



# Kunstgødning og ammoniak

– historien om hvordan ét molekyle holder liv  
i halvdelen af verdens befolkning

## Historie

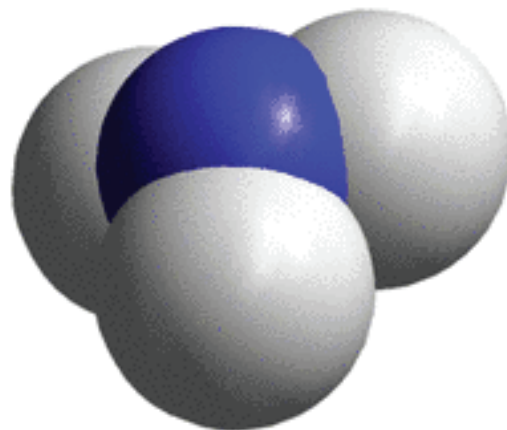
Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) er et stof, som de fleste har hørt om og kender til. Vi kender det som et kemikalie fra kemiundervisningen, som en bestanddel af urinstof ( $\text{NH}_2\text{CO}$ ) eller som en af komponenterne i salmiak ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Men faktisk er hovedanvendelsen af ammoniak fremstillingen af kunstgødning. Næsten alle typer kunstgødning indeholder en masse ammoniak, da planterne har brug for ammoniak til at gro. Blandt andet indgår ammoniak som en del af de aminosyrer, som alle proteinerne er opbygget af. De fleste planter kan ikke selv danne ammoniak i tilstrækkelige mængder, og derfor skal det tilføres i form af gylle eller via kunstgødning.

## Ammoniak

Reaktionsligningen for ammoniakreaktionen ses her:



Et indisk ammoniak anlæg der kan producere 3000 tons ammoniak om dagen



Ammoniakmolekyle (blå=N, hvid=H)

Ammoniak fremstilles kemisk ved en reaktion mellem dinitrogen (kvælstof –  $\text{N}_2$ ) og dihydrogen (brint –  $\text{H}_2$ ). Det er dog en meget vanskelig reaktion at få til at forløbe, da den meget stærke trippelbinding mellem nitrogenatomerne i dinitrogen skal brydes.

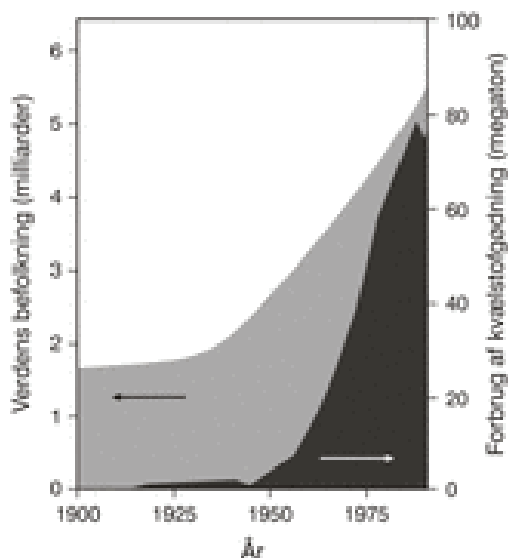
Det var først så sent som i 1908, at processen blev udviklet og patenteret af den tyske kemiker Fritz Haber. Haber solgte derefter rettighederne til det tyske kemikalfirma BASF, hvor Carl Bosch og hans medarbejdere udviklede processen og opskalerede den til at kunne køre i industriel skala. Derfor kaldes processen også for Haber-Bosch-processen i daglig tale.

I 1913 startede det første industrielle anlæg til fremstilling af ammoniak i nærheden af Mannheim i Tyskland. Anlægget kunne producere 11.000 tons ammoniak pr. år. Efterspørgslen var dog meget højere, og inden for kort tid blev der bygget en masse anlæg, så man allerede i 1937 producerede 755.000 tons ammoniak pr. år på verdensbasis, og derfra gik det kun opad.

