

POVIJEST KEMIJE I KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Sto godina Haber-Boschova postupka dobivanja amonijaka izravnom sintezom od sastavnih elemenata

Z. Janović* i A. Jukić

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International LicenseSveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, HR 10 000 Zagreb**Sažetak**

Sintezu amonijaka izravno od dušika i vodika, nakon pokušaja većeg broja poznatih znanstvenika, uspješno su proveli Fritz Haber i Carl Bosch početkom 20. stoljeća. Njihovim otkrićima prethodila su sveobuhvatna istraživanja utvrđivanja učinkovitog katalitičkog sustava, reakcijskih i procesnih čimbenika. Reakcija se uspješno provodi pod visokim tlakom i pri visokoj temperaturi uz željezov, osmijev ili uranijev katalizator. To otkriće pripada najznačajnijima u povijesti kemije, katalize i kemijskog inženjerstva budući da je amonijak postao izvor gotovo svih dušikovih spojeva, nužnih u poljoprivrednoj, kemijskoj, farmaceutskoj proizvodnji i dobivanju polimernih materijala, eksploziva i drugih. Najviše se upotrebljava za pripremu sintetičkih, dušikovih gnojiva kojima se višestruko povećavaju poljoprivredni prinosi a tako i veće količine prehrambenih proizvoda nužnih za život rastućeg broja svjetskog stanovništva. Za ta postignuća autorima su dodijeljene Nobelove nagrade za kemiju: Fritz Haberu 1918. "za sintezu amonijaka od elemenata" i Carlu Boschu, 1931. (zajedno s Fridrichom Bergiusom) "za doprinos otkriću i razvitku kemijskih procesa pri visokom tlaku".

U ovom preglednom radu o sintezi amonijaka od elemenata prikazana je povijest otkrića i prinosi autora i njihovih suradnika, od laboratorijskih istraživanja do industrijske proizvodnje. Opisan je i značaj i utjecaj tih otkrića na razvitak temeljnih i primijenjenih istraživanja, posebice katalitičkih reakcija kao i novih procesa u kemijskoj proizvodnji. Također je prikazan i razvitak i primjena novih katalizatora kao što su: katalizatori na temelju rutenija, željezov $Fe_{1-x}O$ katalizator i željezov katalizator uz dodatak kobalta. Dan je i kratki opis rezultata istraživanja novih postupaka sinteze amonijaka pri blagim reakcijskim uvjetima, što bi značajno smanjilo utrošak energije i investicijskih troškova kao i nastajanja manjih količina ekološki štetnog ugljikova dioksida. Ta su istraživanja razvrstana na biološke, elektrokemijske i metode nastajanja kompleksnih spojeva metal-dušik. Ukratko su opisani i životopisi i znanstvena dostignuća najznačajnijih sudionika u navedenim otkrićima, uz F. Habera i C. Boscha također i Gerharda Ertla i Alwina Mittascha. *Fritz Haber*, njemački kemičar, profesor Tehničkog veleučilišta u Karlsruheu, uz mnoga znanstvena postignuća, godine 1908. otkrio je sintezu amonijaka od elemenata uz željezov, osmijev ili uranijev katalizator, uključivo i rješenje reaktorskog uređaja. Patentna prava otkupila je tvrtka BASF. *Carl Bosch*, njemački kemijski inženjer, zaposlenik BASF-a, izradio je reaktor za rad pod visokim tlakom i u atmosferi vodika za sintezu amonijaka i vodio izgradnju industrijskog postrojenja, Haber-Boschovim postupkom, prvo u mjestu Oppau, a zatim, većeg kapaciteta, u Mersenburgu. *Alwin Mittasch*, njemački kemičar slavenskog podrijetla, otkrio je vrlo aktivan i postojan željezov katalizator za sintezu amonijaka, dodatkom određenih metalnih oksida, promotora (Al_2O_3 , CaO , i K_2O). *Gerhard Ertl*, njemački fizikalni kemičar, profesor Sveučilišta u Münchenu, dobitnik je Nobelove nagrade za kemiju, za razvitak područja kemijskih reakcija na čvrstim površinama. Postavio je mehanizam reakcije sinteze amonijaka i utjecaj K_2O promotora. Svjetska proizvodnja amonijaka Haber-Boschovim procesom danas je veća od 150 milijuna tona godišnje.

Ključne riječi

Sinteza amonijaka, Fritz Haber, Carl Bosch, Haber-Boschov proces, željezov katalizator, Gerhard Ertl, Alwin Mittasch

Uvod

Postupak sinteze amonijaka izravno od sastavnih elemenata, dušika i vodika, njemačkog kemičara Fritza Habera i kemijskog inženjera Carla Boscha i njihovih brojnih suradnika, početkom 20. stoljeća, pripada najznačajnijim otkrićima u kemijskoj proizvodnji. Od tada je amonijak postao najvažniji izvor takozvanog "vezanog" dušika gotovo svih sintetički priređenih dušikovih spojeva nužnih u poljoprivrednoj, kemijskoj, farmaceutskoj i dugim proizvodnjama. Najviše se upotrebljava za pripremu sintetičkih mineralnih gnojiva (više od 80 %) u obliku amonijeva sulfata, nitrata, fosfata i uree; što je zatim osiguralo daleko veće poljopri-

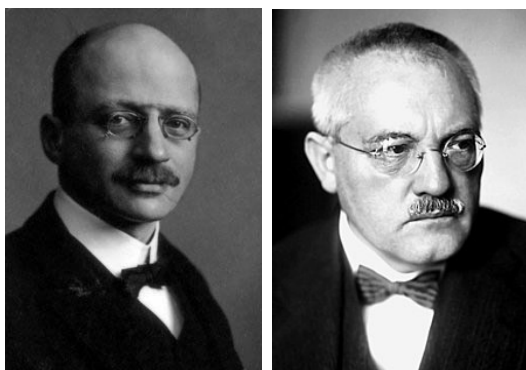
vredne prinose i veće količine prehrambenih proizvoda nužnih za život rastućeg broja stanovnika. Od amonijaka se također proizvode i dušična kiselina, akrilonitril, hidrazin, cijanidi, amidi i niz drugih proizvoda. Upotrebljava se i u rashladnim uređajima i u metalurgiji.¹⁻³

Potražnja za amonijakom već u drugoj polovici 19. stoljeća stalno je rasla, posebice za dobivanje sintetičkih gnojiva jer su se sve više smanjivale zalihe čileanske salitre (natrijeva nitrata), do tada jedinog izvora "vezanog" dušika. Već je ranije vrlo poznat i utjecajan kemičar Justus von Liebig (1803. – 1873.) prvi utvrdio da prinos biljaka izravno ovisi o prisutnosti spojeva nekoliko elemenata uključivo dušika (K, P, N), a najviše se upotrebljava sintetičko gnojivo na osnovi amonijaka. Rastom biljka nepovratno troši navedene elemente i zato ih je nužno stalno obnavljati i vraćati tlu.²

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Zvonimir Janović
e-pošta: zjanovic@fkit.hr

Velik poticaj i značenje sintetskih metoda dobivanja amonijaka, posebice od njegovih elemenata, došao je od britanskog udruženja za napredak znanosti (*British Association for Advancement of Science*) kad je na godišnjoj skupštini (rujan 1898.) njihov predsjednik Sir William Crookes dramatično upozorio na činjenicu brzog iscrpka zalihe čileanske salitre, a time i smanjivanja prinosa poljoprivrednih prehrambenih proizvoda nužnih za prehranu rastućeg svjetskog stanovništva ("All civilized nations stand in deadly peril of not having enough to eat. The fixation of atmospheric nitrogen is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists.").²

Nakon neuspjelih pokušaja većeg broja znanstvenika tijekom 19. stoljeća, Fritz Haber (1858. – 1934.) utvrdio je temeljne uvjete katalitičke sinteze amonijaka od smjese dušika i vodika u vlastitom laboratorijskom uređaju. Za to otkriće dobio je Nobelovu nagradu za kemiju 1918. godine ("...for the synthesis of ammonia from its elements").⁴ Carl Bosch (1874. – 1940.), kemijski inženjer, riješio je mnoge tehničke zahtjeve industrijskog procesa, posebice izradbu reaktorskog sustava za rad pod visokim tlakovima u atmosferi vodika, a njegov suradnik Alwin Mittasch otkrio je utjecaj odabranih metalnih oksida, katalitičkih ubrzivača, promotora, kojima se znatno poboljšavaju svojstva željezova katalizatora. Tako je u njemačkoj tvornici Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) 1913. godine omogućen početak prve industrijske proizvodnje amonijaka u svijetu. Za ta otkrića dobio je Nobelovu nagradu 1931. godine zajedno s Fridrichom Bergiusom ("...for their services of developing chemical high-pressure methods").⁵



Fritz Haber

Carl Bosch

Slika 1 – Dobitnici Nobelove nagrade za kemiju: Fritz Haber,⁴ 1918; Carl Bosch,⁵ 1932.

Fig. 1 – Nobel Prize Winners in Chemistry: Fritz Haber,⁴ 1918; Carl Bosch,⁵ 1932

Posebna je vrijednost otkrića i razvitka sinteze amonijaka pri visokom tlaku (150 – 250 bar) i pri visokoj temperaturi (400 – 500 °C) uz odgovarajući katalizator, što je ubrzalo razvitak i drugih kemijskih procesa pri sličnim uvjetima kao što su: proces proizvodnje metanola, Fischer-Tropschova sinteza, hidriranje ugljena, visokotlačna polimerizacija etilena i drugi. U to vrijeme klasični kemijski procesi kao što su sinteze lijekova, bojila, preradba nafte i ugljena obavljani su pod tlakom najviše do 50 bar i pri temperaturama do najviše 250 °C, šaržnim postupcima. Međutim razvitkom

procesa sinteze amonijaka u potpunosti je promijenjen taj pristup: većina procesa provodi se uz stalnu, kontinuiranu proizvodnju pod visokim tlakom i pri višim temperaturama.^{6,7}

Sinteza amonijaka spada i među najvažnija dostignuća u području heterogenih katalitičkih procesa, pa je značajno potaknula teorijske postavke mehanizama njihova djelovanja i primjene u brojnim kemijskim reakcijama i procesima. Tako je njemački kemičar Gerhard Ertl (1936. –) istraživanjem reakcija plinova na metalnim površinama utvrdio elementarne reakcije u brojnim heterogenim katalitičkim procesima, uključujući mehanizam djelovanja Fe katalizatora i katalitičkih promotora (K₂O) u Haber-Boschovom procesu sinteze amonijaka. Dobitnik je Nobelove nagrade za kemiju za 2007. godinu (za "doprinosa području kemijskih procesa na čvrstim površinama").⁸

Razvitak sinteze amonijaka

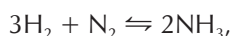
Još krajem 18. stoljeća poznati francuski kemičar C. L. Berthollet dokazao je da se amonijak sastoji od dušika i vodika, a formulu NH₃ odredio je H. Davy 1800., a zatim i W. Henry 1809. Velik broj tada najpoznatijih kemičara, kao što su W. H. Nernst, W. Ostwald, N. Caro, K. Birkeland, S. Eyde, F. Haber i drugi, pokušavali su provesti njegovu sintezu izravno od elemenata.^{9,10} Kako je većina utvrdila da pri normalnom tlaku amonijak nastaje samo pri nižim temperaturama, a raspada se porastom temperature, zaključili su da je ta reakcija praktički neprovediva. Međutim ta saznanja nisu obeshrabrila posebice F. Habera ni druge koji su nastavili s istraživanjima. Tako su norveški fizičar Kristian Birkeland i Samuel Eyde 1902. izlaganjem zraka električnom luku u vlastitom izrađenom reaktoru dobili dušikov monoksid koji je s vodom i kisikom preveden u HNO₃, a zatim s vapnom u kalcijev nitrat. Postupak zahtijeva vrlo velik utrošak električne energije i zato nije bio ekonomski isplativ, čak niti u Norveškoj s jeftinom električnom energijom. Godine 1900. Nikodemus Caro i Adolf Frank otkrili su takozvani cijanamidni proces nastajanja kalcijeva cijanamida reakcijom kalcijevog karbida i dušika (CaC₂ + N₂ = CaCN₂ + C). Cijanamid se zatim vrlo jednostavno prevodi u amonijak reakcijom s vodenom parom (CaCN₂ + 3H₂O = CaCO₃ + 2NH₃). Upotrebljavao se izravno kao sintetičko dušikovo gnojivo, a i ishodna sirovina za dobivanje drugih dušikovih organskih spojeva. Postupak je bio i ekonomski isplativ jer je ukupni utrošak energije samo oko 25 % prema postupku s električnim lukom. Cijanamidni postupak, poznat i kao Frank-Caro proces dobivanja "vezanog" dušika bio je prvi komercijalni proces. Primjenjivao se u Japanu i Kanadi, a najviše u Njemačkoj i diljem Europe, sve do 1914. godine i početka 1. svjetskog rata. Tada je u potpunosti potisnut od daleko učinkovitijeg Haber-Boschova postupka.¹¹

