

Nemes Sándor

adjunktus

Debreceni Egyetem,

Alkalmazott Kémiai Tanszék

nemes.sandor@science.unideb.hu

Az ammóniagyártás történetének néhány tanulsága

Bevezetés

Harsány, rohanó, felületes világban élünk. Ez a világ nem kedvez a hosszas tudománytörténeti vizsgálódásoknak. Pedig a vegyipar és a kémia történeti megközelítése sok, más módon föl nem tárható tanulság levonására ad lehetőséget. Ebben a sietős, rövidségre törekvő világban a tudománytörténet-írás művelői, illetve azok, akik szakmájuk történetének fontosságára fel akarják hívni a figyelmet, gyakran használnak olyan összeállításokat, amelyekben időbeli sorrendben rendezik el az adott szakterület történetének legfontosabb eseményeit. [1-5] Abban bíznak, hogy ezek felkeltik az olvasó érdeklődését a szakterület története iránt. Az elkövetkező oldalakon megmutatjuk, hogy a valóság sokkal bonyolultabb annál, semhogy egy történeti kronológia megfelelően tükrözné azt. Érdemes időt áldozni a történelemre, mert „a történelem az élet tanítómestere” mondás igazsága nem dőlt meg.

Az ammóniagyártás története a vegyipar és a kémia történetének területét érinti. A vegyipar és a kémia világtörténetének kapcsolata magától értetődő. Ugyanakkor persze vannak a kémia történetében olyan események, amelyek a vegyipart érintetlenül hagyják, és fordítva. A vegyipar története a felfedezések és találmányok története; termékek kereskedelmi forgalomba kerülésének és onnan való kiszorulásának története; vállalatok megalakulásának, átalakulásának és eltűnésének a története.

A kezdetektől az I. világháború végéig

Az ammónia ma az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott vegyület a világon. Az ammóniaszintézis minden bizonnyal a legfontosabb gyártási eljárás, amit a 20. században kifejlesztettek. A vegyiparnak azt a részterületét, ahová az ammóniagyártás tartozik, szokás nitrogéniparnak nevezni. A nitrogénipar közbenső és végtermékei: N_2 , NH_3 , HNO_3 , $CO(NH_2)_2$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)(H_2PO_4)$, trinitro-toluol, glicerín-trinitrát, cellulóz-nitrát stb.

A vegyipar és a kémia történeti megközelítése általában, és az ammóniagyártás történeti megközelítése konkrétan megmutatja, hogy a mindenkori tudás a múlt ismereteire épül, még akkor is, ha meghaladja azt. A történeti megközelítés megmutatja, hogyha vannak is a felfedezések során a „megtaláltam” felkiáltással jellemezhető pillanatok, a jelentős eredményekkel járó felfedezések sok ember hatalmas erőfeszítései nyomán születnek. Egy alkotóképes, rugalmas gondolkodású, szenvedélyes kutató-felfedező sok olyan ember eredményeiben látja meg az előreívő mozzanatot, akiknek aztán a nevét esetleg csak a régi könyvekben találhatjuk meg. Legtöbbször a felületes, leegyszerűsítésre törekvő utódoknak köszönhető, hogy méltatlanul merülnek feledésbe a feltaláló, felfedező munkatársai vagy a felfedezés megszületéséhez feltétlenül szükséges ismereteket feltáró elődök. Az után, hogy a 18. században ismertté vált, hogy a nitrogén elem (D. Rutherford, 1772), és hogy az ammónia összetétele NH_3 (C. L. Berthollet, 1785), számosan megkísérelték a nitrogén és a hidrogén egyesítését ammóniává – sikertelenül.

1902-re C. Linde Németországban megalkotja a cseppfolyósított levegő szétválasztására alkalmas berendezést, amely lehetővé tette a tiszta (nitrogénmentes) oxigén ipari előállítását, majd a berendezés módosításával 1910-ben lehetővé vált a cseppfolyósított levegő rektifikációja, azaz az ammóniaszintézishez szükséges tiszta (oxigénmentes) nitrogén ipari előállítása. Nagyjából ugyanebben az időszakban, Franciaországban, G. Claude más módon, de szintén megoldja a levegő cseppfolyósítását és rektifikálását. A hidrogén ipari előállítása F. Fontana 1780-ban, és T. S. C. Lowe 1873-ban tett felfedezése nyomán, ásványi szeneket felhasználva, már ismert volt a 19. és 20. század fordulójára.

Az ammónia elemeiből való szintézisének megoldását számos kutató korábbi, kezdeti eredményei alapozták meg, de még ezek a korábbi eredmények sem biztosították, hogy az ipari megvalósításhoz „királyi út” vezessen. A 19. század végére ismertté vált a tömeghatás törvénye (C. M. Guldberg és P. Waage, 1867), a Le Chatelier–Braun-féle elv (H. L. Le Chatelier és K. F. Braun, 1887), a heterogén (kontakt) katalízis és a katalizátormérgeződés jelensége. A 20. század első éveiben már több szabadalom létezett, amely az ammónia elemeiből való szintézisének heterogén katalitikus megvalósításáról szólt. [6] A szabadalmaztatott eljárások az ipari megvalósítás számára nem voltak elfogadhatóak, mert a levegő nitrogénjét csak nagyon kis konverzióval alakították át ammóniává.

A 20. század első éveire a szintézisreakcióra, illetve annak egyensúlyi voltára vonatkozóan már fontos adalékok voltak J. W. Döbereiner, H. S.-C. Deville, W. Donkin, W. Ramsay, S. Young, H. L. Le Chatelier és W. Ostwald munkáiban. [6] (Közlük, a témánkhöz valamelyest hozzátartozó kutatásaiért, „a katalízis terén végzett munkájáért, valamint a kémiai egyensúly és reakciósebesség alapelveinek kutatásáért” W. Ostwald kapott Nobel-díjat 1909-ben.)

