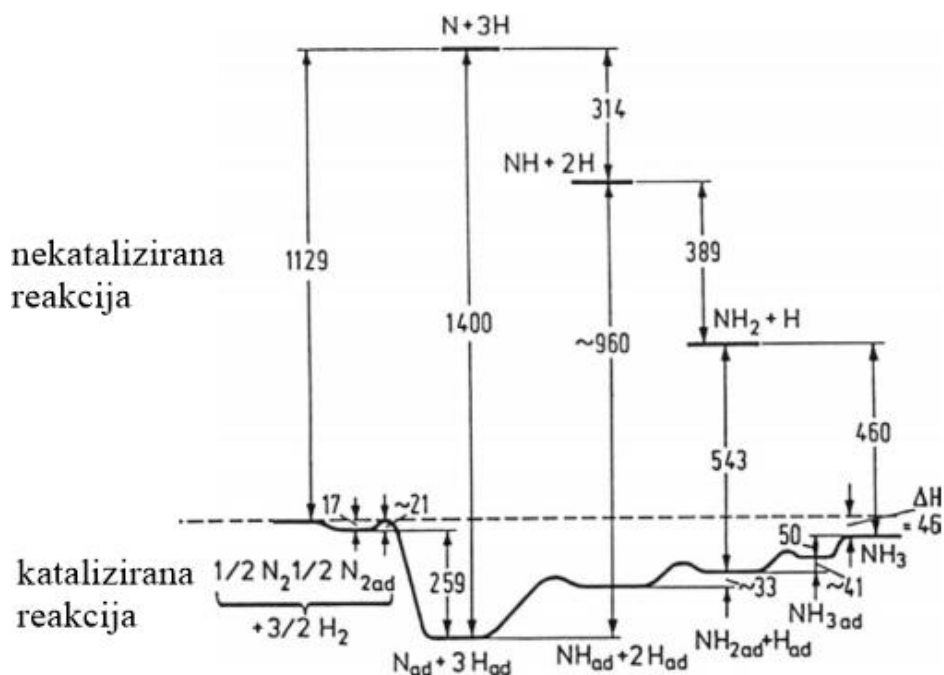
Pretpostavio je da se na adsorbirani dušik dodaju adsorbirani atomi vodika jedan po jedan, reakcije (21)-(23).



Posljednji korak je desorpcija molekule amonijaka s površine katalizatora, reakcija (24).^{14,15}



Ertl je predložio i energetska dijagram mehanizma Haber-Boschova procesa prikazan na slici 5. Mogu se uočiti velike razlike u energiji aktivacije za kataliziranu reakciju u odnosu na nekataliziranu, posebice kod disocijacije molekule dušika.¹²



Slika 5. Energetski dijagram sinteze amonijaka iz elemenata. Energije su prikazane u kJ mol^{-1} . Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 12.

Korak koji određuje brzinu reakcije je najsporiji korak odnosno disocijacija dušika (20). Brzina reakcije za veliki broj katalizatora može se prikazati Temkin-Pyzhevovom jednačbom koja je izvedena temeljem Langmuirovog modela ravnotežne reakcije adsorpcije plinova na krute površine. Opisuje ovisnost brzine nastanka amonijaka o parcijalnim tlakovima sudionika reakcije:

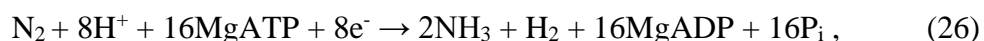
$$\frac{dp_{NH_3}}{dt} = k_1 \times p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (25)$$

pri čemu su k_1 i k_2 konstante brzine reakcija sinteze odnosno raspada amonijaka, a α je konstanta koja ovisi o katalizatoru. U slučaju željezovog katalizatora pri $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ $\alpha = 0,5$.^{12,16}

