

100 let syntézy amoniaku

Amoniak je anděl i ďábel ukrytý v jedné molekule. Syntéza amoniaku je reakcí, která, na jedné straně, umožňuje uživit na Zemi vysoký počet obyvatel, protože je základem výroby průmyslových dusíkatých hnojiv, ale na straně druhé, umožnila, a umožňuje, vysoký počet obyvatel zabít, protože amoniak je výchozí surovinou k výrobě kyseliny dusičné, která je klíčovou surovinou pro výrobu výbušnin. Bez výroby dusíkatých hnojiv by nebylo zemědělství schopné uživit tolik obyvatel, kolik jich na Zemi žije. Půda je biologický reaktor zajišťující výrobu potravin. Bez dodávání potřebných surovin nemůže půda rodit. Na nedostatku průmyslových hnojiv například ztroskotal před lety projekt obdělání celin v malé Asii v Sovětském Svazu. Panenská půda celin byla krátkou dobu schopná plodit s využitím živin, které v ní byly nashromážděny. Po jejich vyčerpání úrodnost půdy poklesla. Heslo „zemědělství bez chemie“, které se občas objevuje v souvislosti s propagací „ekologických zemědělských produktů“, není v žádném případě možné aplikovat na dusíkatá průmyslová hnojiva vyráběná z amoniaku.

Syntéza amoniaku byla objevena přibližně před 100 lety v Německu. Vynálezci přistoupili k hledání cest syntézy s německou důkladností. Postavili si zkušební aparatury, do nichž uváděli směs vodíku a dusíku, a do nichž vkládali různé hmoty jako katalyzátor a zjišťovali, zda nejsou ve výstupním proudu stopy amoniaku. Vyzkoušeli asi 20 000 látek, až do aparatury vložili švédskou železnou rudu. Působením vodíku byla železná ruda zredukována na železo, které je schopné katalyzovat reakci dusíku s vodíkem na amoniak. Samozřejmě, snaha vyvinout syntézu amoniaku nebyla vedena jen snahou zajistit výrobu průmyslových hnojiv k zajištění dostatku potravin. Před objevem syntézy amoniaku byl hlavním zdrojem dusíkatých hnojiv a kyseliny dusičné ledek dovážený z Chile. Vojenské kruhy v Německu měly ovšem obavy, že v případě válečného konfliktu by dovoz čilského ledku byl ohrožen námořní blokadou. Měly tedy zájem na získání nového zdroje pro výrobu kyseliny dusičné. Z podobných důvodů bylo v době napoleonských válek zavedeno v Evropě pěstování cukrovky.

Vývoj výkonných chemických reaktorů na průmyslovou výrobu amoniaku patří k slavným kapitolám fyzikální chemie, heterogenní katalýzy, chemického strojírenství, chemického inženýrství a reaktorového inženýrství, které bylo tehdy ovšem začínajícím oborem, který se teprve rodil. Termodynamický výzkum potvrdil, že syntéza amoniaku jako vratná exotermní reakce vyžaduje aplikaci velmi vysokých tlaků kolem 300 atmosfér. Reaktory pro tyto vysoké tlaky byli schopni vyrobit zejména výrobci dalekonosných děl. Prostor vysokotlakého reaktoru je velice drahý a omezený. Bylo nutné řešit inženýrskou úlohu, jak z omezeného drahého vysokotlakého objemu reaktoru získat co nejvyšší výkon produkce amoniaku. Na problému pracovaly ve světě (i v České republice) týmy specialistů.

V oboru katalýzy byly vyvíjeny katalyzátory s vysokou katalytickou aktivitou a stabilitou. Byly studovány procesy difuze reagujících látek v částici katalyzátoru. Katalyzátory, aby byly aktivní, musí mít velký tzv. vnitřní povrch, což je povrch tvořený stěnami pórů částice katalyzátoru. Při katalytické reakci na pórovitém katalyzátoru reagující látka difunduje od vnějšího povrchu částice katalyzátoru pórovitou strukturou. Je-li difuze reagujících látek pomalá, látky reagují dříve, než dosáhnou středu částice katalyzátoru. Uvnitř částice katalyzátoru se pak vytváří „nevyužitá jádra“, v kterém již neprobíhá chemická reakce. Toto nevyužitá jádro částic katalyzátoru však zaplňuje zbytečně část vysokotlakého prostoru reaktoru. Difuzní koeficienty plynů jsou nepřímo úměrné tlaku, při tlaku 300 atmosfér může být transport reagujících látek v zrnu katalyzátoru pomalý. Řešením bylo použití malých částic katalyzátoru. Při použití malých částic ovšem roste tlaková ztráta při čerpání reakční směsi vrstvou katalyzátoru. Vysokotlaké reaktory jsou vysoké válcové nádoby výšky kolem 10 m poměrně malého průměru. Tyto reaktory mají z hlediska hydrodynamického odporu nepříznivé vlastnosti, protože průřez vrstvy katalyzátoru je malý a délka vrstvy velká. Proto byly vyvíjeny reaktory s radiálním tokem, v nichž směs proudí střídavě od středu ke stěně a od stěny ke středu. Tím je možné poměr plochy, kterou plyny proudí, k délce protékané vrstvy katalyzátoru zlepšit.

Klíčovým problémem řízení režimu reaktorů na výrobu amoniaku je ovšem řízení teploty v reaktoru. Syntéza amoniaku je vratná exotermní reakce. Průběh procesu je ovlivněn interakcí mezi chemickou rovnováhou a vlastnostmi katalyzátoru. Rovnováha reakce je příznivá při nízkých teplotách, kdy je katalyzátor neaktivní. Katalyzátor je aktivní při vysokých teplotách, kdy je rovnováha nepříznivá. Řešením je teplotní režim, při kterém je čerstvá reakční směs ohřata na vysokou teplotu, kdy je vliv chemické rovnováhy malý a reakce probíhá rychle. S postupující reakcí pak je reakční směs ochlazována tak, aby byl vliv chemické rovnováhy eliminován. Protože vysokotlaký prostor je omezený a drahý, není účelné vkládat do něj výměníky tepla, které zabírají velký objem. Byly proto vyvinuty reaktory chlazené postupným dávkováním studeného vstupního proudu v různých místech vrstvy katalyzátoru.

Vývoj syntézy amoniaku patří ke slavným kapitolám technické chemie, protože aplikací inženýrských řešení se podařilo zvýšit stupeň využití vysokotlakého prostoru oproti prvním reaktorům asi desetkrát.

Poznámka. Syntézu čpavku ze vzdušného dusíku, na kterou člověk potřebuje tlak 300 atm a teploty nad 300 °C, jsou schopné některé mikroorganismy žijící zejména na motýlokvětech rostlinách realizovat při normální teplotě a atmosférickém tlaku.

Jozef Horák