Az ammónia elemeiből való szintézisének megoldása során felmerülő nehézségek és kudarcok a mai ismereteink fényében már megérthetők. Az egy térfogatnyi nitrogénből és három térfogatnyi hidrogénből megvalósítandó szintézis termodinamikailag lehetséges, hőfelszabadulással és térfogatcsökkenéssel járó gázreakció; közönséges körülmények között erősen az ammóniaképződés irányába van eltolódva:



Közönséges hőmérsékleten és nyomáson azonban mérhetetlen kis sebességgel megy végbe a reakció. A hőmérséklet emelése jelentősen növeli a reakciósebességet, azonban az ammónia elemeiből történő szintézisének reakciója exoterm, magas hőmérsékleten az ammónia bomlásának irányába van eltolódva. Atmoszférikus nyomáson és 27 °C-on az egyensúlyi elegy számított ammóniatartalma 98,5 térfogatszázalék, míg atmoszférikus nyomáson és 600 °C felett az egyensúlyi reakcióelegyben – mérések alapján – kevesebb, mint 0,05 térfogatszázalék ammónia van. [7] A katalizátorok reakciósebességet növelő hatása már a 19. században ismert volt, valamint az is, hogy a katalizátorok aktivitásában nagy különbségek vannak. (A katalizátorok aktivitása az időegység alatt egységnyi mennyiségű katalizátorral átalakított reaktáns mennyisége. Ha jó az aktivitás, akkor kis reaktortérfogat szükséges és alacsony hőmérsékleten megvalósítható a reakció.) A katalizátorkutatás és -készítés azonban nagyon összetett feladat. A katalizátorok tulajdonságait számos tényező befolyásolja; nem véletlenül mondták még az 1980-as években is, hogy a katalíziskutatás „az alkímia utolsó fellegvára”. [8] Szinte mindent ki kell próbálni, mert csak akkor dönthetjük el, hogy valamilyen anyag katalizátor-e vagy sem. Ma már számos példa alapján tudjuk, hogy a katalizátorkészítés módja gyakran sokkal nagyobb mértékben befolyásolja az aktivitást, mint az összetétel. A katalizátor nem fogy el abban a reakcióban, amelyet katalizál, de elfogyhat, vagy elveszítheti aktivitását mellékreakciók eredményeképpen. Ha a megfelelő katalizátorok megtalálásának céljából folytatott hajdani kísérletek kudarcral végződtek, a következő kérdések merülhettek fel: vajon a katalizátor valóban nem aktív, vagyis a vizsgált anyag nem katalizátor; vagy katalizátor ugyan, de szerkezetének gyors megváltozása miatt vagy a reakcióelegyben található katalizátormérgek miatt gyorsan elveszítette az aktivitását; vagy a katalizátor elkészítésének módja nem megfelelő és más módon elkészítve aktív lesz; vagy a reakció végbemenetele egyszerűen nem lehetséges.

1901-ben, H. L. Le Chatelier kis konverzióval sikeresen állított elő ammóniát hidrogénből és nitrogénből vaskatalizátor jelenlétében. A konverzió növelése érdekében folytatott nagynyomású kísérletek során azonban robbanás történt, és

Le Chatelier abbahagyta a kísérleteket. (A robbanást, minden bizonnyal, a nagynyomású készülékben maradt levegő okozta.)

1904-től F. Haber kutatócsoportja a bécsi Österreichische Chemische Werke megbízásából és pénzügyi támogatásával foglalkozott az ammónia szintézisének ipari megvalósításával. Az akkori eredmények alapján az eljárás termelékenysége olyan alacsony volt, hogy a támogatók elveszítették az érdeklődésüket, a kapcsolat megszakadt. Később Haber visszatért az ammóniaszintézis megvalósításának problémájához, és a BASF-fel kutatási szerződést kötve folytatta kutatásait. A közlemények és a szabadalmak szerzőségének alapján Haber legjelentősebb munkatársai ezekben az években G. van Oordt, R. Le Rossignol és H. C. Greenwood voltak. Haber és munkatársainak eredményei nyomán körvonalazódtak azok a megoldások, amelyek a mai ammóniaszintézis jellegzetességei is. Az $N_2 + 3 H_2$ kiindulási összetételű gázelegyenben, az akkori kísérleti körülmények között, a katalizátoron való egyszeri áthaladásakor, 6-8 térfogatszázalék ammónia volt. Az át nem alakult szintézisgázt visszavezették. A keletkezett ammóniát cseppfolyós állapotban távolították el a szintézisgázból. Hőcserét alkalmaztak a reaktorba be- és a kilépő gázra. (A katalizátor ozmium volt, de a javaslatok között volt az urán, a mangán, a vas, a molibdén és a platina is.) Haber 1909 júliusában karlsruhei laboratóriumában mutatta be a BASF-nek az ammóniaszintézis eljárását.

Az ammóniaszintézis ipari megvalósításának megalapozásán ebben az időben máshol, mások is dolgoztak: többek között E. P. Perman, W. Nernst és munkatársa F. Jost. Nernst és Haber között ezekben az években pereskedésben kicsúcsosodó szakmai rivalizálás folyt. Nernst, ma a termodinamika III. főtételeként ismert, a nevéhez fűződő hőtételének ellenőrzésével foglalkozott. Ezekhez az ellenőrzésekhez a mások által közzétett kísérleti adatokat használta. Nernst nyilvánosságra hozta azt a véleményét, hogy a Haber és munkatársa, van Oordt által közölt adatok, az ammónia egyensúlyi koncentrációjára vonatkozóan, túlságosan nagy értékek. Azzal is érvelt, hogy más kutatók más reakciókra vonatkozó kísérleti adatai nem mutatnak ilyen nagy eltéréseket a hőtétele alapján számított értékekhez viszonyítva. A vita nyomán Nernst laboratóriumában is végeztek méréseket az ammóniaszintézis vizsgálatára, illetve Haber laboratóriumában megismételték a vitatott kísérleteket. A viták, egymásnak kölcsönös engedményeket téve, és a BASF közreműködésével, 1912-ben simultak el. (F. Haber 1918-ban kapott Nobel-díjat az „ammónia elemeiből történő szintéziséért”.)

