

PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Základní anorganické výroby

Voda

Výroba
Úprava

Filtrace
Odstraňování nečistot

Vodík

Výroba vodíku

Petrochemie

Elektrochemie

Peroxid vodíku a anorganické peroxosloučeniny

Dusík

Amoniak
Kyselina dusičná
Odstranění NOx

Hydrazin
Automobilové katalyzátory

Hydroxylamin

Fosfor

Kyselina fosforečná

Estery kyseliny fosforečné

Síra

Výroba
Siřičitany

Kyselina sírová
Thiosírany

Sirovodík
Sirouhlík

Halogeny

Chlor
Brom
Jod

Fluor

Fluorid uranový
Kyselina chlorovodíková
Bromovodík
Jodidy

PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Základní anorganické výroby

Průmyslová hnojiva	Fosforečná	Dusíkatá	Draselná
Kovy a jejich sloučeniny	Výroba Kovy alkalických zemin Chrom	Alkalické kovy Mangan	Hliník
Křemík	Silikonové polymery Sklo	Zeolity	Silikáty
Anorganická vlákna	Azbest Uhlíková vlákna	Skleněná vlákna Kovová vlákna	Minerální vlákna
Stavební hmoty	Vápno	Cement	Sádra
Keramika	Glazury	Porcelán	Žárovzdorné materiály
Karbidy, nitridy, boridy, silicidy			
Uhlíkové materiály	Diamant	Grafit	Saze
Anorganické pigmenty	Magnetické pigmenty		
Jaderné materiály	Výroba uranu	Zpracování	Likvidace

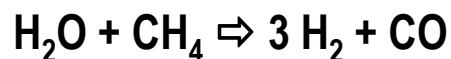
PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Výroba průmyslových plynů a anorganických chemikálií

Parní reformování methanu

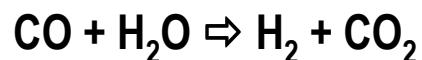
Ni/Al₂O₃

750-950 °C, 30-35 bar



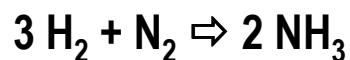
Konverze CO

Oxidy Fe/Cr, Cu/Zn 350-450 °C (140-260 °C)



Syntéza amoniaku

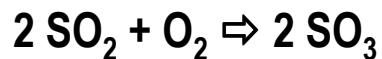
Fe₃O₄ (K₂O, Al₂O₃) 450-500°C, 250-400 bar



Oxidace SO₂

V₂O₅ (nosič)

400-500°C



Oxidace NH₃ na NO

Pt, Rh

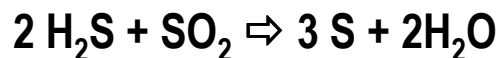
900 °C



Výroba síry (Clausův proces)