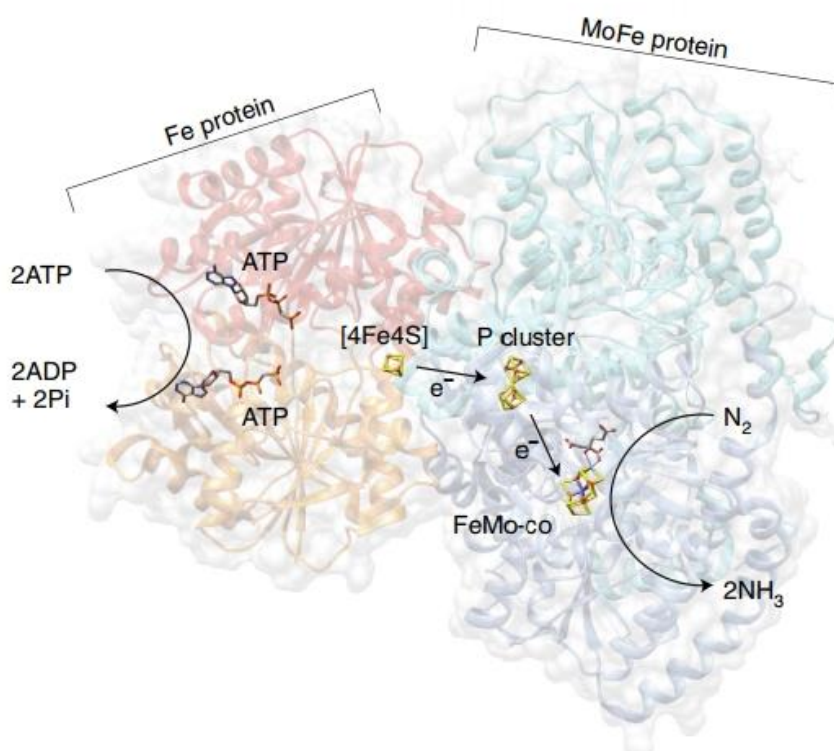
2.2.3. Biološka fiksacija dušika

Mikroorganizmi koji su sposobni fiksirati atmosferski dušik u biološki važne spojeve dušika zovu se diazotrofi. Mali broj vrsta arheja, bakterija i cijanobakterija čine diazotrofe. Zajedničko im je što su prokarioti i posjeduju enzim nitrogenazu koja im omogućava fiksaciju atmosferskog dušika. Pojedine biljke, od kojih se najviše spominju mahunarke, su u simbiozi s diazotrofima. Mahunarke imaju velik doprinos kruženju dušika u prirodi, one atmosferski dušik fiksiraju u spojeve poput amonijaka, nitrata i organskih spojeva dušika.¹⁷

Nitrogenaze su enzimi koji djeluju na atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 40 °C. Reakcija nitrogenaze u optimalnim uvjetima:



gdje su ATP - adenzin trifosfat, ADP - adenzin difosfat te P_i - anorganski fosfat. Energija potrebna za kidanje $\text{N}\equiv\text{N}$ trostruke veze i redukcije protona do vodika dobiva se iz hidrolize adenzin trifosfata. Nitrogenaze sadrže metalne katalitičke kofaktore koji sudjeluju u mehanizmu reakcije (26). Otkrivene su tri različite nitrogenaze s različitim metalnim kofaktorima, MoFe nitrogenaze, FeFe nitrogenaze te VFe nitrogenaze. Najproučavanije su MoFe nitrogenaze. Nitrogenaze su enzimski kompleksi koji se sastoje od dva proteina. MoFe protein ima katalitičku ulogu tj. on je taj koji veže molekulu dušika. Dok drugi protein, Fe protein, sudjeluje u hidrolizi MgATP-a te u prijenosu elektrona na MoFe protein. MoFe je tetramer koji sadrži dva Fe_8S_7 P-klastera te dva FeMo kofaktora, a Fe protein je homodimer s premošćujućim $[4\text{Fe}_4\text{S}]$ klasterom. Prikazani su na slici 6.¹³