A BASF a Habertől megvásárolt szabadalmaztatott eljárás [9] ipari méretekben történő megvalósításával és további tökéletesítésével C. Bosch bízta meg. A méretnöveléssel és a nagy nyomások alkalmazásával járó mérnöki feladatok

megoldásában legfontosabb munkatársa F. Lappe volt. A katalizátorkészítést és -tesztelést végző csoportot pedig A. Mittasch vezette; a problémák megoldásához jelentősen hozzájáruló munkatársai voltak: G. Stern és H. Wolf.

A mérnökök csoportjának meg kellett oldania mindazokat a feladatokat, amelyek az akkor úttörőnek számító nagynyomású gyártási eljárás kidolgozásakor felmerültek. Meg kellett építeni a nagynyomású reaktort (konvertert), a folyamatosan megbízhatóan működő kompresszorokat, a nagy nyomáson is jól működő csőszerelvényeket. Az első kísérleti konverterek szénacélból készült cső alakú reaktorok voltak. Azonban kiderült, hogy a hidrogén, a szintézishez szükséges magas hőmérsékleten és nagy nyomáson, káros a széntartalmú acélokra, mert a szénnel reagál, ezzel az acél szerkezete megváltozott, és ebből kifolyólag szilárdsága csökkent. Ezért a konvertert Cr-Ni- vagy Cr-Mo-acélból készítették és lágyvas bélással látták el, mert ezt a hidrogén nem támadja meg. Védtek a reaktor belső falát az erős felmelegedéstől is (magasabb hőmérsékleten a szilárdsága kisebb), részben azzal, hogy a belépő hideg gázelegyet a reaktor belső fala mentén vezették végig, részben pedig azzal, hogy a katalizátort tartalmazó csőköteget hőszigetelő köpennyel burkolták. A konverterbe hőkicserélőt is építettek, melyben a katalizátortérből kilépő gázelegy átadja hőjének egy részét a belépő hideg gázelegynek. Mindezen megoldásokat szabadalmaztatták. [10]

Mittasch csoportja kísérletek ezreit végezte el. A kísérletek az ammóniaszintézis legjobb katalizátorának megtalálását (a korábban javasolt ozmium katalizátor lecserélését) célozták. (Az ozmium ritka és drága elem, ezenkívül még mérgező is.) Kísérletek folytak a katalizátort mérgező vegyületek azonosítására és a katalizátorok működésére kedvező hatású adalékok (promotorok) felfedezésére. Mittasch csoportja 1911-re megoldotta a katalizátorproblémát: a katalizátor prekurzora Fe_3O_4 (magnetit) volt, Al_2O_3 és K_2O promotorokat tartalmazott. [11] A katalizátor redukció után vált aktív vaskatalizátorrá. A kutatást tovább folytatták, amelynek eredménye volt néhány év múlva a CaO, mint harmadik promotor felfedezése. A katalitikus ammóniaszintézis ipari megvalósításának feladata tehát – a BASF nyújtotta lehetőségek birtokában – kevesebb mint egy évtized alatt megoldódott. (C. Bosch 1931-ben kapott Nobel-díjat: „a nagynyomású kémiai eljárások feltalálásáért és kidolgozásáért”).

1913-ban Oppauban már 10 ezer tonna/év gyártási kapacitású ammóniagyár működött, amelynek gyártási kapacitását 1916-ra 90 ezer tonna/évre növelték.

A vegyipar világtörténete példákat ad arra, hogy vannak időszakok, amikor a politika, a kormányok jelentős befolyást gyakorolnak a vegyiparra, és ezen keresztül a kémiára. Amikor a valóban fontos kutatások gyors és eredményes lezárására van szükség, színre lépnek a vegyipari vállalatok és a kormányok. Az ammónia hidrogénből és nitrogénből való szintézise problémájának megoldása

kevesebb, mint egy évtized alatt azt is példázza, hogy egy ország háborúra való készülődése gyorsítja pl.: a kémia és a vegyipar fejlődését. A háborús készülődés a felfedezések szülőanyja? A példák azt mutatják, hogy a háborús készülődés időszakában nem szoktak fölvetni gazdaságossági kérdéseket; teremtenek pénzt arra, amire a háborúban szükség lehet. (A 19. és 20. század fordulójára Németország gazdaságilag és katonailag olyan erős lett, hogy elérkezettnek látta az időt, hogy a fennhatósága alá tartozó területek nagysága arányban álljon gazdasági erejével. Az I. világháború előtti évtizedeket Németország már a háborús készülődésnek szentelte.)

Az ammóniaszintézis történetének németországi fejleményeiről szólva, eddig csak kevés szó esett a BASF, Haber és az akkori német kormány hármásának viszonyáról. Az akkori német kormány pénzügyi támogatást nyújtott a BASF-nek, és ennek fejében elvárásai voltak; a BASF a német kormány erős befolyása alatt működött. Jóllehet, az ammóniaszintézis fontosságára Haber hívta fel a BASF figyelmét, később a német kormány elvárása volt, hogy a BASF az ammóniaszintézissel kiemelten foglalkozzon. Haber – akinek az ammóniaszintézisre vonatkozó kutatások idején a munkahelye Technische Hochschule Karlsruhe volt, majd 1911-től a Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie igazgatója lett Berlinben – a BASF fizetett tanácsadója is volt. A BASF cég tizenöt éven keresztül minden kilogramm előállított ammóniáért jutalékot adott Habernek: így az ammóniaszintézis nemcsak hírnevet, hanem gazdagságot is hozott számára. 1916-ban, a német kormány pénzügyi támogatást adott a BASF-nek, hogy Leunában hatalmas ammóniagyár épülhessen fel. 1918-ban már 240 ezer tonna/év gyártási kapacitású gyár termelte az ammóniát. A telephely kiválasztásában az játszott szerepet, hogy az Oppauban lévő gyár a francia határ közelében volt, és így ki volt téve az antanthatalmak légitámadásainak. Leuna azonban Kelet-Németországban biztonságos hely volt. (Az I. világháború 1914. július 28. és 1918. november 11. között zajlott.)