I dag produceres der omkring 150.000.000 tons ammoniak pr. år på de ca. 650 fabrikker, der ligger rundt omkring i verden. Ammoniak er på vægtbasis det stof, der produceres næstmest af i verden, kun overgået af svovlsyre (~180 mio. tons pr. år), der sjovt nok også bruges i produktionen af kunstgødning – nemlig til at opløse calciumfosfat ( $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$ ).

## Ammoniaks betydning for verdens befolkning

Indtil starten af 1900-tallet fandtes der ingen kunstgødning, og dermed var udbyttet fra landbrugsmarker ikke specielt højt. Der var altså en grænse for, hvor mange mennesker, man kunne brødføde. Men med indførelsen af kunstgødningen er det blevet muligt at få et meget større udbytte pr. hektar landbrugsareal, hvilket har gjort det muligt at brødføde verdens stadigt voksende befolkning.



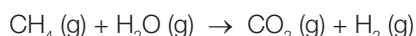
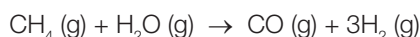
Sammenhæng mellem verdensbefolkningstal og forbruget af kunstgødning

I figuren ser vi sammenhængen mellem forbruget af kunstgødning og verdens befolkning. Som det fremgår, var befolkningstallet forholdsvis stabilt på lidt under to milliarder mennesker, indtil man i 1940'erne for alvor fik gang i produktionen af kunstgødning. Siden er befolkningstallet steget til over 6 milliarder mennesker. Antager vi, at vores planet uden kunstgødning kun kan brødføde de 2 milliarder mennesker, som figuren indikerer, så betyder det, at 4 milliarder mennesker i dag holdes i live, udelukkende fordi vi kan lave ammoniak og kunstgødning. Altså at 4 milliarder mennesker lever pga. Haber og Bosch's udvikling af ammoniakprocessen.

En mere præcis beregning af landbrugsudbytter, kapaciteter og befolkningstallet foretaget af FAO (FN's landbrugsorganisation) viser, at et mere korrekt estimat er, at 3 milliarder mennesker holdes i live på grund af kunstgødning, hvilket stadig er et imponerende tal.

## Energiforbrug og energieffektivitet

En ammoniakfabrik består af en lang række processer, hvoraf reaktionen mellem dinitrogen og dihydrogen kun er én af mange. Dinitrogen fås fra luften, som består af omkring 78% N<sub>2</sub>. Dihydrogen kan man ikke finde i naturen; i stedet fremstilles det på ammoniakfabrikken ud fra naturgas. Naturgas består for det meste af metan (CH<sub>4</sub>), og med det som eksempel sker følgende reaktioner:



De to reaktioner benævnes normalt "steam reforming" og "water gas shift". I de fleste anlæg kører steam reformingen i to trin: primær reforming ved 500-800°C med tilførsel af varme fra gasbrændere, og sekundær reforming, hvor ilt fra den tilførte luft (kilden til N<sub>2</sub>) afbrænder noget af den resterende CH<sub>4</sub>, hvilket hæver temperaturen til >1000°C og øger udbyttet af H<sub>2</sub>. Ligeledes foregår water gas shift i to trin ved henholdsvis ~350°C og ~220°C. En mere detaljeret beskrivelse af anlægget ses i bilaget. Efter al denne behandling har gassen typisk følgende sammensætning:

Gas	Indhold (volumen%)
Dihydrogen (H <sub>2</sub> )	74,3
Dinitrogen (N <sub>2</sub> )	24,8
Argon (Ar) *	0,2
Naturgas/metan (CH <sub>4</sub> )	0,9

\* Ar (og andre ædelgasser) stammer fra den atmosfæriske luft, som bruges som kilde til N<sub>2</sub>.

Bemærk, at volumenforholdet (og dermed molforholdet) mellem dihydrogen og dinitrogen er tæt på 3, hvilket er det støkiometriske forhold i ammoniakreaktionen.