Fritz Haber

Fritz Haber (1868. – 1934.), njemački kemičar židovskog podrijetla, rođen je 9. prosinca 1868. u gradu Breslau (danas Wrocław, Poljska). Njegov je otac bio trgovac kemij-

skim proizvodima, a najviše bojilima, što je nakon završene gimnazije potaknulo F. Habera na studij kemije. Studirao je od 1886., najprije na Sveučilištu u Heidelbergu, a zatim u Berlinu. Godine 1891. doktorirao je na Sveučilištu u Berlin-Charlottenburgu pod mentorstvom poznatog organskog kemičara profesora C. Liebermanna. Godine 1894. prihvatio je mjesto asistenta u odjelu za kemijske tehnologije i goriva Sveučilišta u Karlsruheu, gdje je brzo napredovao: od privatnog docenta (1896.), izvanrednog profesora (1898.) do redovnog profesora (1906.). U to vrijeme bavi se fizikalnom kemijom u područjima elektrokemije i termodinamike plinskih reakcija. Tako je 1905. objavio i rad o ravnotežnom sastavu smjese tijekom reakcije dušika i vodika uz željezov katalizator i nastalog amonijaka.¹² U razdoblju od 1900. do 1905. objavio je tada nezamislivo velik broj od 50 znanstvenih radova, kao i knjige: o raspadu i izgaranju ugljikovodika (1896.) i tehničkoj elektrokemiji (1898.), a njegova knjiga iz 1905. "Termodinamika reakcija tehničkih plinova" klasično je djelo koje je imalo značajan utjecaj na razvitak toga područja. U knjizi se prvi put navodi da za grijavanjem smjese dušika i vodika pri atmosferskom tlaku i 1000 °C uz željezov katalizator u malim udjelima nastaje amonijak.

Reakcija nastajanja amonijaka od dušika i vodika povrativa je egzotermna reakcija s velikom reakcijskom toplinom uz smanjenje volumena:



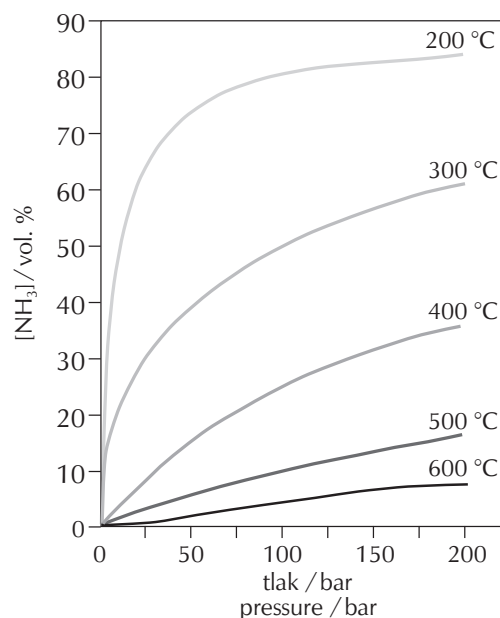
$$\Delta H = -91,8 \text{ kJ (0 °C, 1 bar)}, \quad \Delta H = -45,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -198 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G = -16,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pa se u skladu s Le Chatelierovim pravilom povećanjem tlaka i sniženjem temperature reakcijske smjese ravnoteža pomiče u smjeru nastajanja amonijaka. S vrijednostima za entalpiju i entropiju izračunate konstante ravnoteže pri dvjema krajnjim temperaturama $K_{r,298} = 5,6 \cdot 10^5$ i $K_{r,773} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ pokazuju veoma velik utjecaj temperature na ravnotežu reakcije, međutim pri normalnim uvjetima brzina te reakcije je zanemarivo mala, pa je za njezino ubrzanje nužna uporaba djelotvornog katalizatora. Na jednostavnom vlastitom uređaju od čelične cijevi, F. Haber je otpočeo detaljna istraživanja utjecaja tlaka i temperature kao i vrste upotrijebljenog katalizatora na ravnotežnu koncentraciju nastalog amonijaka (slika 2) (preinačena slika ref. 13, 14).

F. Haber je 1907. s nekoliko svojih asistenata, uključivo i engleskog mladog znanstvenika Roberta Le Rossignola (diplomirao na University College, London), izradio laboratorijsku aparaturu za sintezu amonijaka pri visokom tlaku i povišenim temperaturama: cijevni reaktor ispunjen katalizatorom, uz kompresor, mjerne instrumente i hladnjak za stalno ukapljivanje i odvajanje nastalog amonijaka uz povrat nereagiranih dušika i vodika (slika 3), (preinačena slika ref. 15, 16).

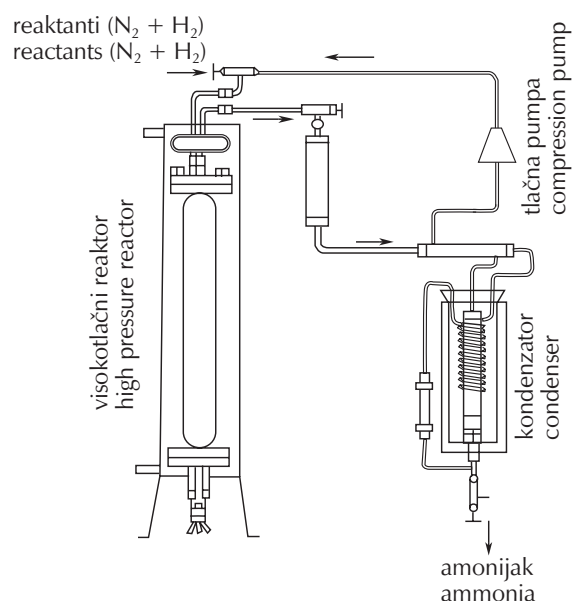
Otkrio je da su osim željezova katalizatora također djelotvorni i osmij i uranij, s tim da je osmij pokazivao najveću aktivnost.⁴ Budući da je iskoristivost amonijaka pri jednom prolazu cijevnog reaktora bila vrlo mala, najviše 5 % pri do tada optimalnim uvjetima: 600 °C i 200 bar uz željezov katalizator, nereagirani vodik i dušik nakon uklanjanja nastalog amonijaka hlađenjem vraćaju se u reaktor zajedno



Slika 2 – Ravnotežni udjel amonijaka, $[\text{NH}_3]/\text{vol. \%}$ u stehiometrijskoj reakcijskoj smjesi dušika i vodika u ovisnosti o temperaturi i tlaku uz željezov katalizator (bez promotora)^{13,14}

Fig. 2 – Equilibrium content of ammonia, $[\text{NH}_3]/\text{vol. \%}$ in the reaction of nitrogen and hydrogen stoichiometric mixture in dependence of temperature and pressure on pure iron catalyst^{13,14}

s dodatnom količinom reaktanata koja odgovara nastalom amonijaku i eventualnim gubitcima. Na taj način povećava se ukupna iskoristivost amonijaka više od 90 %. Godine 1908. Haber i sur. patentirali su postupak dobivanja amonijaka od elemenata uključivo i rješenja reaktorskog uređaja.¹⁷



Slika 3 – Reaktorski uređaj F. Habera za sintezu amonijaka pri visokom tlaku^{15,16}

Fig. 3 – Haber's equipment for ammonia synthesis under high pressure^{15,16}

Godine 1909. Haber je proveo vrlo uspješnu sintezu amonijaka uz osmijev katalizator pri 175 bar i 500 °C kada je dobio iskoristivost amonijaka od 8 do 9 % po prolazu, što je do tada bio najveći i ujedno zadovoljavajući iscrpak i za industrijsku proizvodnju. Utvrdio je i utjecaj vrste katalizatora na iskoristivost amonijaka (%): CeO_2 (0,82 %) Mn (1,6 – 3,2 %) Os (9 %). Pronalazak je također odmah i patentirao.¹⁸ Budući da je osmij vrlo rijedak i skup metal, tvrtka BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) pokušala je kupiti sve raspoložive svjetske zalihe, ali je tako osigurala tek oko 100 kg katalizatora. Zato su nastavljena daljnja istraživanja na pronalaženju novih katalizatora i posebice poboljšanju učinkovitosti modifikacijom jeftinog željezova katalizatora. Osim djelotvornosti, zbog vrlo velikih razlika, cijena katalizatora znatno utječe na njegov izbor. Relativne cijene važnijih metalnih katalizatora u usporedbi sa željezovim neusporedivo su veće: željezo (Fe = 1), nikel (Ni = 250), kobalt (Co = 1000), rutenij (Ru = 48 000), platina (Pt = 190 000) i rodij (Ro = 320 000). Tada je jedna od najvećih kemijskih tvrtki, BASF s F. Haberom potpisala ugovor o suradnji koji mu je osiguravao odgovarajuća prava. Tako sva nova otkrića koje je moguće patentno zaštititi postaju vlasništvo BASF-a, a F. Haberu pripada 10 % ostvarenih prihoda. Opisani postupak sinteze amonijaka zatim je patentirao i BASF, 13. 10. 1908. (slika 4).⁶



Slika 4 – Patentna prijava BASF-Ludwigshafen za postupak sinteze amonijaka od elemenata⁶

Fig. 4 – The first page of BASF-Ludwigshafen patent for ammonia synthesis from its elements⁶

Godine 1912. F. Haber imenovan je člnikom Instituta za fizikalnu kemiju i elektrokemiju u Institutu Kaiser Wilhelm u Berlinu (danas, Max Planck Gesellschaft), što je ujedno bio i kraj njegove znanstvene aktivnosti na sintezi amonija-

ka. Nastavili su C. Bosch i A. Mittasch sa suradnicima, što je dovelo i do izgradnje i rada prvog industrijskog postrojenja sinteze amonijaka u mjestu Oppau kraj Ludwigshafena u rujnu 1913. godine, danas poznatog kao Haber-Boschov proces sinteze amonijaka. Osim Nobelove nagrade 1918. Fritzu Haberu dodijeljena su i mnoga druga priznanja i nagrade, a nakon njegove smrti Institut za fizikalnu kemiju i elektrokemiju sveučilišta Berlin-Dahlem preimenovan je u Institut Fritz Haber.