(Zárójelben jegyezzük meg, hogy a kontakt kénsavgyártás fejlődésének is lökést adott a háborús készülődés. Megnövekedett a tömény kénsav iránti szükséglet. A robbanóanyagok előállításához szükséges nitráláshoz, katalizátorként tömény (98%-os) kénsavra volt szükség, amelyet a kontakteljárással közvetlenül elő lehetett állítani. Németországban az I. világháború idején már a kénsav egyharmada kontakteljárásból származott. Ezeknek a fejlesztéseknek a színhelye is a BASF volt, a megvalósítók pedig: R. Knietsch, F. Slama és H. Wolf voltak.) [6]

A két világháború között

Az I. világháború éveiben és azután az ammóniagyártás története sok szálon bonyolódott tovább. Vannak olyan vélemények, hogy a BASF, valamint Haber és Bosch eredményei után az ammóniaszintézisről beszélni annyit jelent, mint az ammóniaszintézis általuk megalkotott eljárásának különböző változatairól beszélni. Ezt az időszakot a szakmai eseményekre szorítkozva röviden is lehetne tárgyalni. Lényeges tanulságok maradnának rejtve azonban, ha az ammóniaszintézis további történetét csak szakmai szempontok alapján tekintenénk át.

Az I. világháború éveiben és azután más országok is felismerik az önálló nitrogéniparuk megteremtésének a fontosságát. A kémiai kutatások irányába és a vegyipari termelés profiljába való állami beavatkozás németországi tapasztalatai alapján, különböző aktivitással ugyan, de megteszi az első lépéseket az ammóniagyártás, a nitrogénipar meghonosítása érdekében az USA, az Egyesült Királyság és Franciaország kormánya. Pénzügyi támogatást nyújtva, politikai befolyást is igénybe véve ösztönzik a vegyipari vállalatokat a feladat megoldására. Felkutatják a megfelelő szakembereket a felsőoktatási intézményekben. Új szereplők ebben a történetben azok a szakemberek, akik valamilyen tapasztalatot szereztek már az ammóniaszintézisre vonatkozóan. Megkezdődik azon szakemberek megkeresése, akik korábban vagy Haber laboratóriumában, vagy a BASF-nél dolgoztak. Az 1920-as évektől jelennek meg azok a cégek, amelyek az ammóniaszintézisre vonatkozó ismereteket összegyűjtve, ammóniagyárak tervezésével és építésével akarnak foglalkozni. Megjelentek a mai mérnökcégek előfutárai. [12]

Németországban az I. világháború idején mindent megtettek, hogy az ammóniagyártó üzemek megépítésére vonatkozó információkat titokban tartsák. Németország azonban vesztes lett a I. világháborúban. Az USA kormánya, látva, hogy a General Chemical vállalat által 1912-ben kezdett tevékenység az ammóniagyártás megvalósítására nem halad megfelelően, 1919-ben külön kutatóintézetet hozott létre („Fixed Nitrogen Research Laboratory” = FNRL) és szakértői bizottságot küldött a BASF, akkor már francia ellenőrzés alatt álló opppai gyárába. A szakértői bizottság által gyűjtött információkat az USA-beli cégek számára hozzáférhetővé tették. Ez a látogatás nem volt más, mint gyárlátogatásnak álcázott ipari kémkedés. Az USA az 1920-as évek elején jutott el az ammóniaszintézis üzemi megvalósításáig. 1919-ben az Egyesült Királyságból is érkeztek ipari szakemberek Opppauba, gyárlátogatásra. Egy kiszivárgott jelentés szerint csak kevés használható információt gyűjtöttek. Ennek ellenére, az Egyesült Királyságban a kormány által 1913-ban kezdeményezett kutatásoknak köszönhetően

1923-ban megépült az első ammóniagyár az ICI-nál. Francia vegyipari vállalatok 1913-ban sikertelenül próbálták rávenni a BASF-et a gyártási eljárás eladására. 1919-ben a francia kormány a versailles-i békeszerződésre hivatkozva kérte, hogy a BASF adjon engedélyt a Haber–Bosch-eljárás használatbavételére. Később a francia kormány, véleményét megváltoztatva, ahhoz ragaszkodott, hogy valamelyik francia vállalat dolgozzon ki saját eljárást, ami az 1920-as évek végére sikerült is. [12-13] Érdemes szólni arról, hogy miért is volt nehéz másoknak a BASF nyomába lépni. A szabadalmak a kiterjedt kísérletek után sokszor évekkel később jelentek meg. Ezenkívül előfordult, hogy a szabadalom benyújtásának időpontja és a szabadalom megadásának időpontja között évek teltek el. Akik tehát a szabadalmi információk nyomán kezdték el kísérleteiket, jelentős késésben voltak. A Haber–Bosch-eljárást nem egy, hanem több mint 200 szabadalommal bátyázták körül. [12] Szabadalmak vonatkoztak az egész ammóniagyártásra, pl. a szintézisgáz N_2 - és H_2 -komponensének előállítására, a szintézisgáz tisztítására, a nagynyomású gyártási eljárás mérnöki megoldásaira. Ezekben a szabadalmakban számos létfontosságú információ nem volt benne, pl.: a katalizátor pontos összetételére, a katalizátor készítésének mikéntjére, a szerkezeti anyagokra vonatkozóan.