bauxit, Al₂O₃

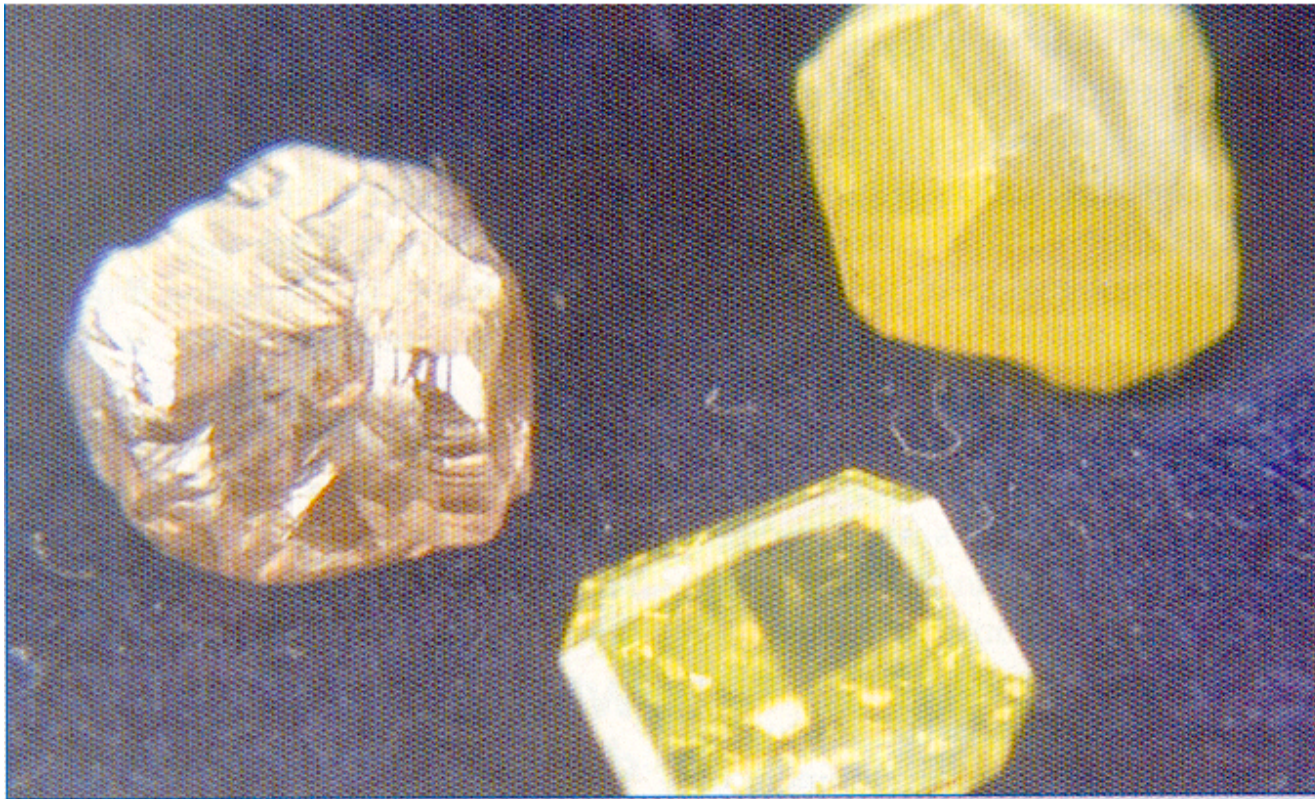
300-350 °C



Diamant

nejžádanější čirá forma (případně žlutá)
různá zbarvení – příměsy, nedokonalost krystalu
přítomnost dusíku – tvorba agregátů dusíku (10^9 let)