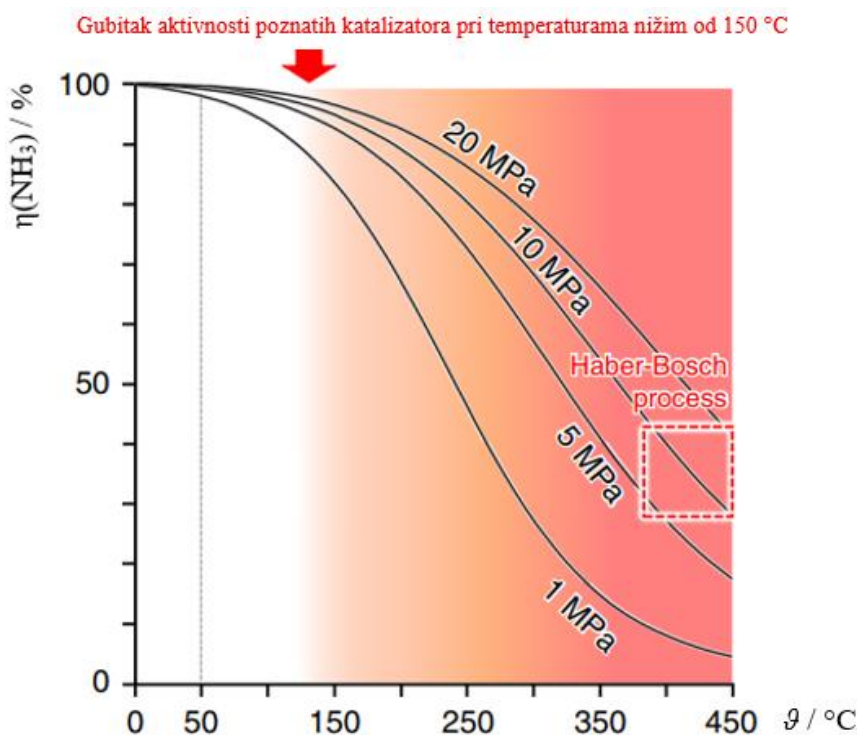


Slika 6. Prikaz polovice kompleksa nitrogenaze uz prikazan prijenos elektrona tijekom reakcije. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 13.

Mehanizam nitrogenaze nije potpuno razjašnjen stoga je i dalje predmet istraživanja, također nitrogenaze inspiriraju potragu za novim katalizatorima redukcije dušika do amonijaka.¹²

2.3. Budućnost fiksacije dušika

Sinteza amonijaka je egzotermna reakcija no unatoč tome u Haber-Boschovom procesu je potrebno uložiti energiju na što odlazi 1-2% svjetske potrošnje energije. Osim velike potrošnje energije Haber-Boschov proces je zaslužan i za 1-3% emisije CO₂ u atmosferu. Zbog potrebnih uvjeta sinteze amonijaka iskorištenje Haber-Boschova procesa ne može biti veće od 30-40% što se vidi na slici 7.^{3,13,18}



Slika 7. Iskorištenje sinteze amonijaka pri različitim tlakovima u ovisnosti o temperaturi.

Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 18.

Povećanjem svjetskog stanovništva raste i potražnja za amonijakom. Amonijak ima potencijala i kao alternativno gorivo te kao „skladište“ vodika. U budućnosti bi mogao zamijeniti fosilna goriva ako se pronađu održivi načini njegove sinteze. Sinteza amonijaka se sve više istražuje i radi se na poboljšanju Haber-Boschova procesa, a istražuju se i alternativni načini fiksacije atmosferskog dušika.

Pokušava se naći alternativni način proizvodnje vodika potrebnog za Haber-Boschov proces koji će zamijeniti parno reformiranje metana čime bi se povećala energetska učinkovitost

procesa te smanjio štetan utjecaj na okoliš. Prije prelaska sinteze amonijaka na industrijsku razinu Haber je vodik dobivao elektrolizom vode za što je potrebno još više energije. Sve više se proučavaju elektrokemijske metode sinteze amonijaka ali i dobivanje vodika iz biomase te fotoelektrokemijsko i termokemijsko dobivanje vodika iz vode.

Traže se novi katalizatori za Haber-Boschov proces, kako bi se sinteza mogla provoditi pri blažim uvjetima temperature i tlaka.^{19,20}

2.3.1. Potraga za novim katalizatorima

Osim željezovog katalizatora najviše su razmatrani osmij i rutenij. Rutenij u smjesi s Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 te barijem i cezijem na katalitičkom ugljikovom nosaču trenutno je najučinkovitiji katalizator sinteze amonijaka. Proces s rutenijevim katalizatorom, KAAP (*Kellogg Advanced Ammonia Process*) koristi se od 1992. godine. Rutenijev katalizator je znatno skuplji od željezovog, a brže dolazi do trošenja katalitičkog nosača i gubitka njegove aktivnosti. Rutenij se i dalje uzima u obzir kao katalizator pri čemu se u istraživanjima ispituju alternativni katalitički nosači kao što su borovi nitridi, BaCeO_3 nanokristali, lantanoidni oksidi, grafitni nanofilamenti te zeoliti.^{12,13,20}