Ebből a korszakból említést érdemel még három feltaláló: G. Claude, L. Casale és G. Fauser, akik egymástól függetlenül nagynyomású ammóniaszintézis eljárást dolgoztak ki. (A nagyon magas nyomások alkalmazásának az ésszerűségét abban látták, hogy ilyenkor nincs szükség az át nem alakult szintézisgáz recirkulációjára. Például: 200 °C-on és 100 bar nyomáson az egyensúlyi reakcióelegyben már 98,3 térfogatszázalék ammónia van. [14] Claude támaszkodott Le Chatelier korábbi eredményeire. Casale 1912-13 folyamán Nernst laboratóriumában dolgozott, és így fontos információk birtokában volt az ammóniaszintézisre vonatkozóan.) Ezek az eljárások többek között az alkalmazott nyomásban és hőmérsékletben, a katalizátor összetételében, a reaktorok felépítésében tértek el a Haber–Bosch-eljárástól. Claude eljárásának megvalósítását a La Grande Paroisse (francia), Casale eljárásának megvalósítását az Ammonia Casale (svájci), Fauser eljárásának megvalósítását a Montecatini (olasz) vállalat tette lehetővé. Japánban a saját nitrogéniparuk megalapozását a Casale-féle eljárás megvásárlásával indították el 1923-ban.

Később ezeken az eljárásokon kívül is születtek különböző változatok az ammónia gyártási eljárására, ezek már a megvalósító vállalatokról elnevezve maradtak fent a vegyipar történetében: Mont Cenis/Uhde (német, 1925), NEC-Chemico (USA-beli, 1928), TVA (USA-beli, 1940-es évek), M. W. Kellogg (USA-beli, 1940-es évek), Haldor Topsoe (dán, 1940-es évek). Az

ammóniagyártás gyártási eljárásainak ez a burjánzó változatossága azokat a nehézségeket tükrözte, amelyekkel a fejlesztők szembesültek, amikor a megfelelő működési feltételeket keresték a saját nagynyomású eljárásuk számára. Csak a be nem vált megoldásokból van sokféle! 1940 előtt a BASF tulajdonképpen egyeduralkodó helyzetben volt az ammóniagyártás területén. [13] Az itt említett vállalatok között már többnek a tevékenysége főként nem a vegyipari termelés volt, hanem a vegyipari üzemek tervezése, építése, az ezzel összefüggő tanácsadás, az üzemek működtetésének betanítása, valamint a szabadalmaztatott találmányok és *know-how*-k birtokbavételére, illetve használatára vonatkozó licencadás.

A II. világháború után

A történeti megközelítés megmutatja, hogy az egyenlőtlen fejlődés szabályszerűsége nemcsak az emberi társadalmak történetében, hanem a vegyipari vállalatok történetében is megmutatkozik. Vállalatok megalakulnak, átalakulnak, vagy eltűnnek, vagy megmaradnak ugyan, de termelési profiljuk megváltozik. Vannak néhány évtizedig létező vállalatok, és vannak századokon át létező vállalatok. Például a BASF ma azért létezik, mert 1952-ben újra megalapították. Az 1920-as évek elején a világpiactól a békeszerződések szigora miatt gyakorlatilag elzárt és az inflációtól is szenvedő német vegyipari vállalatok elhatározták, hogy összeállnak egy érdekközösséggé. 1925-ben a BASF, a Bayer, a Hoechst, és még három vállalat összeolvadt, és létrejött az I. G. Farbenindustrie vegyipari konszern. (A cégnévben szereplő I. G., vagyis Interessengemeinschaft mit Gewinnausgleich szó szerint azt jelenti: nyereségkiegyenlítéses érdekközösség). 1933-tól az I. G. Farbenindustrie a német kormánnyal szorosan együttműködve szolgálta az újabb háborús készülődést, majd a II. világháborúban a hadigépezet működését. A II. világháborúban győztes szövetséges hatalmak 1945-ben elrendelték az I. G. Farbenindustrie feldarabolását. A háborús pusztítások utáni újjáépítés évekig eltartott. 1952-ben válik a BASF újra önálló vállalattá.

A mai BASF termékei között a különböző katalizátorok fontos helyet foglalnak el. Azonban, ha manapság valahol a világban ammóniagyárat akarnak létesíteni, már más vállalatok kezében van a megoldás kulcsa. Az ammóniagyárak építéséhez szükséges sokrétű tudás ma a vegyipari üzemeket tervező és építő mérnökök birtokában van. Ilyen vállalat ma a Haldor Topsoe (dán), a KBR (USA-beli), a ThyssenKrupp Uhde (német), az Ammonia Casale (svájci), a Linde (német), és a Lurgi (német). A fenti sorrend a csökkenő piaci részesedés sorrendje. A Haldor Topsoe, a KBR és a ThyssenKrupp Uhde uralja ebben a szektorban a piacokat; piaci

részesedésük együtt nagyobb, mint 90 %. A nitrogéniparra vonatkozó tudásnak elképesztő koncentrációja jött létre ezekben a vállalatokban. A fenti vállalatok között a legrégebben (1921-ben) alapított az Ammonia Casale; fennállása óta több mint 200 ammóniagyárat épített fel szerte a világban.

A II. világháború után az ammóniagyártásban az egyik változás a szintézisgáz H_2 -komponensének előállítását érintette. Az ammóniaszintézis kezdeti időszakában a hidrogén a víz izzó szénrel való megbontásából származott. A II. világháború után a hidrogén előállításának forrása fokozatosan a szénhidrogének vízgőzös reformálása lett. Ma a gyártott ammónia 90 %-ában a hidrogén a földgáz vízgőzös reformálásából származik.