Možnosti odstranění nežádoucích barev diamantů



General Electrics

postup HPHT

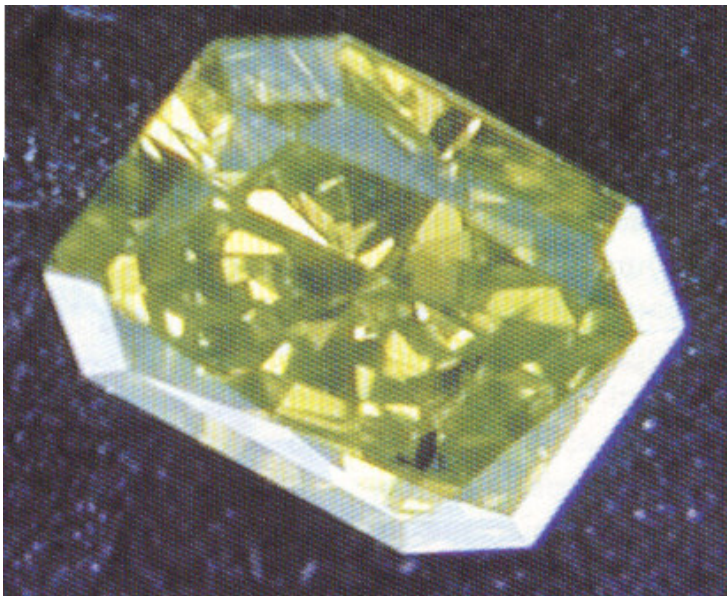
vysoký tlak + vysoká teplota

Změna barvy diamantu

Výroba diamantu z grafitu

1400 °C, 5,5 GPa

80 tun/rok - brusivo



PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Peroxid vodíku

Základní způsoby

Oxidace isopropyl alkoholu (již se nepoužívá)
Elektrochemická oxidace kyseliny sírové (5 %)
Anthrachinonová cesta (95 %)

Použití

Bělení papíru
Bělení textilu
Výroba chemikálií - oxidační činidlo
Úprava vody (odstranění fenolů, kyanidů, sirovodíku)

Schopnost uvolnit aktivní kyslík

Oxidace isopropanolu



Oxidace v kapalně fázi – 1,5–2 MPa, 90-140 °C (výtěžek 80 %)

Maximální konverze 30 % - zabránění následným reakcím

20 % roztok

čištění pomocí iontoměničů
zakoncentrování destilací

Nevýhoda

aceton : peroxid = 2 : 1

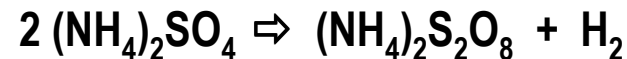
PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Elektrochemická oxidace

Platinové elektrody – oxidace H_2SO_4

Degussa-Wiessenstein 550-570 g/l H_2SO_4

Loewenstein-Reidel 260 g/l H_2SO_4 + 210-220 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



Hydrolyza peroxosloučenin



Destilace peroxidu vodíku

Recyklace H_2SO_4 nebo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

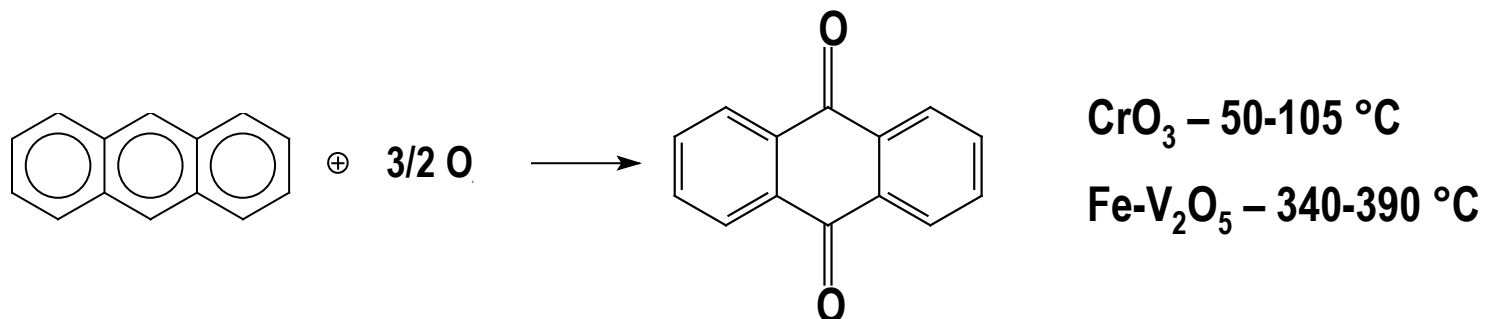
Vysoké investiční a provozní náklady – elektrická energie

PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Anthracen

1,5 % v dehtu – komplikovaná separace
(krystalizace, destilace, rozpouštění)