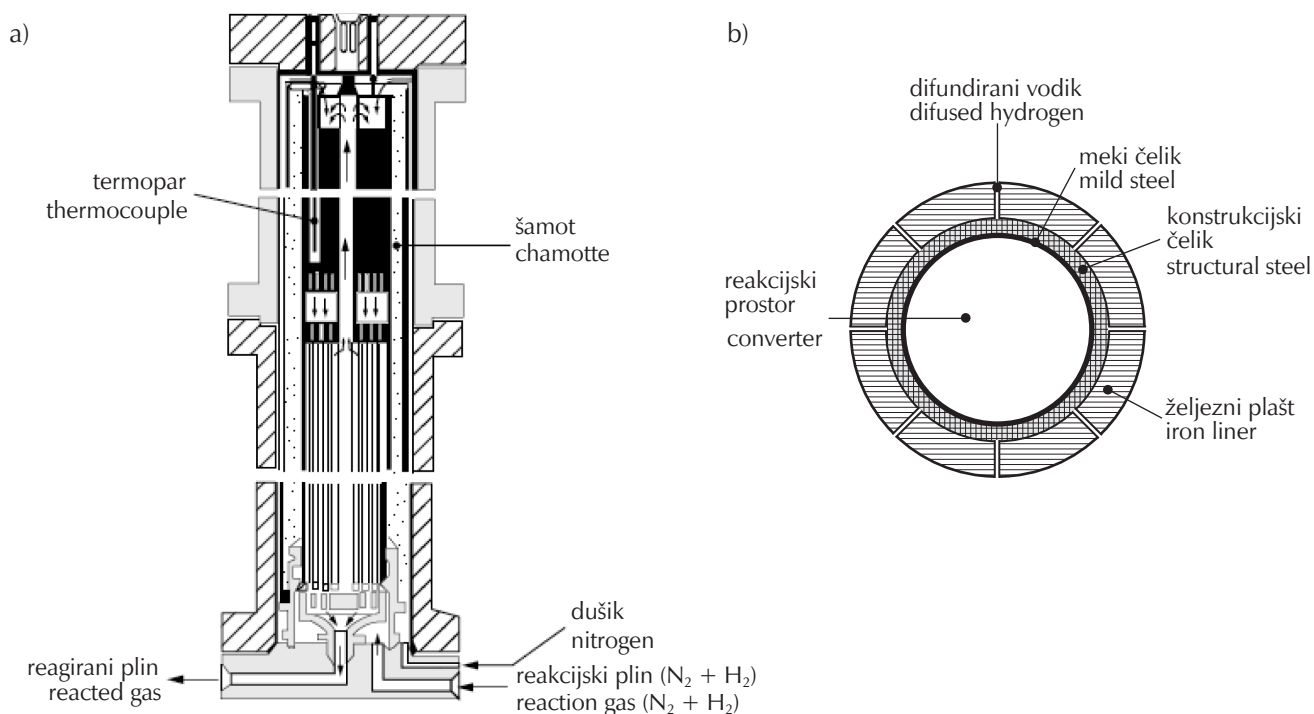
Fritz Haber preminuo je 29. siječnja 1934. u Baselu, Švicarska.

Carl Bosch

Carl Bosch (1874. – 1940.), njemački kemijski inženjer rođen je 27. kolovoza 1874. u Kölnu u poduzetničkoj obitelji. Studirao je strojarstvo od 1894. na tehničkom sveučilištu Berlin-Charlottenburg, a od 1896. i studij kemije na Sveučilištu u Leipzigu, gdje je 1898. doktorirao. Sljedeće godine zaposlio se u tvrtki BASF. Brzo je napredovao pa je postavljen za voditelja projekta sinteze amonijaka.¹⁹ Prvi suradnik C. Boscha na tom projektu zadužen za razvitak katalizatora postao je Alwin Mittasch (slika 8).

U skladu s ugovorom o suradnji F. Haber–BASF, C. Bosch je s A. Mittaschom 9. srpnja 1909. posjetio laboratorij profesora Habera na Sveučilištu u Karlsruheu.⁶ Detaljno su poznati s rezultatima njegova rada na sintezi amonijaka, uključivo i detalje izvedbe laboratorijskog reaktorskog uređaja. Na tim saznanjima C. Bosch je osmislio program istraživanja, izradio je veći broj manjih reaktorskih uređaja, a zatim i poluindustrijsko pilot-postrojenje. Na njima su zatim obavljena sveobuhvatna istraživanja katalitičkog sustava i određivanja procesnih čimbenika sinteze amonijaka nužnih za projektiranje i izgradnju industrijskog postrojenja.

Tijekom navedenih istraživanja došlo je do neočekivane poteškoće u radu cijevnog reaktora. Prvi reaktori izrađeni su od čelika topovskih cijevi otpornih na visoke tlakove i temperature, ispunjeni katalizatorom i izmjenjivačem topline kojim se reakcijska toplina upotrebljava za predgrijavanje svježije plinske smjese i održavanje stalne temperature u reakcijskom prostoru. Međutim, nakon kratkog vremena uporabe reaktora, došlo je do bubrenja i oštećenja cijevne površine. Izgledalo je da će se za tu poteškoću teško naći odgovarajuće rješenje, što bi onemogućilo ili znatno usporilo planiranu industrijsku proizvodnju. Mnogi autori navode da je C. Bosch došao do "genijalnog rješenja".^{5,7,19} Nakon detaljne analize materijala zaključio je da do oštećenja dolazi utjecajem vodika i pri tim reakcijskim uvjetima do redukcije ugljika u čeliku uz nastajanje metana i tako do gubitka njegove čvrstoće i drugih mehaničkih svojstava. Rješenje je bila izvedba cilindričnog reaktora po načelu "cijev-u-cijev". Prva je reaktorska cijev izrađena od mekog čelika s malim sadržajem ugljika i zato neosjetljiva na vodik. Priljubljena je na drugu deblju cijev od plemenitog čelika, koja je tako bila manje izložena reakcijskim uvjetima i nosivi je dio reakcijskog prostora. Manji, zaoštali dio difundiranog vodika dolazi do treće vanjske cijevi



Slika 5 – Izvedba Boschova reaktora za proces sinteze amonijaka od dušika i vodika
 Fig. 5 – Bosch's converter construction of ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen

koja je načinjena s prolazima za njegov izlaz iz reaktora (slika 5a). Presjek reaktora prikazan je slikom 5b. Kasnijim višekratnim preinakama Bosch je usavršio izvedbu reaktora, pa je umjesto vanjskog grijanja primijenio unutarnje, a međuprostor između dviju čeličnih konstrukcijskih cijevi ispirao dušikom i tako smanjio koncentraciju difundiranog vodika (slika 5a, preinačena slika ref. 20). U reakcijski prostor ugrađen je snop čeličnih uskih cijevi, izmjenjivača topline, oko kojih je smješten katalizator i kroz koje struji i predgrijava se početna plinska smjesa dušika i vodika i ujedno hlađenjem održava stalna temperatura reaktorskog prostora egzotermne reakcije. S vrha reaktora zagrijani reaktanti ulaze u prostor s katalizatorom, gdje dolazi do reakcije i nastajanja amonijaka.

Na temelju rezultata opisanih istraživanja, uključivo i istraživanja u pilot-uređaju pod nadzorom C. Boscha, izgrađeno je prvo postrojenje za industrijsku, komercijalnu proizvodnju amonijaka u mjestu Oppau blizu Ludwigshafena (sjedište BASF-a).^{6,19}

Temeljne sirovine za sintezu amonijaka, vodik i dušik, dobivaju se posebnim postupcima u zasebnim proizvodnim jedinicama.^{21,22} Vodik je za početna laboratorijska istraživanja dobivan elektrolizom vode, a zatim iz vodenog plina (CO + H₂) procesom uplinjavanja koksa. Katalitičkom pretvorbom odvojenog CO reakcijom hidracije s vodenom parom (CO + H₂O = CO₂ + H₂) uz Fe/Cr katalizator povećava se prinos na vodik. Danas se dobiva isključivo procesom parnog reformiranja prirodnog plina, metana, s vodenom parom uz Ni katalizator, (CH₄ + H₂O = CO + 3H₂), a nastali sintezni plin sa zrakom

i pri 980 °C, također uz Ni katalizator prevodi u stehiometrijsku smjesu (N₂ + 3H₂). Dušik je dobiven destilacijom ukapljenog zraka ili procesom nepotpunog izgaranja koksa (N₂ 60 % + CO 40 %), a zatim također i vodik hidracijom nastalog CO. Danas se dobiva odvajanjem iz zraka u procesu parnog reformiranja metana (sekundarni reformer: H₂ + zrak (O₂ + N₂) = H₂O + N₂).

Izgradnja industrijskog postrojenja započela je 1911., a već 9. rujna 1913. i proizvodnja od 3 do 5 t amonijaka dnevno. S tim datumom početak je i nove kemijske industrijske grane proizvoda na osnovi amonijaka. Proizvodnja je stalno povećavana pa je 1916. bila 60 000 t.⁶

C. Bosch je tijekom 1916./1917. vodio izgradnju pogona za proizvodnju amonijaka i dušične kiseline u Leuna Werke, Mersenburg, s proizvodnim kapacitetom od 130 000 t amonijaka godišnje, a već 1923. povećan je na 200 000 t i tada je to bila najveća tvornica amonijaka na svijetu. U svim pogonima BASF-a nakon 1. svjetskog rata povećavana je proizvodnja i 1921. bila je već ukupno oko 1,5 milijuna tona. Od 1923. Carl Bosch radio je na procesima hidriranja ugljena i dobivanju metanola od sinteznog plina. Godine 1919. imenovan je direktorom BASF-a, a 1925. prvim predsjednikom novoosnovanog udruženja I. G. Farbenindustrie AG (BASF, Bayer, Hoechst). Godine 1935. imenovan je glavnim direktorom istog poduzeća. Primio je mnoga priznanja i nagrade kao i počasne doktorate Sveučilišta u Karlsruheu (1918.), Kölnu (1921.), Münchenu (1925.), Halleu (1927.) i Darmstadtu (1928.).¹⁹ Nobelovu nagradu dobio je zajedno s Friedrichom Bergiusom 1932. godine.⁵

Carl Bosch preminuo je 26. travnja 1940. u Heidelbergu.

Alwin Mittasch

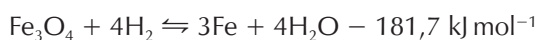
Alwin Mittasch (1869. – 1953.), njemački kemičar slaven-skog podrijetla, doktorirao je na Sveučilištu u Leipzigu i bavio se katalizatorima i katalitičkim procesima. Godine 1904. zaposlen je u BASF-u. Otkrio je vrlo učinkovit željezov katalizator s promotorima za sintezu amonijaka od sastavnih elemenata. Kasnije je otkrio i razvio ZnO/Cr₂O₃ katalizatore za sintezu metanola, Fe/Zn/alkalijski metali za hidriranje ugljena i Co-katalizator za Fischer-Tropschovu sintezu. Sa suradnicima je objavio 85 patenata i nekoliko knjiga. Primio je više nagrada i priznanja, tako i počasne doktorate Sveučilišta u Münchenu i Berlinu²³ (nije mu dodijeljena Nobelova nagrada premda mnogi istaknuti znanstvenici tvrde da mu je svakako pripadala za sintezu amonijaka zajedno s F. Haberom i C. Boschom).

Odabir, pripremu i svojstva katalizatora za sintezu amonijaka započeo je A. Mittasch sa suradnicima tijekom 1910./1911. godine i to vrlo sistematično i minuciozno; ništa se nije prepuštalo slučajnosti. Najprije je i najviše istraživao dobivanje željezova katalizatora. Premda je taj katalizator ranije priređen od brojnih i poznatih autora, eksperimentalni su rezultati često bili proturječni i nepovoljni.

Mittaschov željezov katalizator

S namjerom da ispita čim veći broj katalizatora u što kraćem vremenu, Mittasch je izradio vrlo jednostavan laboratorijski uređaj sastavljen od samo jedne reakcijske cijevi uz grijanje i hlađenje, na kojem je sa samo 2 g uzorka katalizatora mogao utvrditi njegovu učinkovitost u reakciji dušika i vodika. Izradio je ukupno 30 takovih uređaja koji su istodobno upotrebljavani i na kojima je sa suradnicima proveo oko 20 000 testiranja za oko 4000 priređenih predvidivih katalizatora.²⁴ Najprije su ispitani metali poznati po katalitičkim djelovanjima, ponajprije: Co, Fe, Mn, Mo, Os, Pd, U, W, zatim binarne smjese Al-Mg, Ba-Cr, Ca-Ni, Fe-Li, Os-Na i W-Zr, ternarne smjese Al-Cr-Na, Mn-Si-Na, kao i neke složenije smjese. U tim istraživanjima ustanovljeni su i mnogi katalitički otrovi kao sumporovi, fosforovi i klorovi spojevi.