A II. világháború utáni évtizedekben a fejlesztések iránya az egyre nagyobb gyártási kapacitású üzemek építése volt. Az elmúlt évtizedekben a fejlesztések az enyhébb reakciókörülmények közötti ammóniaszintézis elérését, a beruházási költségek csökkentését, az ammóniagyárak és a hozzájuk kapcsolódó üzemek fajlagos anyag- és energiafelhasználásának a csökkentését, a környezetvédelmi szempontok fokozottabb figyelembevételét, az üzemek működése megbízhatóságának növelését célozták.

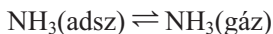
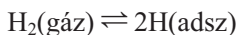
Az alkalmazott katalizátorok aktivitásának növelése érdekében folytatott kutatások eredménye lett a vas-kobalt ötvözet mint katalizátor bevezetése [15], illetve a ruténium katalizátor alkalmazása grafit hordozón (Cs és Ba promotorokkal). [16-17]

Az ammónia katalitikus szintézise - a „soha véget nem érő történet”?

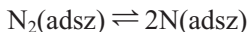
A történeti megközelítés megmutatja, hogy a kémia empirikus tudomány. A kísérletekkel optimalizált gyártási eljárások kifejlesztése után évtizedekkel, amikor az ipar már a kérdéses anyag százezer vagy millió tonnait gyártja évente, még mindig kutatások sokasága foglalkozik a szintézisreakció egyensúlyának, kinetikájának és mechanizmusának a tanulmányozásával. Ezeknek a többsége a korábbi eredmények pontosítását eredményezi, illetve a felhalmozott tapasztalatok alapján a folyamatok jobb megértését szolgáló általánosításokhoz vezet. A gyártási eljárások további tökéletesítéséhez is hozzájárulhatnak ezek az utómunkálatok. A történeti megközelítés megmutatja, hogy ezeknek az utómunkálatoknak, részfeladatok megoldásának, elméletek alkotásának és pontosításának, módszerek kifejlesztésének a színhelyei – néhány kivételtől eltekintve – a felsőoktatási intézmények kutatóhelyei.

Az első használható kísérleti adatok a szintézisreakció egyensúlyának hőmérséklettől és nyomástól való függéséről Haber és munkatársainak munkáiban találhatók. [18-19] Haber Nobel-díjjal történő kitüntetése után öt,

illetve hat évvel jelentek meg az első átfogó, tankönyvbe illő részletességű kísérleti eredmények az egyensúlyi koncentrációk hőmérséklettől és nyomástól való függéséről, A. T. Larson és R. L. Dodge USA-beli szerzőktől. [20-21] (Az ammóniagyár Oppauban ekkor már 10 éve működött.) L. J. Gillespie és J. A. Beattie az 1924-ig megjelent adatokat elemezve empirikus matematikai összefüggéseket adott meg, amelyek a szintézisreakció egyensúlyi állandójának és az ammónia egyensúlyi koncentrációjának a kiszámítását tették lehetővé tetszőleges nyomáson és hőmérsékleten. [22] A szintézisreakció 100-350 MPa nyomástartományban (400 és 450 °C-on) fennálló egyensúlyi viszonyairól számol be 1956-ban írt közleményében L. J. Winchester és B. F. Dodge. [23] Az ammóniaszintézis reakciójának sebességi egyenletéről és reakciómechanizmusáról az 1930-as évektől halmozódtak az információk. Mittasch csoportjának rendkívüli érdeme, hogy ezen információk nélkül jutott el a megfelelő katalizátorhoz, és olyan reakciókörülményekhez, amely alapján az ammóniaszintézis Haber és Bosch nevével jelzett eljárása megvalósulhatott. Az ammóniaszintézis heterogén katalitikus szintézisreakciójának sebességi egyenletére M. I. Temkin és V. Pyzhev 1939-ben adott mindmáig használatos formulát. [24] (Több mint negyed század telt el az első ammóniagyár indulása óta.) Azóta vannak ennek módosított változatai és számos új javaslatot is tettek az eltérő reakciókörülmények között érvényes sebességi egyenletre. [25-35] A heterogén katalitikus szintézisreakció mechanizmusának tisztázásában elért eredményeknek sok gazdája van. [31, 36-40] G. Ertlnek és munkatársainak a hozzájárulása a legismertebb. G. Ertl 2007-ben, „a szilárd felületeken végbemenő kémiai folyamatok tanulmányozásáért” kapott Nobel-díjat. Ennek ellenére nem teljes az egyetértés a sebességmeghatározó lépés kérdésében. A katalizátor felületén történő ammóniaképződés mechanizmusára felírható alábbi séma több évtizede elfogadott (az „adsz” toldalékkal ellátott komponensek a katalizátor felületén adszorbeálódott állapotban, a „gáz” toldalékkal ellátott komponensek a gázfázisban vannak):



Több évtizede tartja magát az a következtetés is, hogy az összreakció sebességét lényegében a disszociatív nitrogénadszorpció sebessége határozza meg:



Úgy tűnik azonban, hogy a szintézisreakció mechanizmusára vonatkozó kutatások olyanok lesznek, mint a „soha véget nem érő történet”. Ennek oka, hogy a katalizátorok felületének vizsgálatára használt műszeres vizsgálatokban a kísérleti körülmények (ultranagy vákuum) messze nem azonosak a katalizátorok működésének ipari (nagy nyomás és magas hőmérséklet) körülményeivel. Tág tere van tehát az eltérő értelmezéseknek, ezért nem véletlen, hogy vannak, akik az ipari szintéziskörülményekre más sebességmeghatározó lépéseket javasolnak. [40]

Mit hoz a jövő?