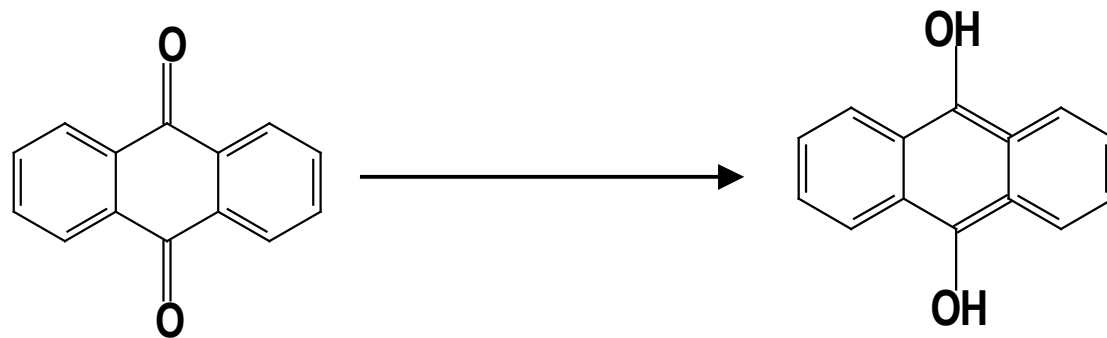
anthrachinon (výroba barviv)



Výroba peroxidu vodíku – anthrachinon \leftrightarrow anthrahydrochinon

hydrogenace (30-35 $^\circ\text{C}$, Ni, Pt)

Zpětná autooxidace, za vzniku H_2O_2



Hydrazin

Výroba Oxidace amoniaku nebo močoviny chlornanem sodným (peroxidem vodíku)

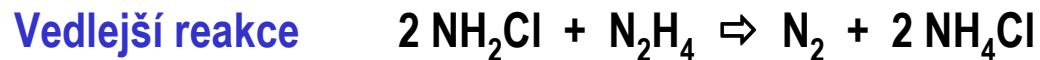


Raschigův způsob

oxidace amoniaku chlornanem sodným



Výtěžek – 70 %



Katalyzátor – Cu, přidání EDTA a amoniaku – tvorba komplexu Cu

Výroba hydrazinu z močoviny

Rozklad močoviny chlornanem sodným ve vodném roztoku hydroxidu sodného



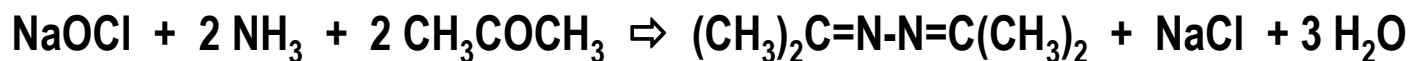
Reakční podmínky – 100 °C

Výtěžek 60-70 %, nevýhoda – velká spotřeba NaOH

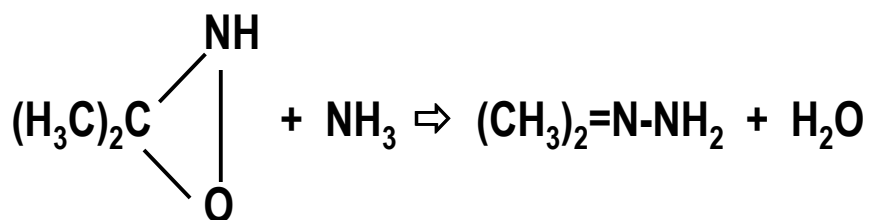
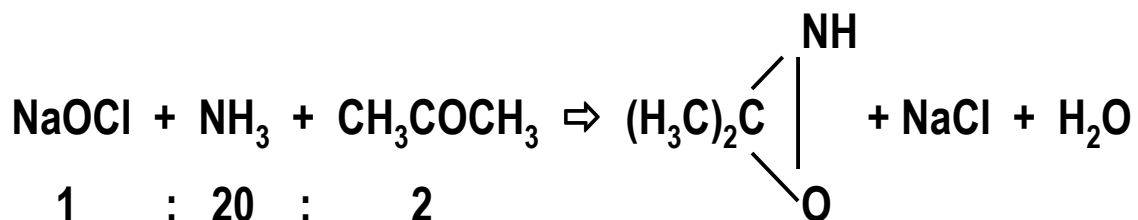
Ústup od tohoto procesu