Premda je F. Haber za sintezu amonijaka pronašao osmij kao vrlo učinkovit katalizator, a zatim uranij i željezo, A. Mittasch je utvrdio da osmij nije pogodan za industrijsku primjenu: osim visoke cijene, na zraku brzo oksidira u hlapljivi osmijev tetra-oksidi (OsO₄).²⁴ Uranij je također neupotrebljiv. Osim što je također vrlo skup, brzo reagira s vodom i kisikom, a djelotvoran je samo u obliku vrlo finog praha. Zato je daljnja istraživanja A. Mittasch usmjerio na dobivanje djelotvornog i jeftinog željezova katalizatora.^{24,25} Prvi takav katalizator priredio je redukcijom željezova oksida Fe₃O₄ s vodikom pri oko 350 °C. Dobiveno je metalno željezo spužvaste porozne strukture s veličinom pora 5 – 10 nm i time velike katalitičke površine:



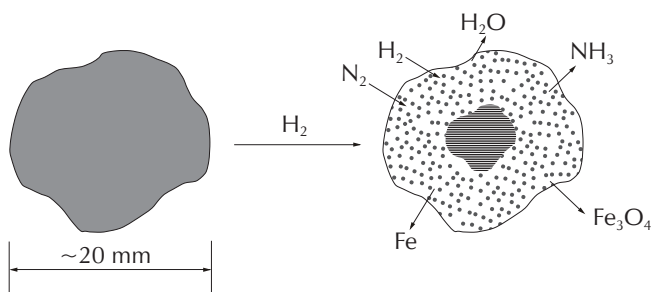
Ipak je jedno od važnih otkrića povećanja djelotvornosti Fe-katalizatora bila slučajnost. Asistent za pripremu katalizatora zabunom je upotrijebio odbačeni uzorak švedske željezove rudače Gällivare-magnetita od kojega je nakon

aktiviranja hidriranjem nastao katalizator s oko tri puta većim iscrpkom na amonijaku u usporedbi s magnetitom bez prisutnih oksidnih primjesa. Analizom kemijskog sastava nađeno je da osim Fe₃O₄ švedski magnetit sadrži u malim udjelima i okside drugih metala posebice s visokim talištima kao: Al₂O₃, CaO, MgO, Cr₂O₃ i SiO₂. Na osnovi tih podataka A. Mittasch zaključio je da upravo te primjese znatno povećavaju katalitičku aktivnost, pa je pristupio sustavnom istraživanjima dobivanja sintetičkih magnetita. Osmislio je postupak kojim se čistom željezu dodaju primjese oksida taljenjem smjesa pri oko 1700 °C u peći s električnim lukom. Dobiveni su homogeni uzorci katalitičkih "prekursora" koji su nakon usitnjavanja aktivirani hidriranjem. Na taj način proveo je sveobuhvatno testiranje brojnih katalitičkih promotora prema vrsti i sastavu, kao što su oksidi Li, Na, K, Cs, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Ru, Th, B, Al, Si, kao i oksidi rijetkih metala La, Ce, Nd, Y i Co. U siječnju 1910. prijavio je i prvi patent o utjecaju promotora na poboljšanje svojstava željezova katalizatora, pod brojem: DRP 249447, autora: C. Bosch, A. Mittasch, H. Stern, G. Wolf.²⁴

U pripravi katalizatora oksidni promotori dodavani su u obliku metalnih oksida ili karbonata, kao na primjer: aluminijeva oksida, kalcijeva karbonata, kalijeva oksida ili karbonata, a tipičan sastav (mas. %) prije aktiviranja hidriranjem bio je sljedeći: Fe₃O₄ (94,3), Al₂O₃ (2,3), CaO (1,7), MgO (0,5), SiO₂ (0,4), K₂O (0,8). Relativni sadržaj pojedinog oksida optimiran je prema postignutoj djelotvornosti. Krajem 1909. godine dobiven je željezov katalizator s prestižnim svojstvima za proces sinteze amonijaka pri 500 °C i tlaku 350 bar, sljedećeg sastava (mas. %): Fe + Al₂O₃ (3,1), CaO (2,0), K₂O (0,7). Površina katalizatora je 12,0 m² g⁻¹. Iskoristivost na amonijaku po prolazu je 17,8 %. Nakon aktiviranja hidriranjem taj je katalizator odabran i za primjenu pri industrijskoj proizvodnji amonijaka u BASF-u i danas je osnova svih katalizatora te vrste u svijetu.¹⁹ Male razlike u pojedinim katalizatorima od većeg broja proizvođača proizlaze samo u razlici u vrsti i udjelu pojedinog promotora. Od tada je taj katalizator poznat kao "višekomponentni katalizator" i kao Mittaschov katalizator, a povijest tog otkrića detaljno je opisao autor.^{23,24}

Proces aktiviranja željezova katalizatora često se provodi *in situ* neposredno prije početka postupka sinteze u istom reaktoru s reakcijskom smjesom vodika i dušika (N₂ + 3H₂). Međutim uz nastajanje elementarnog željeza dolazi i do vrlo egzotermne reakcije nastajanja amonijaka, pa se učinak razvijene topline umanjuje povećanjem prostorne brzine, a tako smanjuje i koncentracija nepoželjne vode, ali i stupanj redukcije Fe₃O₄, koji ostaje kao dio jezgre čestica katalizatora (slika 6), (preinačena slika ref. 26,27).

Radovima mnogih autora^{27,28,29} dokazano je da pri izradbi željezova katalizatora od magnetita, dodani oksidni promotori kao Al₂O₃, CaO i SiO₂ izravno utječu na strukturu i svojstva katalizatora, pa su i nazvani "strukturnim promotorima". Kao što je navedeno, Fe-katalizator bez promotora nastao redukcijom Fe oksida vrlo brzo gubi svoju aktivnost pod uvjetima sinteze amonijaka. Međutim dodani teško taljivi metalni oksidi ne podliježu reakciji redukcije s vodikom, ali povećavaju katalitičku aktivnost, toplinsku postojanost i otpornost na katalitičke otrove. Njihovo se djelovanje osniva na nastajanju manjih željezovih kristala



Slika 6 – Shematski prikaz procesa aktiviranja željezova katalizatora hidriranjem smjesom ($N_2 + 3H_2$) u sintezi amonijaka^{26,27}

Fig. 6 – Schematic diagram of reduction process in gas mixture ($N_2 + 3H_2$) for iron catalyst in ammonia synthesis^{26,27}

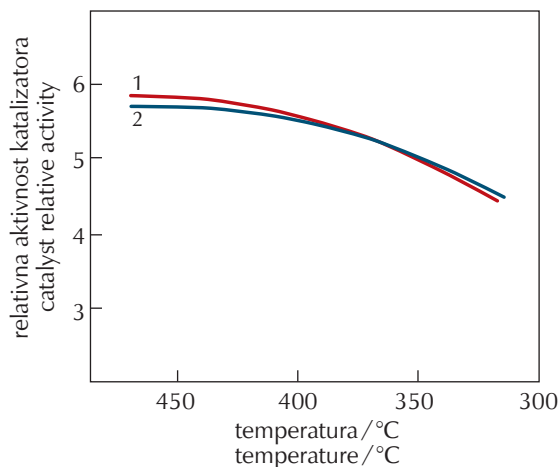
u procesu redukcije, a zatim zaustavljaju nastajanje većih nakupina njihovim taljenjem i sinteriranjem. Na taj način znatno se povećava katalitička površina, a tako i katalitička aktivnost.²⁸ Primjerice, pri udjelu od 2,5 mas. % Al_2O_3 u katalizatoru povećava se njegova površina od oko $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do oko $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

S druge strane, prisutni alkalijski metali, posebice K_2O , pripadaju skupini takozvanih "elektronskih promotora". U postupku aktiviranja katalizatora hidriranjem i u ovom slučaju ne dolazi do reakcije i nastajanja metala (kalija) već samo njegove disperzije na Fe-katalitičkoj površini.³⁰⁻³³ Djeluje tako da nastali K^+ kationi polariziraju adsorbirane N_2 molekule olakšavajući njihovu disocijaciju. Budući da je to i najsporija reakcija u ukupnoj reakciji nastajanja amonijaka, njezino povećanje ubrzava reakciju spajanja s vodikom ($N^* + H^* = NH^*$) i tako ukupnu reakciju. Nađeno je da sadržaj od 0,5 mas. % K_2O u katalitičkoj smjesi povećava iscrpак amonijaka do oko 70 % i konverziju po prolazu na 10 – 15 %. Za usporedbu, željezov katalizator s dvostrukim promotorima, strukturalnim i elektronskim, ima i najveći prosječni iscrpак amonijaka po prolazu: od 13 do 15 %, s jednovrsnim promotorom 8 – 9 %, a bez promotora samo 3 – 5 %, pri istim reakcijskim uvjetima. Primjenom toga katalizatora, procesom pri tlaku od 150 – 250 bar i pri temperaturi 400 – 500 °C, nakon 4 – 5 prolaza reakcijske smjese uz hlađenje nakon svakog prolaza, kojim se održava odgovarajuća vrijednost konstante ravnoteže, postiže se ukupna konverzija i do 97 %.

Nedostatak željezovih katalizatora je njihova vrlo velika osjetljivost na prisutnost "nečistoća", katalitičkih otrova. Tako su vrlo jaki katalitički otrovi sumporovi spojevi, pa se njihov udjel u reakcijskim plinovima mora smanjiti na vrijednost manju od $S < 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Katalitički su otrovi također i spojevi bakra, fosfora, arsena, kao i CO, CO_2 , O_2 , H_2O i drugi polarni spojevi. Najveća je prednost Mittaschova željezova katalizatora uz veliku učinkovitost također i izvanredna višegodišnja postojanost (slika 7), (preinačena slika ref. 34).