Ebben az írásban eddig nem használtuk, de itt megemlítjük, hogy több mint öt évtizede a magyar nyelvben is megjelent a levegő elemi nitrogénjének kötött nitrogénné alakítására a rövid kifejezés – „nitrogénfixálás”. Nyilvánvaló, hogy a nitrogénfixálás terén még igen sok a tennivaló. Az ember „vegykonyhája” csak néhány száz °C-on, és az atmoszférikus nyomás sokszorosán tudja megvalósítani azt, amit a természet egyes mikroorganizmusai közönséges hőmérsékleten és közönséges nyomáson tudnak. Évtizedek óta folynak a kutatások annak érdekében, hogy egy reakcióedényben összeállított, katalizátort tartalmazó, szintetikus (nem-biológiai) rendszer és a levegő nitrogénje közötti, atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten lezajló reakció eredményeként ammóniát termeljünk. [41] Azonban ezen a téren nincs olyan áttörő eredmény, amely a közeljövőben befolyásolná a jelenlegi ipari ammóniaszintézis helyzetét.

További tanulságok

A kémia és a vegyipar felfedezései történetének tanulmányozása szerénységre nevel, mert megmutatja az elődök sokszor meglepően jelentős és maradandó eredményeit. A történeti megközelítés a realitások figyelembevételére kényszerít. Ha egy országban a vegyipar vásárolt és/vagy betelepített gyártási eljárásokat üzemeltetve működött és működik, és nincs jele annak, hogy ez ezután másként lesz, akkor miért lenne a jövőben másképpen? A világ országainak többségében kulcsrakész gyárak megvásárlásával kezdték el a vegyiparuk kiépítését. Igaz, ehhez pénz szükséges, amit vagy az állam, vagy a vegyipari vállalatok, vagy a befektetési bankok adhatnak. Az első gyárak megvásárlását követő években a helyi szakemberek jelentős kémiai, műszaki, szervezési, vezetési és gazdasági tapasztalatokat szereztek a gyárak működtetésében, amely az újabb üzemek vásárlásánál alacsonyabb ár kialakítását tette lehetővé. Fejlett gépiparral rendelkező országokban az is

megtörtént, hogy a helyi szakemberek a „fordított mérnöki tevékenység” (angolul: reverse engineering) módszerét alkalmazva, a kulcsrakészen átadott üzemet szétszerelték és mindenből legyártottak egy másolatot.

A kémiát jelentős mértékben a gazdaság, a vegyipar irányítja. A kémiai kutatásokhoz szükséges igazán jelentős forrásokhoz jutni a gazdaságtól, a vegyipartól lehet, amely piacra vihető, profitot ígérő termékeket akar a kutatások eredményeként. A kémia feladata mindenekelőtt szakismeretek gyűjtése a vegyipar, a gazdaság számára. [42] Ahol a gazdaság és a vegyipar a kémiát nem irányítja, ott a kutatóhelyeken folyó kutatások öncélúvá válnak, és nem lesz megfelelő a kutatások finanszírozása. Ha a kutatóhelyeken kutatott témák nem keltik fel a vállalatok érdeklődését, akkor elvesztik érdeklődésüket a kutatott témák finanszírozása iránt. Egy ország gazdagodásának forrása a használatba vett szabadalmakban és *know-how*-kban levő tudás. Az állam, a kormányok a kémiai kutatások irányába és a vegyipari termelés profiljába azért avatkoznak be, hogy országuk javát szolgálják, és nem azért, hogy a tudomány csak úgy általában haladást érjen el.

A vegyipar történeti megközelítése megmutatja, hogy a 20. század első öt évtizedében Európa mellé felzárkózott Észak-Amerika, ami sokban köszönhető az Európából kivándorló kutatóknak és a II. világháború után ott sértetlenül maradt kutatási-fejlesztési infrastruktúrájának. A II. világháború előtt, a háború folyamán és utána, a változó és amúgy is bonyolult nemzetközi viszonyok háttérében folyt az európai és észak-amerikai, illetve a német és angolszász rivalizálás. A kémia és a vegyipar jelentős eredményei azokban az országokban születtek, amelyek a világ gazdaságilag fejlett országai voltak, és ma is a gazdasági nagyhatalmak kutatási eredményei hoznak döntően új irányokat. Gazdasági bajokkal küszködő és/vagy gazdaságilag jelentéktelen országoktól nem is várhatók jelentős eredmények.

A vegyipar világtörténete példákat ad arra, hogy a gazdaságot, a vegyipart jelentősen előrevivő eredmények többségében az ipari laboratóriumokban születtek, és az eredmények megjelenési formája a szabadalom és a *know-how*. Kezdeti, ígéretes eredmények alapján kiindulhat kutatás-fejlesztési kezdeményezés pl. egy felsőoktatási intézményből, de ha nincs érdeklődés a gazdaság, a vegyipar részéről, akkor annak eredménye csak „tudományos kommunikáció” lesz.

A történeti megközelítés megmutatja, hogy a 19. század elmúltával lejárt a tiszteletre méltó egyéni felfedezők kora; véget ért a „kis tudomány” korszaka. A 20. században, a század második felére eljött a „nagy tudomány” időszaka – a nagy költségekkel, nagy laboratóriumokkal, nagy műszerekkel és nagy létszámú kutatóval működő tudomány korszaka. [43-44] A kémia és a vegyipar az „érettség” korszakába lépett, annak minden nehézségével együtt. Nincsenek

könnyen leartható sikerek, az előrehaladás megnehezült. A 20. században a kémiai kutatások új színhelyei nyernek teret; kutatások folynak a kormányok és/vagy alapítványok által finanszírozott intézményekben, a vegyipari vállalatok kutatóközpontjaiban, és a mérnökcégek kutatóhelyein is. Mindezek tükrében állíthatjuk, hogy hamis, és ezért félrevezető, és egyéni emberi csalódásokhoz vezet, ha akár a közoktatásban, akár a felsőoktatásban a 19. századi felfedezők életét, tetteit úgy emlegetik, mintha azok ma útmutatásul szolgálhatnának a kémiai kutatással foglalkozni akarók számára. Nem kevésbé megtévesztő az sem, ha a felsőoktatási intézményeket a tudományos kutatás egyetlen letétmenyeseinek állítják be.