Výroba hydrazinu – Bayerův způsob

Oxidace amoniaku chlornanem sodným za přítomnosti acetonu (methylethylketonu)



Tvorba azinu přes meziprodukty dimethyloxaziran a acetonazin



Reakce při 35 °C, oddestilování azeotropické směsi acetonazin-voda (b.v 95 °C)

Rozklad acetonazinu vodou – 180 °C, 1,0 MPa, výtěžek hydrazinu – 80-90 %

PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Výroba hydrazinu s použitím peroxidu vodíku



Peroxid vodíku není dostatečně aktivní – aktivátor – acetamid + hydrogenfosforečnan sodný

Hydrolýza methylethylketonazinu

Výhody – nižší spotřeba energie ve srovnání s procesem Bayerovým, neodpadá sůl

Použití hydrazinu

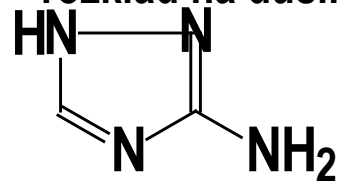
Inhibitor koroze – tvorba magnetitové vrstvičky

Výroba nadouvadel – pěnové plasty, kaučuky

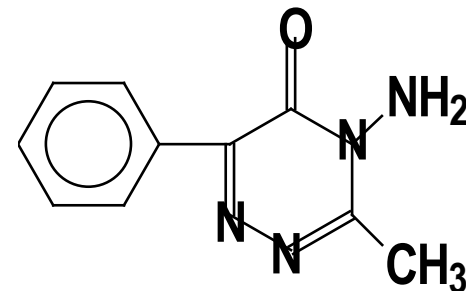
Iniciátory polymerizace – rozklad na dusík a radikály

Výroba herbicidů

Weedazol



Goltix

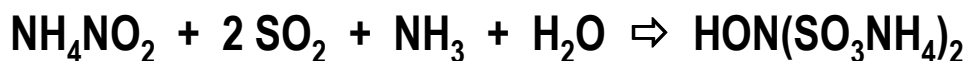
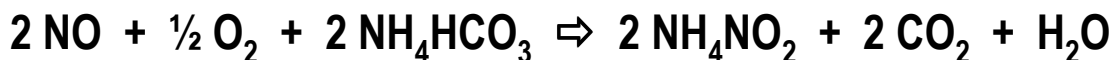


PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Hydroxylamin

Pro výrobu kaprolaktamu – meziprodukt pro výrobu polyamidu 6 (Nylon 6)

Výroba – Raschigův způsob



Rozklad dusitanu 0-5 °C, pH = 2-4,5 – amonná sůl kyseliny hydroxylamindisulfonové

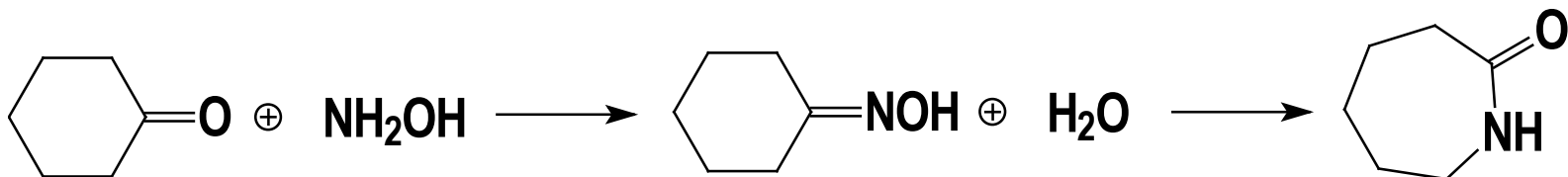


Výtěžek – 90 % (na dusitan)

Výroba redukcí NO (BASF)



Výroba kaprolaktamu – Beckmanův přesmyk - odpad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