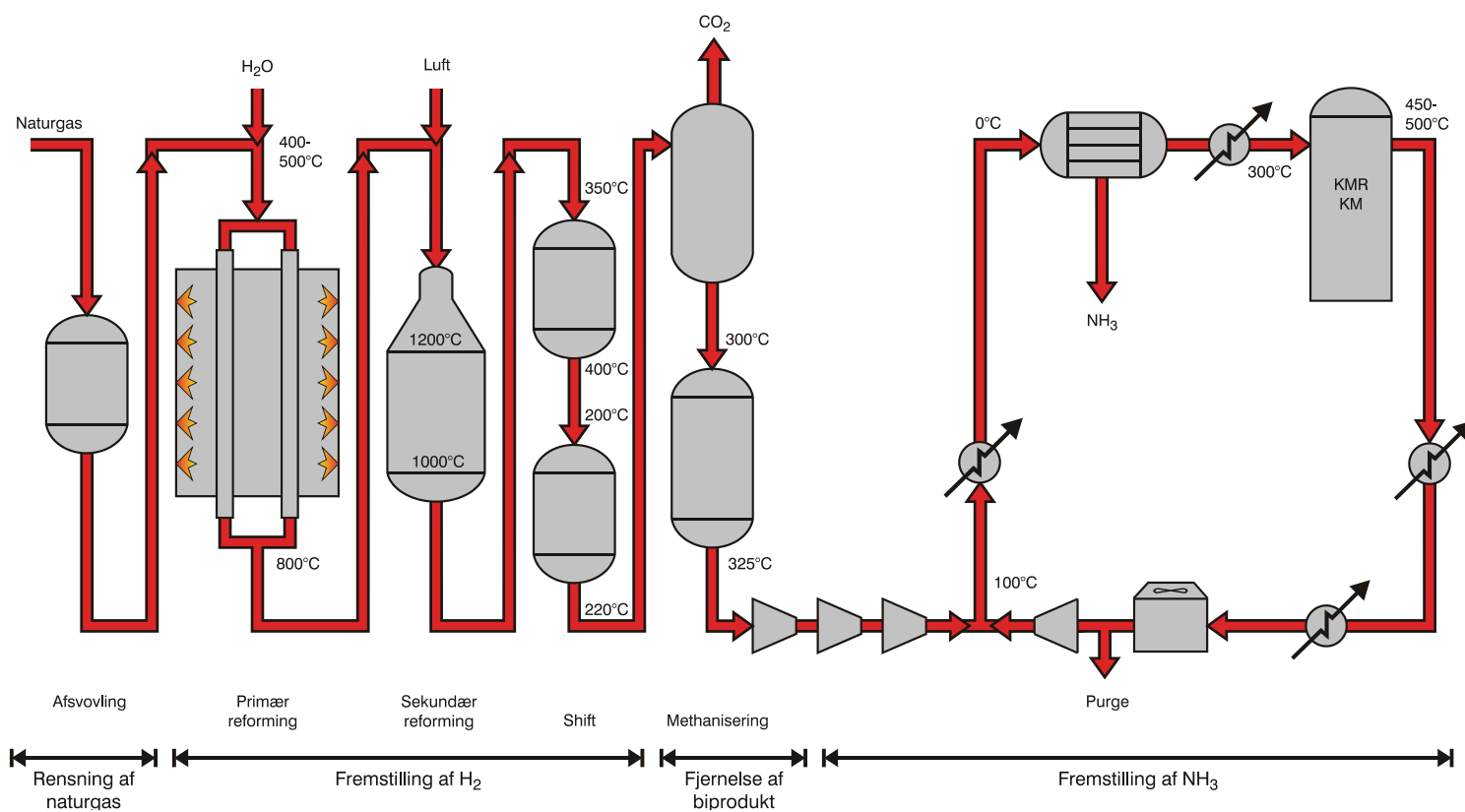
Det koster en del energi at fremstille ammoniak. Blandt andet fordi ammoniakreaktionen foregår ved højt tryk (150-250 bar) og ved høj temperatur (300-550°C). Men endnu mere energi bruges til fremstillingen af dihydrogen, specielt fordi steam reforming er en endoterm (varmeforbrugende) reaktion, hvorimod water gas shift er tilnærmelsesvis varmeneutral, og ammoniakreaktionen selv er en exoterm (varmeproducerende) reaktion.