Traže se katalizatori koji će djelovati pri nižoj temperaturi i time povećati iskorištenje sinteze (slika 7.). Hattari i suradnici u svom radu tvrde da materijali s velikom elektron-donirajućom sposobnosti pružaju mogućnost sinteze amonijaka, stoga je potrebno pronaći materijale koji posjeduju tu sposobnost pri niskim temperaturama. Proučavali su Ru/CaFH katalizator koji bi trebao omogućiti sintezu amonijaka pri $50\text{ }^\circ\text{C}$ te sniziti energiju aktivacije na 20 kJ mol^{-1} .¹⁸

Istražuju se i metalokompleksni katalizatori koji su često inspirirani biološkim katalizatorima. Oni mogu imitirati kofaktore i vezanje liganda nitrogenaza. Zbog niskih iskorištenja, brze razgradnje i upotrebe skupih kemikalija metalokompleksni katalizatori najviše se ipak koriste za proučavanje bioloških procesa poput mehanizma nitrogenaze.^{13,20}

Dolazi i do napredaka u pronalasku elektrokatalizatora. Liu et al. su istraživali kobaltove klastere kao promotore elektrokatalizatora ($\text{Co}_{\text{SC}}\text{-N-C}$) koji su dostigli Faradayevu učinkovitost, učinkovitost prijenosa naboja u sustavu u kojem se odvija elektrokemijska

reakcija, od 52,9%. Kobaltovi klasteri su elektron-donirajući promotori koji značajno snižavaju energiju aktivacije disocijacije dušika toliko da prestaje biti najsporiji korak sinteze amonijaka.²¹

2.3.2. Elektrokemijska redukcija dušika do amonijaka

Kako bi kemijska industrija bila energetski učinkovita i prihvatljiva za okoliš, energiju je potrebno dobivati iz obnovljivih izvora energije. Za Haber-Boschov proces je prvenstveno potrebno poboljšati način proizvodnje vodika ili pronaći alternativni kao što je elektroliza vode. Kako bi se ona koristila na industrijskoj razini potrebna je veća učinkovitost elektrolizatora, no i novi način odvajanja amonijaka (npr. adsorpcijom) te povoljniji katalizatori.¹⁹

Elektrokatalitička reakcija redukcije dušika bi mogla biti prihvatljiva alternativa Haber-Boschova procesa koja omogućuje sintezu amonijaka iz vode i zraka pri blažim uvjetima uz korištenje obnovljivih izvora energije bez emisije CO₂. Za današnju proizvodnju amonijaka potrebna su velika industrijska postrojenja dok bi za elektrokemijsku bila manja i jeftinija. Problem metode je nedostatak materijala s dovoljnom katalitičkom aktivnosti i Faradayevom učinkovitosti.²²

Kyriakou i suradnici govore u svom radu o elektrokemijskom Haber-Boschovom procesu koji je omogućen upotrebom PCMR-a (*Protonic ceramic membrane reactor*) pri atmosferskom tlaku. Proces se sastoji od proizvodnje vodika uz pomoć niklove elektrode, pročišćivanja kroz elektrolit koji sadrži BaZrO₃ te sinteze amonijaka uz pomoć katalizatora VN-Fe. Osim što proces omogućuje sintezu pri atmosferskom tlaku omogućava i proizvodnju vodika iz metana pri nižim temperaturama (550-650 °C). Pritom iz metana nastaje direktno CO₂ čime se povećava iskorištenje sinteze vodika. PCMR se kombinira s PCFC (*Protonic ceramic fuel cell*) kako bi se proizvela električna energija te pročistio dušik. Unatoč korištenju metana za dobivanje vodika, povećanjem Faradayeve učinkovitosti iznad 35% elektrokemijski Haber-Boschov proces bi uzrokovao 60% manju emisiju CO₂ naspram standardnog procesa za što bi bilo potrebno i manje energije.

Moguće je zamijeniti metan s vodenom parom za dobivanje vodika što bi uklonilo znatan dio emisije CO₂ ali bi to donijelo probleme. Bilo bi potrebno uložiti više energije te bi došlo do oksidacije niklovih elektroda.