Výroba Nylonu-6

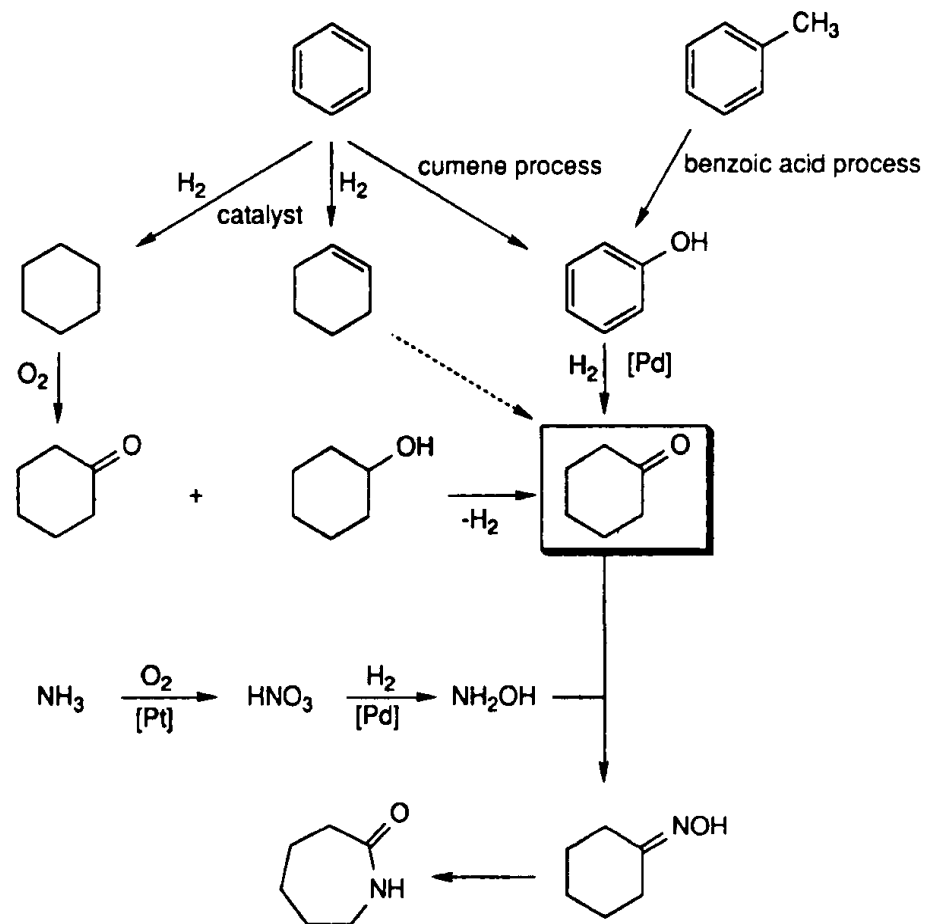
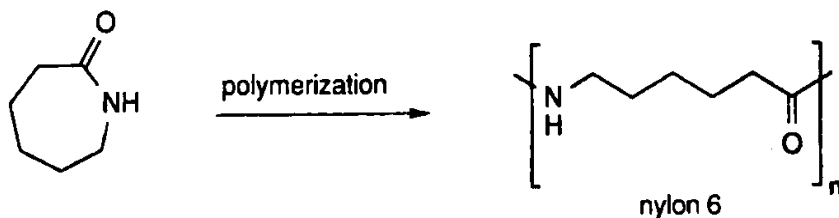
Polymerizace kaprolaktamu

Surovina – benzen, toluen

Cyklohexanon

Cyklohexanon-oxim

Kaprolaktam (Beckmanův přesmyk)



Hydrogenace fenolu (Pd-zeolit, 140-170 °C, výtěžek – 95 %)

Oxidace cyklohexanu (Co, Mn katalyzátor, 125 °C, 8-15 bar)