Styringen af energiproduktion/forbrug i et ammoniak anlæg og energieffektiviteten i de forskellige processer har altså stor indflydelse på, hvor meget energi der samlet bruges til at fremstille ammoniak. Og det er en vigtig faktor i verdens samlede energiforbrug, fordi der produceres så store mængder ammoniak. Rent faktisk går mere end 1% af verdens samlede energiforbrug udelukkende til at lave ammoniak. Opgaven med at opnå så høj energieffektivitet som muligt er derfor en af de store ingeniørmæssige udfordringer inden for industriel produktion af ammoniak.

Topsøe er et af de førende firmaer inden for ammoniakteknologi i verden og har været med til at indføre banebrydende nye måder at fremstille ammoniak på. Blandt andet ved hjælp af Topsøes teknologier er det lykkedes næsten at halvere energiforbruget i ammoniakfremstillingen fra 50 GJ (50.000.000.000 J) pr. tons ammoniak i 1960 til nu under 30 GJ pr. tons ammoniak. Den nedsættelse af energiforbruget har ikke blot sparet en masse energi, men også betydet en stor besparelse i udledningen af CO<sub>2</sub> pr. tons ammoniak, der er blevet produceret. Det ser vi på i den følgende opgave.

### Forfatter

Forskningskemiker Kim Johannsen, Haldor Topsøe



Skitse af typisk ammoniak anlæg

## Opgave

Hvor meget CO<sub>2</sub> pr. år og energi pr. år har vi sparet på verdensplan ved at energieffektivisere ammoniakprocessen i forhold til 1960? Udregn det både i tons CO<sub>2</sub> og GJ energi samt hvor meget det er i forhold til det samlede danske forbrug af energi og udledning af CO<sub>2</sub>. Antag at al energien forbrugt i ammoniakprocessen stammer fra naturgas.

Energiforbrug pr. tons ammoniak fremstillet i 1960 var 50 GJ.  
Energiforbrug pr. tons ammoniak fremstillet er nutildags 30 GJ.

Verdensproduktionen er 150 millioner tons ammoniak per år.  
Danmarks totale årlige energiforbrug (2007) er 800.000.000 GJ.  
Danmarks årlige direkte CO<sub>2</sub>-udledning (2007) er 52 millioner tons.

Brændværdien for naturgas sættes til 56 GJ/tons.

### Spørgsmål

Forklar ud fra Le Chateliers princip om ammoniakreaktionen skal køre ved højt eller lavt tryk.

Ammoniakreaktionen er exoterm, dvs. varmeudviklende. Forklar ud fra Le Chateliers princip, om ammoniakreaktionen skal køre ved høj eller lav temperatur. Hvilken indvirkning vil det have på reaktionshastigheden?

Undersøg (evt. på nettet) hvor meget kvælstof der typisk er i NPK-gødning. Hvis årsproduktionen af NH<sub>3</sub> er 150.000.000 tons, hvor meget NPK-gødning kan der så laves ud fra det? Hvor meget er det pr. indbygger i verden? Er det meget eller lidt?

Hvilke problemer er der herhjemme i Danmark forbundet med brugen af kunstgødning?

### Løsning på opgaven

Vi sparer 50GJ/tons-30GJ/tons= 20GJ/tons ammoniak.  
Total sparet på årsbasis er 150.000.000 tons/år\*20 GJ/tons=  
**3.000.000.000 GJ/år**

Danmarks årlige forbrug er 800.000.000 GJ  
Besparelsen svarer til 3.000.000.000/800.000.000=  
**3,75 x Danmarks samlede energiforbrug**

Mængden af naturgas sparet er 3.000.000.000 GJ/år / 56 GJ/tons = 54.000.000 tons CH<sub>4</sub>/år

Vægtforholdet mellem CH<sub>4</sub> (16,04 g/mol) og CO<sub>2</sub> (44,01 g/mol) er forholdet mellem molmasserne. Vægtforholdet er altså, at 1 kg CH<sub>4</sub> giver 44,01/16,04 = 2,74 kg CO<sub>2</sub>.