Gerhard Ertl

Gerhard Ertl (1936. –), njemački kemičar (slika 8), dobitnik je Nobelove nagrade za kemiju 2007. godine za



Slika 7 – Aktivnost (relativna) željezova katalizatora s promotorima za sintezu amonijaka: svježi katalizator (1), katalizator nakon 14-godišnje uporabe (2)³⁴

Fig. 7 – Activity (relative) of iron catalyst with double promoters for ammonia synthesis: fresh catalyst (1), catalyst after 14 years of use (2)³⁴

razvitak područja kemijskih reakcija na čvrstim površinama.⁸ Rođen je 10. listopada 1936. u Bad Cannstattu blizu Stuttgarta. Studirao je fiziku na tehničkom Sveučilištu u Stuttgartu od 1955. do 1961., gdje je diplomirao iz područja fizikalne kemije. Prelazi na Sveučilište u Münchenu za asistenta profesoru H. Gerischeru i doktorira 1965. na pojavama pri kemijskim reakcijama na površini jediničnih kristala germanija. Godine 1968. postao je profesor fizikalne kemije na Tehničkom fakultetu u Hannoveru (1968. – 1973.), a 1973. naslijedio je jednog od najvećih stručnjaka za katalizu tog vremena profesora M. Schwaba na Münchenskom Sveučilištu. Godine 1986. postavljen je za direktora odjela za fizikalnu kemiju Instituta Fritz Haber u Berlinu (1986. – 2004.). Kroz čitavo to vrijeme G. Ertl s mnogobrojnim suradnicima bavi se istraživanjima teorijske osnove i novim eksperimentalnim metodama, a također i praktičnom primjenom djelovanja katalizatora. Za reakciju sinteze amonijaka Haber-Boschovim procesom uz želje-



Gerhard Ertl

Alwin Mittasch

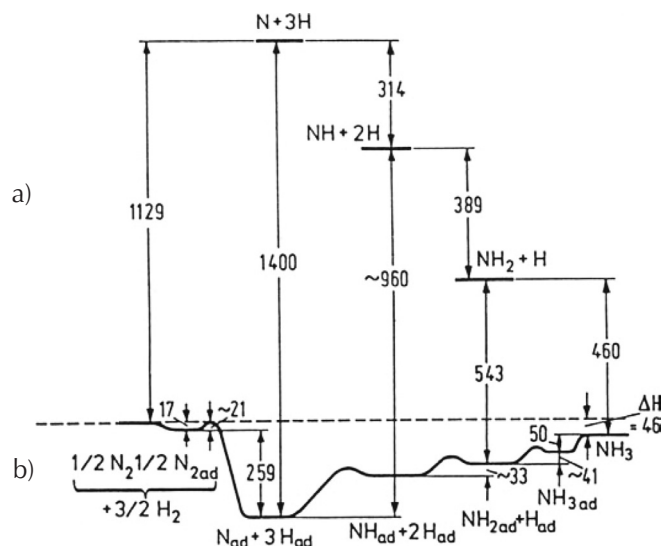
Slika 8 – Dobitnik Nobelove nagrade za kemiju Gerhard Ertl za 2007.⁸ i izumitelj katalizatora Alwin Mittasch³⁴

Fig. 8 – Gerald Ertl Nobel Prize Winner for Chemistry in 2007⁸ and catalyst discoverer Alwin Mittasch³⁴

zov katalizator predložio je mehanizam reakcije i izradio grafički prikaz energijskih vrijednosti za osam elementarnih povrativih reakcija.^{35,36} Ti su rezultati bili i jedan od prestižnih znanstvenih prinosa G. Ertla za dodjelu Nobelove nagrade.⁸ Također, ispituje mehanizam gubitka ozonskog sloja, razvitak gorivnih članaka, katalizatore obradbe ispušnih plinova automobilskih motora ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$) i druge. Osim Nobelove nagrade, dobio je i mnoga druga priznanja i nagrade kao Humboldtovu povelju (1992.), Wolfovu nagradu za kemiju (1998.), nagradu za znanost japanske zaklade za znanost i tehnologiju (1992.), kao i nagradu Karl Ziegler Njemačkog kemijskog društva (1998.).

Mehanizmi djelovanja katalizatora

Istraživanja reakcije katalitičkog dobivanja amonijaka izravno od sastavnih elemenata traju od samih početaka njegove uspješne sinteze prije sto godina i pretežno su usmjereni na reakciju aktiviranja molekula dušika. Zbog vrlo čvrste trovalentne $\text{N} \equiv \text{N}$ veze od 945 kJ mol^{-1} uz slabije jednovalentne $\text{H}-\text{H}$ veze od 436 kJ mol^{-1} brzina njihove reakcije izravno ovisi o brzini pucanja veze dušikove molekule.²⁶ Za ta istraživanja primjenjuju se mnoge nove fizikalno-kemijske metode i uređaji. Kao rezultat velikog broja eksperimentalnih istraživanja koje je proveo G. Ertl sa suradnicima određene su energije reakcija adsorpcije i desorpcije pod visokim vakuumom (oko 10^{-10} bar) na površini katalizatora u sintezi amonijaka.^{31,32} Dobivene vrijednosti ekstrapolirane su na uvjete proizvodnog procesa, za tlak od 100 bar i temperaturu 450°C uz željezov katalizator s promotorima Al_2O_3 i K_2O . Složeni računski postupak za osam povrativih reakcija obavljen je računalnim programima,³⁷ a rezultati izračunatih vrijednosti aktivacijske energije za adsorpciju (E_a) i povratnu desorpcijsku energiju (E_d) prikazani su grafički (slika 9), (preinačena slika ref. 36, 38) i tablicom 1, (preinačena tablica ref. 38-40). Vrijednosti aktivacijskih energija za svaki stupanj reakcije (gornji dio slike 9) znatno se smanjuju djelovanjem katalizatora (donji dio slike 9), posebice reakcije disocijacije dušika (re-



Slika 9 – Grafički prikaz aktivacijskih energija (kJ mol^{-1}) elementarnih reakcija sinteze amonijaka od dušika i vodika za (a) nekataliziranu i (b) kataliziranu reakciju uz željezov katalizator³⁸

Fig. 9 – Schematic potential energy diagram (kJ mol^{-1}) for elementary reactions of ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen on (a) iron catalyst in comparison to the (b) non-catalytic steps³⁸

akcija 2) i vodika (reakcija 4), povećavajući brzinu ukupne reakcije. Daljnji reakcijski stupnjevi samo su uzastopne reakcije adsorbiranih molekula dušika i vodika, a potrebna energija osigurana je visokom temperaturom procesa (oko 400°C). Izračunate vrijednosti predeksponencijskih čimbenika Arrheniusove jednadžbe (A_a i A_d) također su dane u tablici 1.³⁸⁻⁴⁰

Željezo, Fe, oznaka je za aktivne centre željezova katalizatora, dok su oznake za a-adsorpciju i d-desorpciju dušika, vodika, aminoskupina i amonijaka. Iz kinetičkih određivanja utvrđeno je da je brzina nastajanja amonijaka izrav-

Tablica 1 – Elementarne reakcije i vrijednosti aktivacijskih energija (E_a , E_d) kao i predeksponencijskih čimbenika ($\log A_a$ i $\log A_d$) za konstante brzine povrativih reakcija (1-8) prema Arrheniusovoj jednadžbi za sintezu amonijaka od elemenata³⁸⁻⁴⁰

Table 1 – Elementary reactions and the values of activation energies (E_a , E_d) and preexponential factors ($\log A_a$, $\log A_d$) of Arrhenius equation for rate constants of reversible reactions (1-8) in ammonia synthesis from its elements³⁸⁻⁴⁰

Elementarne reakcije sinteze amonijaka Elementary reactions of ammonia synthesis	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_d/\text{kJ mol}^{-1}$	$\log_{10} A_a$	$\log_{10} A_b$
$\text{N}_2 + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{N}_{2,a}$	0	46	11,0	10,0
$\text{N}_{2,a} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{N}_a + \text{N}_a$	46	226	15,0	21,0
$\text{H}_2 + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{H}_{2,a}$	0	0	13,0	13,0
$\text{H}_{2,a} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{H}_a + \text{H}_a$	0	109	21,0	21,0
$\text{H}_a + \text{N}_a \rightleftharpoons \text{NH}_a + \text{Fe}$	126	20,9	20,8	21,0
$\text{H}_a + \text{NH}_a \rightleftharpoons \text{NH}_{2,a} + \text{Fe}$	54	20,9	20,7	21,0
$\text{H}_a + \text{NH}_{2,a} \rightleftharpoons \text{NH}_{3,a} + \text{Fe}$	62,7	20,9	21,6	21,0
$\text{NH}_{3,a} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{Fe}$	50,2	0	13,0	12,0

no ovisna o brzinama adsorpcije i desorpcije dušikovih molekula (elementarne reakcije 2 i 4) i zato ti stupnjevi, posebice reakcija 2, određuju ukupnu brzinu nastajanja amonijaka.

Dobro slaganje rezultata eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti ukazuje na primjenljivost metode i za druge katalitičke sustave i reakcijske uvjete.

Procesni čimbenici

Kao što je navedeno, termodinamički i kinetički čimbenici nastajanja amonijaka ukazuju da je proces vrlo djelotvoran pri povišenom tlaku. Međutim treba naglasiti da procesi pri visokim tlakovima znatno povećavaju troškove proizvodnje, jer je potrebna oprema izrađena od posebnih, otpornih čelika, a velik je i utrošak energije, posebice za tlačenje plinske smjese. Utvrđeno je da je optimalni tlak za većinu suvremenih procesa 200–300 bar.²² Također, brzina povratne reakcije (r_2) izravno je razmjerna parcijalnom tlaku amonijaka, a brzina reakcije nastajanja amonijaka (r_1) je obratno razmjerna njegovoj koncentraciji. Zato se povećanjem parcijalnog tlaka NH_3 u reakcijskoj smjesi postupno smanjuje i ukupna brzina reakcije. Iz navedenog razloga, nakon određene konverzije reakcijska smjesa se odvodi iz reakcijskog prostora, hladi, kondenzirani ukapljeni amonijak odvaja, a nereagirana smjesa H_2 i N_2 ponovno odvodi u reaktor. Brzina reakcije nastajanja amonijaka ovisi o tlaku, temperaturi i sastavu reakcijske smjese, a proces je optimalan kada njihove vrijednosti daju najveću iskoristivost i najveću ukupnu brzinu.²¹

Brzina reakcije (r), u ovisnosti o tlaku, prikazana promjenom parcijalnog tlaka nastalog amonijaka s vremenom, za velik broj katalizatora opisana je *Temkin-Pyzhevovom* jednadžbom⁴¹ (ruski znanstvenici) kao razlika brzina povratnih reakcija (r_1 i r_2): $r = r_1 - r_2$ slijedi:

$$dp_{\text{NH}_3} / dt = k_1 \cdot p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2}^3 / p_{\text{NH}_3}^2)^\alpha - k_2 (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3)^{1-\alpha},$$

gdje su: k_1 i k_2 – konstante brzine povratne reakcije, p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} – parcijalni tlakovi, i α – konstanta.

Vrijednost konstante α ovisi o vrsti katalizatora i određena je dijelom njegove površine pokrivene dušikom, a nalazi se u području $0 < \alpha < 1$, najčešće 0,4–0,7. Za Fe-katalizator pri temperaturi 400–500 °C, vrijednost α je 0,5. Brzina povratne reakcije (r_2), tj. brzine razgradnje amonijaka u toj katalitičkoj reakciji nultog je reda i ne ovisi o tlaku.

Optimalna temperatura (T_{opt}) (pri maksimalnoj brzini) može se odrediti diferenciranjem *Temkin-Pyzhevove* jednadžbe s obzirom na temperaturu, a izjednačavanjem na nultu vrijednost dobiva se:

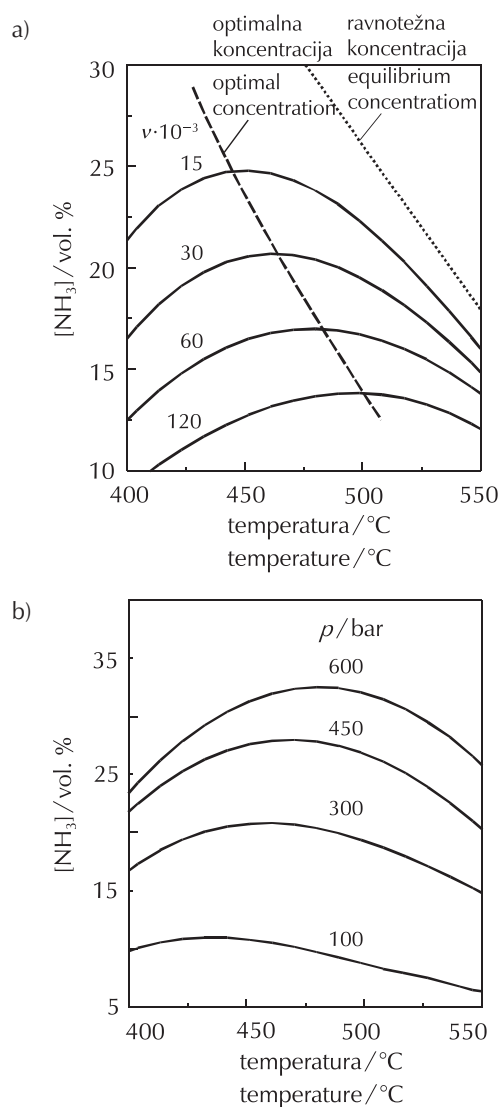
$$T_{\text{opt}} = \Delta H / R \ln(k_2 E_2 p_{\text{NH}_3}^2 / k_1 E_1 p_{\text{H}_2}^3),$$

gdje su E_1 i E_2 aktivacijske energije dviju povratnih reakcija. Iz te jednadžbe proizlazi da se vrijednost optimalne temperature smanjuje porastom sadržaja amonijaka u reciklirajućim plinovima i smanjenjem u početnoj H_2 i N_2

smjesi. Međutim u tim uvjetima vrlo je mala ukupna brzina reakcije, pa se proces provodi pri višim temperaturama (400–500 °C), kada je i djelotvornost katalizatora također optimalna.