Cyklohexanon-oxim (NH₃, H₂O₂ – TiZSM-5, nahrazení H₂SO₄)

Kyselina dusičná

Patří mezi deset nejvýznamnějších chemikálií – světová produkce ~ 40 mil. tun

Výroba – Ostwaldův způsob (1902) – katalytická oxidace amoniaku

Jiné varianty rozklad NaNO_3 (chilský ledek) – jediný přírodní dusičnan ve větším množství
oxidace dusíku kyslíkem ($T > 2000 \text{ }^\circ\text{C}$)

Technologie výroby HNO_3



1. Oxidace amoniaku na oxid dusnatý
2. Oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý
3. Rozpuštění oxidu dusičitého ve vodě

Čištění odpadních plynů – zabránění emisí nitrozních plynů

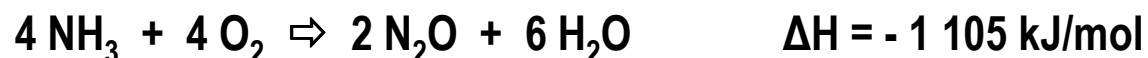
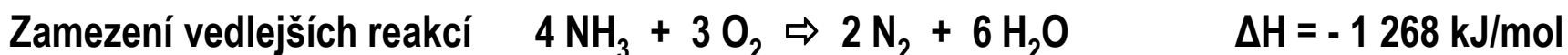
PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

1. Oxidace amoniaku na oxid dusnatý



Vysoce selektivní reakce – reakční doba 10^{-11} s, 820-950 °C, 13 % amoniaku

Mez výbušnosti – 15 % NH_3 – vzduch, při 100 kPa, hranice klesá se stoupajícím tlakem



Výtěžek 94-98 %

Katalyzátory **Pt-Rh = 90 (95) : 10 (5), Pt-Rh-Pd = 90 : 5 : 5**

Kovové síto – 1 024 ok / cm^2 , tloušťka drátu – 0,06 mm

Rostoucí tlak a rychlost plynu – vyšší počet sít (až 50)

Ztráty katalyzátoru – až 0,35 g na 1 tunu 100 % HNO_3

Zachycení Pt na Pd-Au sítích (až 80 %)

PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

2. Oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý

Ochlazení vstupního NO – využití tepla, výroba páry

Oxidace NO vzdušným kyslíkem



Oxidace NO a dimerizace NO₂ podporovány nízkou teplotou a vysokým tlakem

3. Převedení oxidů dusíku na kyselinu dusičnou



Absorpce NO ₂ -N ₂ O ₄ ve vodě	nejnižší teplota	nejvyšší tlak (1,5 MPa)
	velké reakční objemy	množství dodané vody

Normální tlak – 45-50 % HNO₃, vyšší tlak – 70 % HNO₃

Odstraňování oxidů dusíku ze spalin

Chemie atmosféry – troposféra – fotochemická oxidace NO_x – vznik ozonu
stratosféra – rozklad ozonu reakcí s N₂O
kyselá dešť
poškození lesních porostů, historických budov
smog v městských oblastech (oxidace na NO₂)
dýchací problémy, oslabení imunitního systému

Redukce NO v oxidační atmosféře

tepelné elektrárny
plynové turbíny

spalovny
automobilové katalyzátory

Rozklad NO



Cu-Zeolity

Redukce NO amoniakem



V₂O₅ – TiO₂

Redukce NO uhlovodíky



Co-Zeolity

Selektivní katalytická redukce NO amoniakem

Katalyzátory TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3

Redukční činidla CH_4 , uhlovodíky, CO , H_2 , NH_3 , močovina

Hlavní reakce $4 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

$6 \text{NO}_2 + 8 \text{NH}_3 \rightleftharpoons 7 \text{N}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$

Konkurenční reakce

$4 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{N}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$