CO<sub>2</sub>-besparelsen er altså 2,74\*43.000.000 tons/år =  
**147.000.000 tons CO<sub>2</sub>/år**

Danmarks årlige direkte udledning af CO<sub>2</sub> er 52.000.000 tons  
CO<sub>2</sub>-besparelsen svarer altså til 147.000.000/52.000.000 =  
**2,8 x Danmarks CO<sub>2</sub>-udledning**

Der er altså sparet betragtelige mængder energi og CO<sub>2</sub> på at energieffektivisere ammoniakprocessen!

### Kommentarer til spørgsmål

I figuren på forrige side står forklaret, hvordan Le Chateliers princip kan bruges på ammoniakreaktionen.

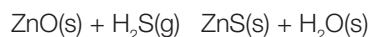
På de fleste NPK-gødninger står vægtprocenterne af N, P og K angivet på posen som fx 23-3-7, hvilket dermed svarer til 23 vægt% N, 3 vægt% P og 7 vægt% K. Mange kraftige gødninger indeholder over 20 vægt% N. Noget af det stammer fra ammoniumnitrat, der altså både indeholder N direkte i form af NH<sub>3</sub> (som ammoniumioner) og i form af HNO<sub>3</sub> (som nitrater). Men stort set al HNO<sub>3</sub> til kunstgødning laves ud fra NH<sub>3</sub> i den såkaldte Ostwald-proces. Dermed kan det antages, at al N i NPK-gødning "stammer" fra NH<sub>3</sub>.

Verdensproduktionen af kunstgødning er omkring 200 millioner tons pr. år, hvilket svarer til et gennemsnit på cirka 10 vægt% N. Med 6,7 milliarder mennesker i verden svarer det til 30 kg kunstgødning om året pr. person. Hvorvidt det er meget eller lidt, må være op til den enkelte at vurdere. Dette er dog meget skævt fordelt. I Danmark bruges der over 200 kg pr. person om året, mens der i udviklingslande stort set ikke bruges noget, da det her er for dyrt.

Så herhjemme i Danmark kæmper vi for at bevare vandmiljøet pga. udvaskning af nitrater, fordi vi bruger for meget kunstgødning, mens man i udlandet afbrænder skov for at sikre sig ny landbrugsjord i stedet for at bruge (dyr) kunstgødning.

## Rensning af naturgas

Naturgassen indeholder typisk en lille smule  $\text{H}_2\text{S}$  og andre urenheder, som kan ødelægge katalysatorerne i anlægget. Derfor fjerner man dette som det allerførste vha. en reaktion med  $\text{ZnO}$ :



Den dannede  $\text{ZnS}$  udskiftes så med jævne mellemrum med frisk  $\text{ZnO}$ .

## Fremstilling af $\text{H}_2$

Som beskrevet tidligere er der to katalytiske reaktioner, hvormed naturgas omdannes til brint, nemlig (steam) reforming og (water gas) shift. Begge reaktioner foregår i to trin i anlægget.

Steam reforming er en endoterm reaktion, derfor skal der tilføres varme. I den primære reforming sker det ved at afbrænde brændsel (typisk naturgas, der er lige ved hånden) for at varme de katalysatorfyldte rør op, hvor reaktionen sker. Typisk foregår det ved  $400\text{--}800^\circ\text{C}$ , hvorved hovedparten af naturgassen i reaktionsblandingen omsættes til brint. I den sekundære reforming tilføres luft af to årsager:

- 1) der tilføres den nødvendige mængde  $\text{N}_2$  til ammoniaksyntesen
- 2) den tilførte luft afbrænder noget af den resterende naturgas i reaktionsblandingen, hvorved temperaturen hæves til over  $1000^\circ\text{C}$  og endnu mere naturgas dermed omsættes til brint.