Količina amonijaka pri stehiometrijskom udjelu H_2 i N_2 u početnoj reakcijskoj smjesi u ovisnosti o temperaturi i vremenu zadržavanja, odnosno prostornoj brzini (v) i pri ukupnom tlaku $p = 300$ bar, te utjecaj tlaka i temperature pri stalnoj prostornoj brzini, $v = 30 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, prikazani su slikom 10.²¹ Prema tim utjecajima mogu se odrediti optimalni procesni uvjeti.

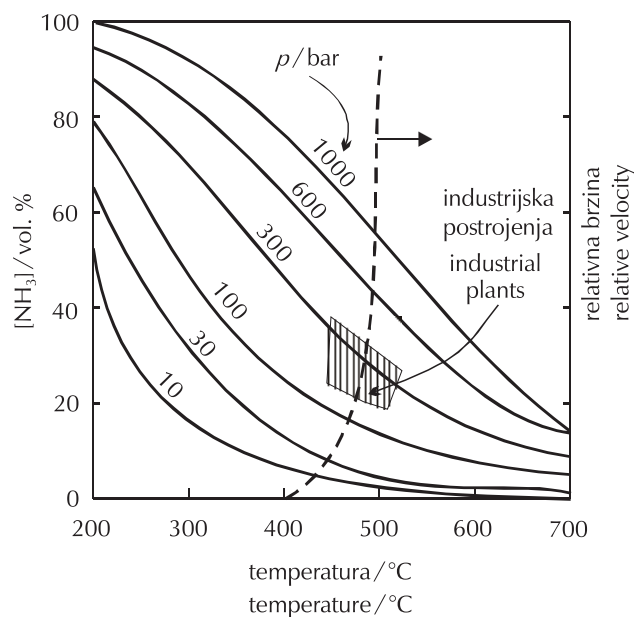
Eksperimentalno određen utjecaj tlaka i temperature na ravnotežnu koncentraciju amonijaka ($[\text{NH}_3]_r$) pri stehiometrijskom udjelu dušika i vodika uz Fe-katalizator i relativ-



Slika 10 – Ravnotežni udjel amonijaka, $[\text{NH}_3]/\text{vol. \%}$ u procesu sinteze od stehiometrijske reakcijske smjese dušika i vodika u ovisnosti o: a) prostornoj brzini (v/h^{-1}) i b) tlaku (p/bar) i temperaturi (°C)²¹

Fig. 10 – Equilibrium content of ammonia, $[\text{NH}_3]/\text{vol. \%}$ in the stoichiometric mixture reaction of nitrogen and hydrogen as a function of: a) space velocity (v/h^{-1}), and b) pressure (p/bar), and temperature (°C)²¹

na brzina reakcije prikazana je slikom 11.^{1,7,21} Osjenčani dio prikazuje uvjete rada sadašnjih industrijskih postupaka sinteze amonijaka. Povratom nereagiranih H₂ i N₂ iz reakcijske smjese povećava se i količina inertnih plinova (CH₄, Ar, He...) koji smanjuju parcijalne tlakove reaktanata i tako umanjuju ukupnu brzinu reakcije. Zato se povremeno odvajaju iz reakcijskog prostora.



Slika 11 – Utjecaj tlaka (bar) i temperature (°C) u procesu sinteze amonijaka od stehiometrijske smjese dušika i vodika na ravnotežni udjel, [NH₃]/vol. % i relativne brzine nastajanja amonijaka²¹

Fig. 11 – Influence of pressure (bar) and temperature (°C) in the process of ammonia synthesis from stoichiometric mixture of nitrogen and hydrogen on the equilibrium ammonia content, [NH₃]/vol. % and relative reaction rate²¹

Proces

Proces proizvodnje amonijaka sastoji se od šest temeljnih stupnjeva:^{21,42,43} (1) odvajanja sumporovih spojeva iz prirodnog plina, (2) parnog reformiranja metana, (3) konverzije ugljikova monoksida, (4) uklanjanja ugljikova dioksida, (5) metanacije ostatnog CO i CO₂ i (6) procesa izravne sinteze amonijaka (slika 12). Ukupna reakcija svih stupnjeva stehiometrijski se može iskazati kao:



Prvo postrojenje proizvodnje amonijaka u Engleskoj izgrađeno je 1921. godine, ali samo kao eksperimentalni pogon, kapaciteta 800 t g⁻¹, i to uz pomoć dvaju kemijskih inženjera koji su prethodno bili zaposlenici u proizvodnim pogonima amonijaka tvrtke BASF. Ta je tvrtka prethodno odbila ponudu prodaje licencije proizvodnje amonijaka. Prvo postrojenje u SAD-u izgradila je tvrtka Allied Chem. Co., 1928.⁶

U Hrvatskoj se proizvodi 450 000 t amonijaka u tvrtki Petrokemija Kutina.



Slika 12 – Postrojenje amonijaka
Fig. 12 – Ammonia plant

Proizvodnja amonijaka u svijetu je viša od 150 milijuna tona godišnje, od toga više od 99 % Haber-Boschovim postupkom i u stalnom je porastu, kako je to prikazano slikom 13, (preinačena slika ref. 44), za razdoblje od 1945. do 2012. godine, kada je porasla 57 puta.⁴⁴

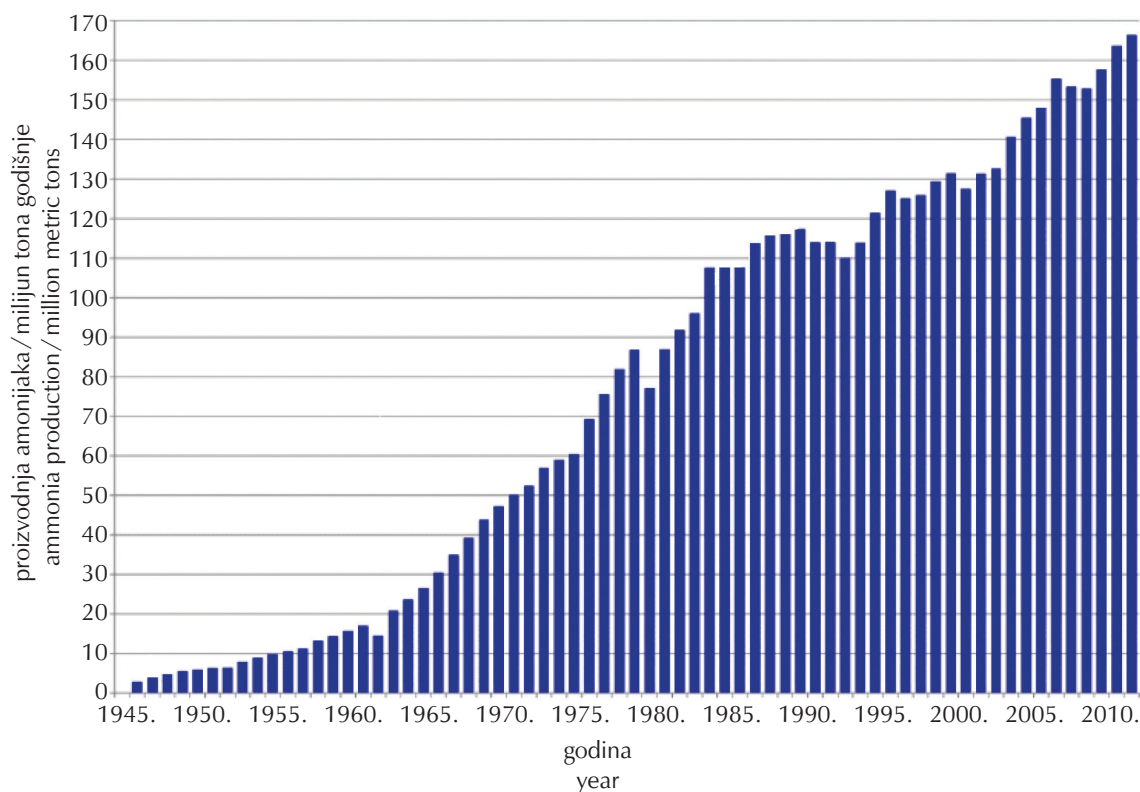
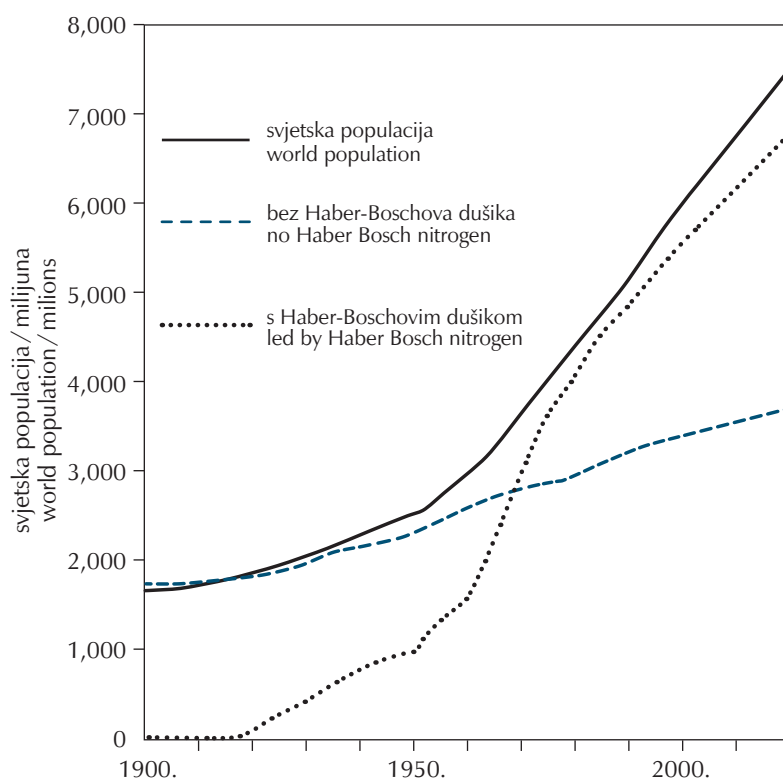
Povećanje stanovništva i uporaba dušika u obliku amonijaka proizvedenog Haber-Boschovim procesom u svijetu tijekom 20. stoljeća prikazani su slikom 14 (preinačena slika ref. 45). Otkriće i stalni porast proizvodnje amonijaka omogućili su porast stanovnika u svijetu od 1,6 milijardi 1900. g., na današnjih više od 7 milijardi kao i da se izravno prehrani njih oko 40 %, zahvaljujući proizvodnji amonijaka Haber-Boschovim procesom.²

Novi razvitak sinteze amonijaka

Tijekom proteklih sto godina od otkrića sinteze amonijaka od sastavnih elemenata, stalno su obavljana usavršavanja svih sastavnica Haber-Boschovoga procesa, od katalitičkih sustava do povećanja energijske učinkovitosti sveukupnog proizvodnog postupka. Kao što je navedeno, osim procesa izravne sinteze cjelovit postupak sastoji se od još pet zasebnih tehnoloških cjelina uključivo i posebne katalizatore kojima se dobiva reakcijska smjesa dušika i vodika, u zadanom omjeru i velike čistoće posebice bez štetnih primjesa. Također, procesi koji se obavljaju pod visokim tlakovima i povišenim temperaturama veliki su potrošači ukupne energije, pa se primjenjuju suvremena rješenja optimizacije, povezivanjem ukupnog postupka u jedinstvenu cjelinu protoka mase i energije. Također, uz automatsko vođenje procesa povećavaju se proizvodni kapaciteti na optimalne veličine od 2000 do 2500 t amonijaka dnevno. Tada se i potrošnja ukupne energije smanjuje na prosječnih 27 GJ po toni amonijaka i približava teorijskoj vrijednost od 22 GJ t.⁴⁶