$4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

$2 \text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$

$4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$

PRŮMYSLOVÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

Katalytický cyklus selektivní katalytické redukce NO (SCR) na V_2O_5/TiO_2

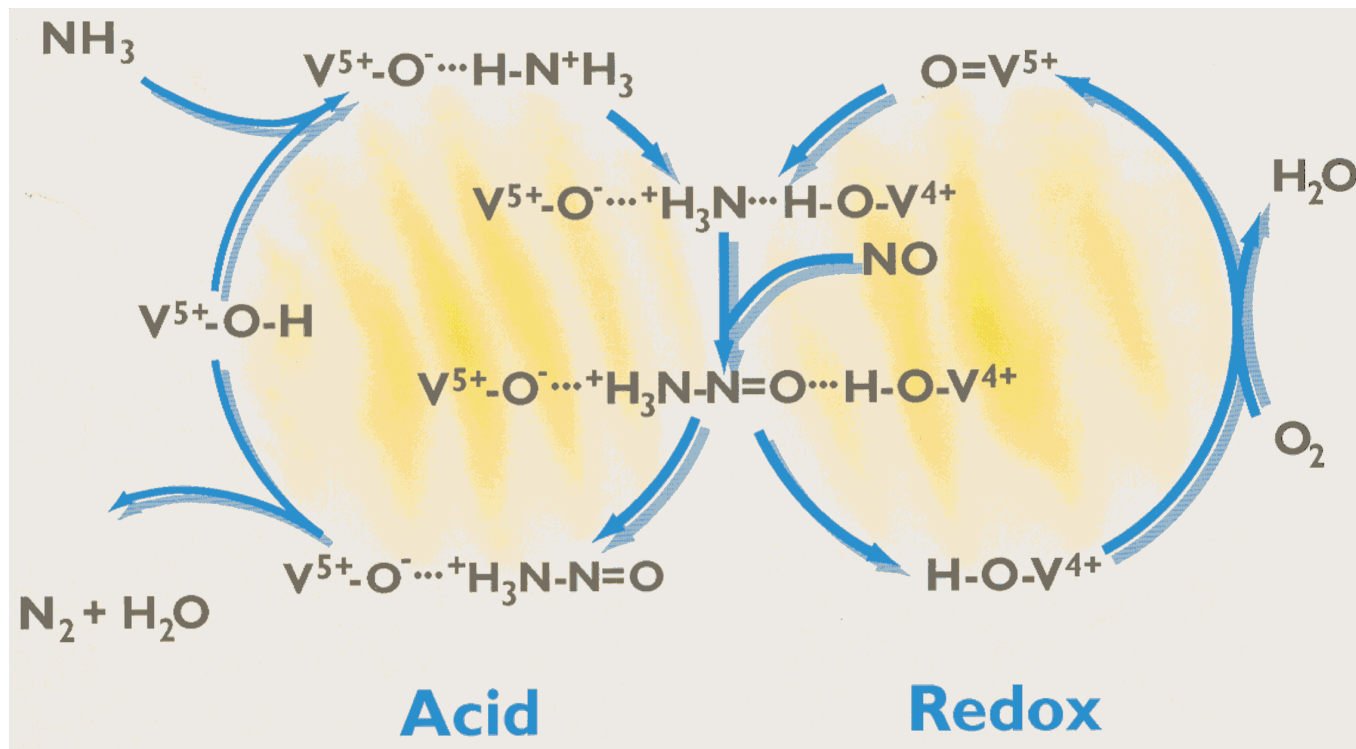
Reakce iniciována adsorpcí NH_3 na $V^{5+}-OH$

Aktivace adsorbovaného amoniaku redox centrem ($V^{5+}=O$)

Reakce aktivovaného amoniaku s NO (plynná fáze, slabě adsorbovaný)

Desorpce $N_2 + H_2O$

Oxidace $V^{4+}-OH$ na ($V^{5+}=O$)



Umístění kationtů ve struktuře zeolitu ferrieritu

Vliv lokalizace a koordinace na katalytickou aktivitu