Herefter ledes reaktionsblandingen over til water gas shiftsektionen, hvor reaktionen ligeledes sker i to trin. Dette er for at opnå det bedste kompromis mellem en høj temperatur ( $350\text{--}400^\circ$ ), hvor reaktionshastigheden er høj, og man når hurtigt hen imod ligevægten og en lav temperatur ( $200^\circ\text{--}220^\circ\text{C}$ ), hvor ligevægten er skubbet langt over mod brint.

Efter steam reforming og water gas shift består gassen primært af  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  og en lille smule  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$  og  $\text{CH}_4$ .

## Fjernelse af biprodukterne $\text{CO}$ og $\text{CO}_2$

De to væsentlige biprodukter er  $\text{CO}$  og  $\text{CO}_2$ , som fjernes i hver deres trin.  $\text{CO}_2$  fjernes i en såkaldt skrubber, hvor gassen typisk ledes gennem en basisk opløsning af  $\text{KOH}$ , hvorved følgende reaktion sker:



$\text{CO}$  må under ingen omstændigheder slippe igennem til ammoniak-katalysatoren, så selvom der kun er spormængder af stoffet i gassen, fjernes de ved den såkaldte methaniseringsreaktion, der blot er den omvendte af steam reforming:



Der går selvfølgelig noget  $\text{H}_2$  tabt på denne konto, men mængderne er meget små, så man kan leve med det tab for at undgå  $\text{CO}$ -forurening af ammoniak-katalysatoren.

Efter ovennævnte behandling har gassen følgende generelle sammensætning:

Gas	Indhold (volumen%)
Dihydrogen $\text{H}_2$	74.3
Dinitrogen $\text{N}_2$	24.8
Argon $\text{Ar}$ + vand $\text{H}_2\text{O}$	0.2
Naturgas/methan $\text{CH}_4$	0.7

Bemærk at volumenforholdet (og dermed molforholdet) mellem dihydrogen og dinitrogen er omtrent 3, hvilket er det støkiometriske forhold i ammoniakreaktionen.

## Fremstilling af $\text{NH}_3$

Sidste trin i anlægget er selve fremstillingen af  $\text{NH}_3$  ud fra den gas, der er blevet fremstillet som beskrevet ovenfor.

Hvis man anvender Le Chateliers princip på ammoniakreaktionen kan man se at for at få så højt et udbytte af  $\text{NH}_3$  som muligt, skal reaktionen foregå ved højt tryk. Derfor kører ammoniakreaktionen typisk ved  $150\text{--}250$  bar, men kan dog i visse anlæg køre ved endnu højere tryk.

Reaktionen er exoterm, derfor bør den ifølge Le Chateliers princip køre ved lav temperatur for at øge udbyttet af  $\text{NH}_3$ . Men hvis temperaturen er for lav, bliver reaktionshastigheden også for lav. Et passende kompromis er for de fleste anlæg omkring  $300\text{--}550^\circ\text{C}$ .

Under disse forhold i et ammoniak-anlæg vil man kunne opnå, at 20% af gassen omdannes til  $\text{NH}_3$ , mens resten forbliver som  $\text{N}_2$  og  $\text{H}_2$ . Heldigvis kan man forholdsvis let separere  $\text{NH}_3$  fra ved at køle til  $0^\circ\text{C}$ , hvorved  $\text{NH}_3$  bliver til en væske og kan tappes fra (kogepunktet for  $\text{NH}_3$  er  $-33^\circ\text{C}$ ). Den resterende mængde gas, som består af  $\text{N}_2$  og  $\text{H}_2$ , sendes rundt en gang til. Ammoniaksyntesen er altså et loop, hvor man hele tiden fraseparerer  $\text{NH}_3$  og fylder op med frisk  $\text{N}_2/\text{H}_2$ .

Men da gassen også indeholder  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{Ar}$ , er man nødt til at fjerne disse gasser i en såkaldt purge, ellers vil den loopende gas langsomt opbygge et større og større indhold af disse gasser, der jo ikke forbruges i reaktionen.