Željezo Fe_{1-x}O katalizator

Godine 1986. skupina kineskih znanstvenika, s voditeljem H. Liu, otkrili su željezo katalizator na temelju minera-

Slika 13 – Porast proizvodnje amonijaka u svijetu⁴⁴Fig. 13 – Increase in ammonia production in the world⁴⁴Slika 14 – Svjetski porast stanovništva i uporaba dušika u obliku Haber-Boschova amonijaka tijekom 20. stoljeća⁴⁵Fig. 14 – Trends in human population and nitrogen use as Haber-Bosch ammonia in the world throughout the 20th century⁴⁵

la wustita ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_{0,9-0,95}\text{O}$) i nazvali ga Fe_{1-x}O katalizator.^{47,48} Postupak dobivanja vrlo je sličan Mittaschovom postupku dobivanja katalizatora na temelju magnetita, pa su upotrijebljeni i isti ili vrlo slični promotori ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O}$). Njegova je aktivnost^{29,49} nešto veća od aktivnosti katalizatora na osnovi magnetita i to procesom pri nižem tlaku, od oko 150 bar i temperaturi 400 °C – 460 °C. Jednostavniji je i proces aktiviranja hidriranjem uz manji udjel nastale nepoželjne vode (slika 5).⁵⁰ Međutim veće je osjetljivosti na katalitičke nečistoće i zato manje trajnosti. Danas se upotrebljava u mnogim postrojenjima proizvodnje amonijaka, a najviše u Kini.

Rutenijevi katalizatori

A. Mittasch je već 1917. godine otkrio rutenijevu katalitičku aktivnost u reakciji dušika i vodika pri sintezi amonijaka,²⁴ ali je napustio daljnja istraživanja nakon otkrića željezova katalizatora. Mnogo kasnije, u razdoblju 1978. – 1984., istraživači Britanske tvrtke British Petroleum Corporation (BP) otkrili su da se katalitička aktivnost rutenija znatno povećava kada se upotrebljava na odgovarajućem katalitičkom nosaču.^{51,52} Odabran je aktivni ugljen obrađen s rutenijevim karbonilom $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Ru/C), jer je od brojnih mogućnosti pokazao najveću aktivnost i pri blagim reakcijskim uvjetima: tlak do 100 bar i pri temperaturi 300 – 400 °C uz omjer H_2/N_2 oko 2, kao i vrlo velika konverzija amonijaka od 20 do 30 % po prolazu.⁵³ Na taj način znatno su smanjeni proizvodni troškovi sinteze prema Fe-katalizatoru, što je donekle nadoknada za mnogostruko skuplji rutenij. Od tada su brojni istraživači u mnogim zemljama, kao što su SAD, V. Britanija, Italija, Kina, Japan, SSSR, pokušavali prirediti rutenijev katalizator.⁵⁴ Kasnije su utvrđeni i nedostaci Ru/C-katalizatora: u mehanizmu djelovanja, veća adsorpcija vodika inhibira adsorpciju dušika i tako smanjuje brzinu nastajanja amonijaka, a vodik reagira i s ugljikovim nosačem i tako smanjuje njegovu trajnost. Zato je u reakcijskoj smjesi vodikov udjel manji od stehiometrijskog udjela. Godine 1982. tvrtke BP i američka Kellogg Co. uskladili su cjelovit tehnologijski proces sinteze amonijaka uz rutenijev katalizator, ali i uz dodatak Fe-katalizatora u dijelu (oko 1/2) reaktora. Dijelove procesa zasebno su patentirali, a cjelovit proces nazvali KAAP (*Kellogg Advanced Ammonia Process*).^{55,56} Prvo postrojenje izgrađeno je u Kanadi 1992., a zatim u mnogim zemljama svijeta.

Željezov katalizator uz kobalt

Preinakom klasičnog željezova katalizatora uz dodatak do 15 % kobalta (Fe-Co) postiže se njegovo znatno povećanje aktivnosti pri blažim reakcijskim uvjetima.⁵⁷ Engleska tvrtka ICI (*Imperial Chemical Industry*) upotrebljava Fe-Co katalizator (ICI 74-1) pri 100 bar i 450 °C kada se postiže 10 – 12 % konverzija amonijaka po prolazu.⁵⁸ Zanimljiv je mehanizam njegova djelovanja. Redukcijom kobaltova oksida vodikom nastaje metalni kobalt, ali je vrlo male katalitičke aktivnosti. Međutim priprevom katalizatora u procesu taljenja Co-oksida uz Fe_3O_4 prelazi u aktivni CoFe_2O_4 koji se ravnomjerno raspoređuje u taljevini i zatim lako reducira stvarajući male kristale koji zatim prelaze u makroskopske kristalne strukture vrlo velike aktivne površine. Kao rezultat

toga procesa povećava se njegova katalitička aktivnost pri nižoj temperaturi i tlaku, premda se mehanička čvrstoća katalizatora donekle smanjuje.⁵⁹

Sinteza amonijaka pri blagim reakcijskim uvjetima

Već tridesetak godina u svijetu se provode povećana znanstvena istraživanja sinteze amonijaka od dušika i vodika pri blagim reakcijskim uvjetima: niskom tlaku i temperaturi. Za usporedbu s klasičnim Haber-Boschovim procesom pod visokim tlakom i pri visokoj temperaturi, radom pri normalnim uvjetima značajno bi se smanjio utrošak energije i investicijskih troškova uz nastajanje manje količine ekološki štetnog ugljikova dioksida. Ta se istraživanja dobivanja "vezanog" dušika (fiksacija dušika) mogu razvrstati u tri područja: biološka, elektrokemijska i metalnih kompleksnih spojeva.⁶⁰

Biološko nastajanje amonijaka i sličnih dušikovih spojeva zbiva se u biljnim vrstama leguminoza, katalizirana enzimom nitrogenaze. Taj enzim sadrži metalne peptide (Fe, Mo) kao i sumpor pa složenim mehanizmom redukcije prevodi dušik u amonijev ion:⁶¹

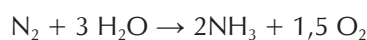


koji zatim oksidacijom s kisikom prelazi u nitrat:



Nitrati su topljivi u vodi i biljke ga lako apsorbiraju.

Elektrokemijskim postupkom može se ubrzati vrlo spora reakcija nastajanja amonijaka reakcijom dušika i vode ($K_{298} = 10^{-120}$).⁶²



Od brojnih znanstvenih radova navode se dva primjera. Godine 1985., *Pickett i sur.*⁶⁰ prvi su objavili elektrokemijsku sintezu amonijaka pri sobnoj temperaturi protolizom priređenog *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄]. Zatim, V. *Kordali i sur.*⁶⁰ 2000. g. objavili su vrlo uspješnu elektrokemijsku sintezu amonijaka reakcijom dušika i vode pri 20 °C uz Ru/C katodu i Pt- anodu u 2 M otopini KOH i Nafion separacijsku membranu.

Kompleksi dušik – prijelazni metali

Taj postupak sinteze amonijaka pri sobnoj temperaturi redukcijom metalnog kompleksa i dušika prvi su objavili J. *Chatt i sur.*⁶⁰ Slijedi niz zapaženih radova s kompleksima Zr, Mo, Tl, i drugima, ali i nemetalnim kompleksima kao što su buckminsterfulereni.⁶³ Naš akademik S. Ašperger, u preglednom radu o fiksaciji dušika,⁶⁴ zaključio je da je sinteza amonijaka pri blagim uvjetima znanstveno vrlo zanimljiva i potrebna, ali je praktično, proizvodno rješenje vrlo neizvjesno i daleko. Obećavajući su donekle rezultati procesa putem dušikovih metalnih kompleksa.

Također, po mnogim autorima, unatoč brojnim novim tehnologijskim rješenjima i postignućima kao i istraživačkim

aktivnostima, temeljni čimbenici procesa i katalitičkog sustava izravne sinteze amonijaka od dušika i vodika pretežito su zadržani u izvornom obliku kako su ga otkrili, osmislili i industrijski primijenili Frantz Haber i Carl Bosch, prije sto godina.

Umjesto zaključka

Opisanim postupcima sinteze amonijaka citira se proslav iz knjige poznatog znanstvenika Vaclava Smila (češko-kanadski znanstvenik u području energije, zaštite okoliša, proizvodnje hrane, tehničkih inovacija. Publicist, analitičar, autor 40 knjiga i oko 500 znanstvenih i stručnih radova. Ugledni profesor emeritus Sveučilišta Manitoba, Kanada. Časopis *Foreign Policy* uvratio ga je 2010. među "Top 100 Global Thinkers")

"The Haber-Bosch process has been of greater fundamental importance to the modern world than the aeroplane, nuclear energy, spaceflight or television"

Vaclav Smil, *Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*, MIT Press., Cambridge, MA, USA, 2001.