Glavni problem elektrokemijskog Haber-Boschova procesa je dostizanje dovoljne Faradayeve učinkovitosti koje se zasad nalaze između 5-14%. Katalizator VN-Fe bi također prema izračunima trebao pokazivati veću učinkovitost od dosad izmjerene.³

2.3.3. *Alternative Haber-Boschova procesa*

Sve više se istražuje problem fiksacije atmosferskog dušika kojemu se pristupa na različite načine. Osim dosad spomenutih metoda istražuju se i metode koje koriste plazmu za sintezu dušikovog(II) oksida koja eliminira štetne utjecaje na okoliš. Metode se mogu podijeliti na metode koje koriste termičku i one koje koriste netermičku plazmu. Prednost upotrebe plazme je korištenje zraka i električne energije bez štetnih produkata. Nedostatak je što dosadašnje metode koje koriste plazmu zahtijevaju 100 puta više energije od Haber-Boschova procesa.^{19,20}

Fiksacija dušika se već događa u okolišu stoga je moguće reaktivni dušik dobiti iz biomase. Razon u svom istraživanju pokazuje kako se iz kulture cijanobakterija *Anabaena* sp. ATCC 33047 odnosno iz nastale biomase i izvanstaničnih polisaharida može dobiti bioplin iz kojega se odvaja kristalni amonijev sulfat. Iz amonijevog sulfata se potom dobiva tekući amonijak i koncentrirana sumporna kiselina. Razon navodi da navedeni process štedi energiju i smanjuje emisiju CO₂.²³

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. J. W. Erisman, M. A. Sutton et al., „How a century of ammonia synthesis changed the world“, *Nature Geosci* **1** (2008) 636–639.
2. J. M. Modak, „Haber process for ammonia synthesis“, *Reson.* **7**, (2002) 69–77.
3. V. Kyriakou, I. Garagounis et al., „An Electrochemical Haber-Bosch Process“, *Joule* **4**, (2019) 1–17.
4. <https://www.britannica.com/biography/Gerhard-Ertl> (datum pristupa 25. kolovoza 2020.)
5. <https://www.britannica.com/biography/Fritz-Haber> (datum pristupa 10. srpnja 2020.)
6. N. Glickstein, „Putting A Human Face on Equilibrium“, *J. Chem. Educ* **82** (2005) 391–392.
7. <https://www.britannica.com/biography/Carl-Bosch> (datum pristupa 10. srpnja 2020.)
8. F. Haber, „The Synthesis of Ammonia from its Elements, Nobel lecture“, The Nobel Foundation 1920, Stockholm, June 02, (1920) 326–340.
9. F. Haber, „Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff“, *Sci. Nat.* **10**, (1992) 1041–1049.
10. K. T. Klemola, „Simulating Fritz Haber’s Ammonia Synthesis With Thermodynamic Software“, *Chem. Eng. Ed.* **48**, (2014) 115–120.
11. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 60.
12. Z. Janović, A. Jukić, „Sto godina Haber-Boschova postupka dobivanja amonijaka izravnom sintezom od sastavnih elemenata“, *Kem. Ind.* **67** (11–12) (2018) 479–493.
13. S. L. Foster, S. I. P. Bakovic, R. D. Duda, et al., „Catalysts for nitrogen reduction to ammonia“, *Nat Catal* **1**, (2018) 490–500.
14. G. Ertl, „Primary steps in catalytic synthesis of ammonia“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, (1983) 1247–1253.
15. R. S. Swathi, K. L. Sebastian, „Molecular mechanism of heterogeneous catalysis“, *Reson.* **13** (6), (2008) 548–560.
16. M. I. Temkin and V. P. Pyzhev, „Kinetics of ammonia synthesis over a promoted iron catalyst“, *Zh. Fiz. Khim.* **13**, No. 7, (1939) 851–867.

17. H. H. Zahran, „Rhizobium-Legume Symbiosis and Nitrogen Fixation under Severe Conditions and in an Arid Climate“, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **63**, (1999) 968–969.
18. M. Hattori, S. Iijima, T. Nakao et al., „Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50 °C“, *Nat Commun* **11**, (2020) 2001.
19. C. Smith, A. K. Hill, L. Torrente-Murciano, „Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape“, *Energy Environ. Sci.* **13**, (2020) 331-344.
20. N. Cherkasov, A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, „A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation“, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif* **90**, (2015) 24-33.
21. S. Liu, M. Wang et al. „Altering the rate-determining step over cobalt single clusters leading to highly efficient ammonia synthesis“, *Natl. Sci. Rev.* (2020)
22. A. J. Martín, T. Shinagawa, J. Pérez-Ramírez, „Electrocatalytic Reduction of Nitrogen: From Haber-Bosch to Ammonia Artificial Leaf“, *Chem* **5** (2019) 263-283.
23. L. F. Razon, „Life cycle analysis of an alternative to the haber-bosch process: Non-renewable energy usage and global warming potential of liquid ammonia from cyanobacteria“, *Envir. Prog. Sustain.* **33**, (2014) 618-624.