Irodalomjegyzék

- [1] Chemical Engineering, Science & Technology Timeline, Compiled by Luis Klemas; <http://combusem.com/CHEHIST.HTM>; <http://combusem.com/CHEHIST.HTM>
- [2] A Chemical Engineering Timeline, http://www.pafko.com/history/h_time.html
- [3] Timeline – Chemistry, <http://www.timelinesdb.com/listevents.php?subjid=282&title=Chemistry>
- [4] A timeline of chemical manufacturing, <http://www.icis.com/Articles/2008/05/12/9122818/a-timeline-of-chemical-manufacturing.html>
- [5] History of the World Petroleum Industry, <http://www.geohelp.net/world.html>
- [6] L. Lloyd, „The First Catalysts”, Chapter 2, pp. 23-71, in *Handbook of Industrial Catalysts, Fundamental and Applied Catalysis*, Springer, Berlin, 2011.
- [7] G. D. Honti, Ed., *The Nitrogen Industry I-II*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976., Vol. 1, pp. 41-42.
- [8] D. L. Trimm, *Design of Industrial Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1980., p.1.
- [9] Német szabadalmak, a BASF tulajdonában: D.R.P., (D.R.P. = Deutsches Reichspatent), 235,421 (1908); D.R.P., 229,126 (1909); D.R.P., 238,450 (1909); D.R.P., 252,275 (1909); D.R.P., 259,996 (1911).
- [10] Német szabadalmak, a BASF tulajdonában: D.R.P., 254,571 (1911); D.R.P., 256,296 (1911); D.R.P., 265,295 (1912); D.R.P., 291,582 (1912); D.R.P., 293,787 (1913); D.R.P., 298,199 (1913); D.R.P., 306,333 (1916).
- [11] Német szabadalmak, a BASF tulajdonában: D.R.P., 249,447 (1910); D.R.P., 254,437 (1910); D.R.P., 258,146 (1910); D.R.P., 261,507 (1910); D.R.P., 262,823 (1910); D.R.P., 286,430 (1912).
- [12] A. van Rooij, *History and Technology*, **21**, 345 (2005).
- [13] L. Lloyd, „Ammonia and Methanol Synthesis”, Chapter 10, pp. 396-426, in *Handbook of Industrial Catalysts, Fundamental and Applied Catalysis*, Springer, Heidelberg, 2011., p. 400.
- [14] G. D. Honti, Ed., *The Nitrogen Industry I-II*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976., Vol. 1, p. 102.
- [15] Európai szabadalom, az ICI tulajdonában: E. P. A., 78,302,769 (1979).
- [16] USA szabadalom, a BP tulajdonában: U.S.P., 4,163,775 (1979).
- [17] USA szabadalom, az M. W. Kellogg tulajdonában: U.S.P., 4,568,532 (1986).
- [18] F. Haber, R. Le Rossignol, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40**, 2144 (1907).

- [19] F. Haber, S. Tamaru, C. Ponnaz, *Z. Elektrochem.*, **21**, 89 (1915).
- [20] A. T. Larson and R. L. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2918 (1923).
- [21] A. T. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 367 (1924).
- [22] L. J. Gillespie, J. A. Beattie, *Phys. Rev.*, **36**, 743 (1930).
- [23] L. J. Winchester, B. F. Dodge, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, **2**, 431 (1956).
- [24] M. I. Temkin, V. Pyzhev, *Zh. Fiz. Khim.*, **13**, 851 (1939).
- [25] R. Brill, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1047 (1951).
- [26] D. Annable, *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 145 (1952).
- [27] A. K. Mills, C. O. Bennett, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, **5**, 539 (1959).
- [28] H. Kubota, M. Shindo, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 242 (1959).
- [29] A. Ozaki, H. S. Taylor, M. Boudart, *Proc. Roy. Soc. London*, **258A**, 47 (1960).
- [30] A. Nielsen, J. Kjaer, B. Hansen, *J. Catal.*, **3**, 68 (1964).
- [31] A. Nielsen, *Catal. Rev.*, **4**, 1 (1970).
- [32] G. B. Ferraris, G. Donati, F. Rejna, S. Carrí, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1621 (1974).
- [33] P. Stoltze, J. K. Norskov, *Surf. Sci.*, **197**, L230 (1988).
- [34] J. A. Dumesic, A. A. Treviño, *J. Catal.*, **116**, 119 (1989).
- [35] M. Bowker, *Catal. Today*, **12**, 153 (1992).
- [36] M. Boudart, *Catal. Rev.*, **23**, 1 (1981).
- [37] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1247 (1983).
- [38] G. Ertl, "Elementary Steps in Ammonia Synthesis," Chapter 3, pp. 109-132, in *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, Ed., J. R. Jennings, New York, Plenum, 1991.
- [39] G. Gramatica, N. Pernicone, "Kinetics of Ammonia Synthesis and Influence on Converter Design", Chapter 6, pp. 211-252, in *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, Ed., J. R. Jennings, New York, Plenum, 1991.
- [40] M. S. Spencer, *Catal. Lett.*, **13**, 45 (1992).
- [41] Markó L. és Speier G., „Nitrogénfixálás enyhe reakciókörülmények között”, A kémia újabb eredményei sorozatban (Szerk. Csákvári B.), 3. kötet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970., 133-170. o.
- [42] Náray-Szabó G., *Magy. Kém. Lapja*, **56**, 3 (2001).
- [43] A. M. Weinberg, *Science*, **134**, 161 (1961).
- [44] D. J. de Solla Price, *Kis tudomány – Nagy tudomány*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979., 20. o.