Literatura References

1. M. Appl, Ammonia, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinham, Wiley-VCH (2006) str. 1-103, doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a_02-143.pub.2.
2. V. Smil, *Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and Transformation of World Food Production*, The MIT Press, Cambridge, MA, 2001., ISBN 97801262693134.
3. H. Liu, Ammonia Synthesis Catalyst 100 Years: Practice, enlightenment and challenge, *Chin. J. Catal.* **35** (10) (2014) 1619-1640, doi: [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60118-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60118-2).
4. F. Haber, The Synthesis of Ammonia from its Elements, Nobel Lectures - Chemistry, 1901-1921, for the Foundation by Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1966., str. 326-340.
5. C. Bosch, The Development of the Chemical High Pressure Method During the Establishment of New Ammonia Industry", Nobel Lectures-Chemistry, 1922-1941, for the Foundation by Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1966., str. 197-241.
6. T. Travis, The Haber-Bosch Process: Exemplar of 20th Century Chemical Industry, *Chem. Ind.* (1993) 581-585.
7. M. Appl, The Haber-Bosch Process and the Development of Chemical Engineering, in W. F. Future (ed.), *A Century of Chemical Engineering*, Plenum Press New York, 1982., str. 35-64, doi: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5289-9_3.
8. G. Ertl, Reaction on Surface: from Atom to Complexity (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 3524-3535, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200800480>.
9. K. Tamaru, The History of the Development of Ammonia Synthesis in J. R. Jennings (Ed.), *Catalytic Ammonia Synthesis*, Springer Verlag, Boston, MA, 1991., str. 1-18, doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9592-9>.
10. D. Grdenić, *Povijest kemije, Novi liber i školska knjiga*, Zagreb, 2001., str. 828-834.
11. V. Smil, New Source of the Nutrient Searching for Fixed Nitrogen in *Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and Transformation of World Food Production*, Ch. 3, 2004., str. 39-60.
12. F. Haber, G. van Oort, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen, *Zeitschrift für Anorganische Chemie* **43** (1905) 111-115; **44**, 341-378.
13. V. Smil, *Brilliant Discovery, Fritz Haber in Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and Transformation of World Food Production*, Ch. 4, 2004., str. 65-82.
14. D. Stolzenberg, Fritz Haber Chemist, Nobel Laureate, German, Jew: A Biography, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia, PA (USA) (2994), ISBN, 0941901246.
15. F. Haber, R. Le Rossignol, *J. Soc. Chem Ind.* (1913) 134-138.
16. H. Liu, Historical Evolution of Catalysts for ammonia synthesis, in *Ammonia Synthesis Catalysts, Innovation and Practice*, Chem Ind. Press, World Sci. Publ., London, 2013, str. 23-25.
17. F. Haber, Patentschrift No. 235421, (13. 10. 1908.): Verfahren zur Sintetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, Kaiserlichen Patentamt, Berlin (8 06 1911).
18. F. Haber, Patentschrift No. 238450 (1909): Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen durch katalyses unter Druck be erhöhter Temperatur, Kaiserlichen Patentamt, Berlin (28. 9. 1911.).
19. K. Holdemann, in *Banne der Chemie: Carl Bosch-Leben und Werk*, Econ - Verlag, 1954., Dusseldorf.
20. V. Smil, *Creating an Industry, Carl Bosch, Designing High-pressure Converters in Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and Transformation of World Food Production in Ch. 5, 2004.*, str. 87-93.
21. Z. Janović, Amonijak, u *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, GOMA, Zagreb, 2011., str. 255-267.
22. Wikipedia, Haber process, 2017., https://en.wikipedia.org/wiki/Haber_process.
23. A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniak Syntese*, Verlag Chemie, Weinheim, 1957., str. 93-121.
24. A. Mittasch, Historical description how iron was discovered as ammonia synthesis catalyst, *Adv. Catal.* **2** (1950) 81-104.
25. V. Smil, *Creating an Industry, Finding New Catalyst*, in *Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and Transformation of World Food Production Ch. 5, 2004.* 93-.
26. C. A. Vancini, *Synthesis of Ammonia*, Mc Millan Press, London, 1971.
27. H. Liu, Reduction of Fused Iron Catalyst in Ammonia Synthesis, in *Ammonia Synthesis Catalysts, Innovation and Practice*, Ch. 5, Chem Ind. Press. New Jersey, London, 2013., str. 359-423, doi: https://doi.org/10.1142/9789814355780_0005.
28. R. Schlögl, Preparation and Activation of the Technical Ammonia Synthesis, in J. R. Jennings (Ed.), *Springer Verlag*, Boston, MA, 1991., str. 1-18, doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9592-9>.
29. R. Schlögl, Iron Catalysts for Ammonia Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2004-2008.
30. A. Nilsen, *An Investigation on Promoted Iron for Synthesis of Ammonia*, 3th Ed. Copenhagen: Jul Gjellerups Forlags, 1968.
31. G. Ertl, Primary Steps in Catalytic Synthesis of Ammonia, *J. Vac. Sci. Tech.* **A1** (2) (1983) 1247-1253, doi: <https://doi.org/10.1116/1.572299>.
32. G. Ertl, M Weiss, S. B. Lee, The role of potassium in catalytic synthesis of ammonia, *Chem. Phys. Lett.* **589** (2013) 18-30, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.060>.
33. G. Ertl, Surface Science and Catalysis: Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **21** (2) (1980) 201-223, doi: <https://doi.org/10.1080/03602458008067533>.

34. H. Liu, Development of Fused Iron Catalyst for Ammonia Synthesis, in Ammonia Synthesis Catalysts, Evolution and Practice Ch. 1. Historical Evolution of Catalysts for Ammonia Synthesis World Sci. Publ. London, 2013., str. 25–29.
35. G. Ertl, Elementary Steps in Ammonia Synthesis, in J. R. Jennings (Ed.) Catalytic Ammonia Synthesis, Ch. 5, Springer Verlag, Boston, MA, 1991., str. 109–132, doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9592-9>.
36. G. Ertl, Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis, Angew. Chem. Int. Ed. **29** (1990) 1219–1227, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.199012191>.
37. M. Bouker, I. Parker, K. C. Waugh, Extrapolation of the kinetics of model ammonia synthesis catalysts to industrially relevant temperatures and pressures, Appl. Catal. **14** (1985) 101–118, doi: [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84348-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84348-1).
38. G. Ertl, Thermo-chemical kinetic profile of ammonia synthesis on iron catalysts, Catal. Rev. Sci. Eng. **21** (1980) 201–223, doi: <https://doi.org/10.1080/03602458008067533>.
39. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, Interaction of nitrogen with iron surface, J. Catal. **49** (1) (1977) 18–41, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90237](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90237).
40. G. Ertl, W. Moritz, The Structure of Atomic Nitrogen Adsorbed on iron, Surf. Sci. **123** (1) (1982) 129–140, doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90135-2).
41. M. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts, J. Phys. Chem. (USSR) **13** (1939) 851.
42. H. Hadžović, Ž. Viličić, R. Podhorsky, Amonijak pod Dušik, Tehnička enciklopedija, JLZ (sada Leksikografski zavod, Miroslav Krleža), Zagreb, **3** (1969) 492–512.
43. H. Liu, Historical Evolution of Catalyst for Ammonia Synthesis, in Ammonia Synthesis Catalysts, Innovation and Practice, Chem. Ind. Press, World Sci. Publ., London, 2013., str. 2–21.
44. The Fertilizer Institute, Global Ammonia Production, US Geological Survey 1943–2012.
45. J. W. Erisman, J. N. Galloway, M. S. Sutton, Z. Klimont, W. Winiwater, How a Century of Ammonia Synthesis Changed the World, Nature Geosci. **1** (2008) 636–639, doi: <https://doi.org/10.1038/ngeo325>.
46. I. Churkendorff, J. W. Niemantverdriet, Concept of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley VCH, New York, 2003., str. 327–335, doi: <https://doi.org/10.1002/3527602658>.
47. H. Liu, Historical Evolution of Ammonia Synthesis: Discovery of Wustite Based Fused Iron Catalysts in Ammonia Synthesis Catalysts, Innovation and Practice, (Ch. 1) Tz. Chem. Ind. Press, World Sci. Publ., London, 2013., str. 33–51, doi: <https://doi.org/10.1142/8199>.
48. H. Liu, H. Hu, et al. EU Patent 0763379 (1994).
49. N. Pernicone, F. Ferrero, I. Rossetti, Appl. Catal. A. General **227** (2003) 255–263.
50. F. Pinna, T. Fantinel, G. Strukul, TPR and XRD study of ammonia synthesis catalysts, Appl. Catal. A. General **49** (2) (1997) 341, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00246-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00246-3).
51. C. J. H. Jacobsen, Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis, J. Mol. Catal. A-Chem. **163** (2000) 19–26, doi: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00396-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00396-4).
52. H. Liu, Historical Evolution of Ammonia Synthesis: Discovery of Ruthenium Based Catalysts in Ammonia Synthesis Catalysts, Innovation and Practice, (Ch. 1) Tz. Chem. Ind. Press, World Sci. Publ., London, 2013., str. 51–61, doi: <https://doi.org/10.1142/8199>.
53. British Petrochemical Co., US Patent: 4 163 775 (1997.).
54. Chementator, A Catalysts breakthrough in ammonia synthesis, in Chem. Eng., 1993. str. 19.
55. British Petrochemical Co., US Patent: 4 163 775 (7. 8. 1979.).
56. Kellogg Co., US Patent: 4 568 532 (4. 2. 1986.).
57. Y. N. Artyukh, M. T. Rusov, N. A. Boldyreva, Kinetika i kataliz (na Ruskom) **8** (6) (1967) 1319–1324.
58. V. Zaradi, V. Antonini, Nitrogen (1979) 122.
59. K. M. Wei, X. W. Yu, R. Wangel, Indust. Catal. **3** (1995) 14–20.
60. R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure, Sci. Reports **3** (1145) (2013) 1–7, doi: <https://doi.org/10.1038/srep01145>.
61. J. Benemann, R. Valentine, The pathway of nitrogen fixation, Adv. Microb. Physiol. **8** (1972) 95–104, doi: [https://doi.org/10.1016/S0065-2911\(08\)60188-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2911(08)60188-5).
62. T. H. Rod, A. Logadottir, J. K. Norskov, Ammonia synthesis at low temperatures, J. Chem. Phys. **112** (2000) 5343, doi: <https://doi.org/10.1063/1.481103>.
63. Y. Nishibayashi, M. Saito, S. Uemura, S. Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, Buckminsterfullerene: A non-metal system for nitrogen fixation, Nature **428** (2004) 6264–6288, doi: <https://doi.org/10.1038/428279b>.
64. S. Ašperger, B. Cetina-Čižmek, Sinteza amonijaka (fiksacija dušika) "Priča kojoj se ne nazire kraj", Kem. Ind. **54** (3) (2005) 149–153.

EXTENDED ABSTRACT

One-hundred Years of Haber–Bosch Process for Ammonia Synthesis from Its Elements

Zvonimir Janović* and Ante Jukić

The successful synthesis of ammonia from elemental nitrogen and hydrogen using high temperature and pressure in the presence of an efficient catalyst, by Fritz Haber and Carl Bosch, at the beginning of the 20th century, ranks as one of the most important discoveries in the history of chemistry, catalysis, and chemical engineering. They succeeded in overcoming engineering requirements, in discovering a suitable catalyst, and establishing optimal conditions, as well as industrial-scale, continuous flow high-pressure process. For these achievements they were awarded the Nobel Prize in Chemistry: Fritz Haber in 1918 “for the synthesis of ammonia from its elements” and Carl Bosch, 1931, together with Friedrich Bergius “for their services in developing chemical high-pressure methods”. Regarding its industrial development and progress, ammonia has become the base from which almost all nitrogen-containing products are derived. It is particularly important in supplying ammonia derivatives for agricultural uses as the largest source of nitrogenous fertilizer, thus increasing tremendously food production and therefore contributing enormously to the survival of the fast growing world population. These discoveries have stimulated both basic and applied research all over the world, up to present times, leading to the development of the ammonia industry. Besides fertilizers, it is used as a raw material of nitrogen compounds, including nitric acid, ammonia salts, urea, acrylonitrile, amines, amides, and others. This review article on ammonia synthesis highlights the history of its discoveries from elements by Fritz Haber and Carl Bosch and their many associates. It also shows the development of this process and its recent progress. In addition, the development and application of new catalysts of ammonia synthesis, as ruthenium base catalyst and iron-catalyst from wüstite (Fe_{1-x}O) or Co-modified, is described. The research activities of ammonia synthesis under mild conditions using biological, electrochemical or nitrogen/transition metal intermediate complex formation methods, is also described. The important biographical data and scientific achievements of the main contributors for the described subject, Fritz Haber, Carl Bosch, Gerhard Ertl and Alwin Mittasch, are presented as well. *Fritz Haber*, a German chemist, was a professor at Technische Hochschule in Karlsruhe, besides his many scientific achievements, in 1908, he discovered ammonia synthesis from its elements on the high-pressure recycling reactor equipment using iron, osmium or uranium as catalyst. *Carl Bosch*, German chemical engineer, joined the BASF company in 1899 when he realized the industrial Haber-Bosch ammonia process. He also designed the new reactor equipment that could endure not only high pressure but also the influence of hydrogen on steel. His associate, *Alwin Mittasch*, German chemist, invented a multi-component catalyst by adding a minor quantity of metal oxides (up to 5 %) as promoters (that is, Al_2O_3 , CaO and K_2O) into pure iron catalyst for ammonia synthesis, and thus enhanced its performance dramatically. It is used still today, often under the name Mittasch catalyst. *Gerhard Ertl*, German physical chemist, in 2007, received a Nobel Prize for chemistry: “for his pioneering work in the discipline of surface chemistry”. Among others, he refined the mechanism of Haber-Bosch process of ammonia synthesis, including the role of catalytic promoters. The first ammonia plant in the world using Haber-Bosch process was under stream in 1913 in Oppau, near Leverkusen, followed by a plant of a much larger capacity at Leunawerke near Merseburg in 1917. The worldwide production of ammonia, using Haber-Bosch process, today exceeds 150 million tons annually.

Keywords

Ammonia synthesis, Fritz Haber, Carl Bosch, Haber-Bosch process, promoted iron-catalyst, Gerhard Ertl, Alwin Mittasch

Faculty of Chemical Engineering and Technology
University in Zagreb
Marulićev trg 19
10 000 Zagreb, Croatia

Review
Received May 15, 2018
Accepted June 28, 2018