

**maj
2011.**

Industrijska hemija

Vojislav Baljak

[NEORGANSKA HEMIJSKA TEHNOLOGIJA]

Koncept i pitanja sa odgovorima

Ispitna pitanja

1. Likvefakcija vazduha, Lindeov i Klodov postupak
2. Rektifikacija tečnog vazduha, dobijanje azota i kiseonika
3. Pressure swing adsorption i membranski postupak za izolovanje gasova
4. Dobijanje vodonika reformingom prirodnog gasa vodenom parom
5. Dobijanje vodonika elektrolizom vode
6. Dobijanje vodonika gasifikacijom uglja
7. Dobijanje vodonika razlaganjem vodene pare gvožđem
8. Dobijanje amonijaka suvom destilacijom kamenog uglja
9. Dobijanje azota i vodonika, kao sirovina za proizvodnju amonijaka iz uglja
10. Dobijanje azota i vodonika, kao sirovina za proizvodnju amonijaka iz prirodnog gasa
11. Sinteza amonijaka Haber-Bošovim postupkom
12. Odvajanje amonijaka od neizreagovanih sirovina u Haber-Bošovom postupku
13. Dobijanje azotne kiseline iz vazduha
14. Katalitička oksidacija amonijaka u procesu proizvodnje azotne kiseline
15. Oksidacija azot(II)-oksida u azot(IV)-oksid i apsorpcija azot(IV)-oksida u vodi u procesu proizvodnje azotne kiseline
16. Koncentrovanje azotne kiseline
17. Tretman otpadnog gasa pri proizvodnji azotne kiseline
18. Frešov postupak i proizvodnja sumpor-dioksidnog gasa iz sumpora
19. Dobijanje vodonik-sulfida iz prirodnog gasa i Klausov postupak
20. Dobijanje sumpor-dioksidnog gasa prženjem pirita
21. Dobijanje sumpor-dioksidnog gasa redukcijom gipsa
22. Prečišćavanje sumpor-dioksidnog gasa
23. Oksidacija sumpor-dioksida u sumpor-trioksid kontaktnim postupkom
24. Oksidacija sumpor-dioksida u sumpor-trioksid postupkom sa dva kontakta i apsorpcijom između
25. Apsorpcija sumpor-trioksida
26. Proizvodnja natrijum-hidroksida postupkom kaustifikacije

27. Elektrolitički postupci za proizvodnju natrijum-hidroksida, anodni i katodni procesi i sporedne reakcije
28. Prečišćavanje rastvora natrijum-hlorida za elektrolizu
29. Elektroliza rastvora natrijum-hlorida – postupak sa dijafragmom
30. Elektroliza rastvora natrijum-hlorida – amalgamski postupak
31. Elektroliza rastvora natrijum-hlorida – membranski postupak
32. Le Blanov postupak za proizvodnju natrijum-karbonata
33. Solvejev postupak za proizvodnju natrijum-karbonata
34. Proizvodnja natrijum-karbonata iz nefelina, prirodnih izvora i Dual-postupkom

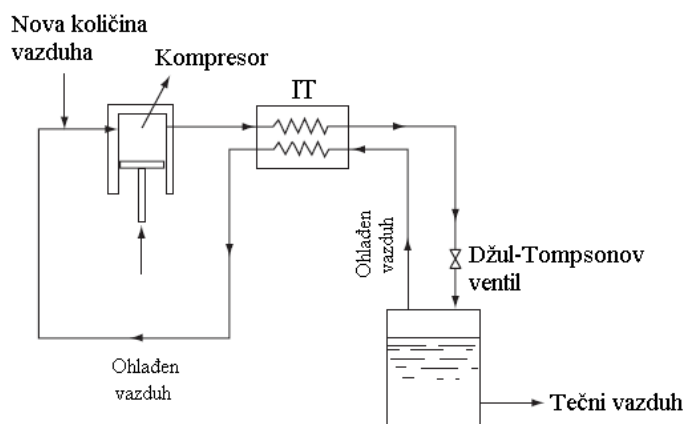
1. Likvefakcija vazduha, Lindeov i Klodov postupak

Suššina procesa:

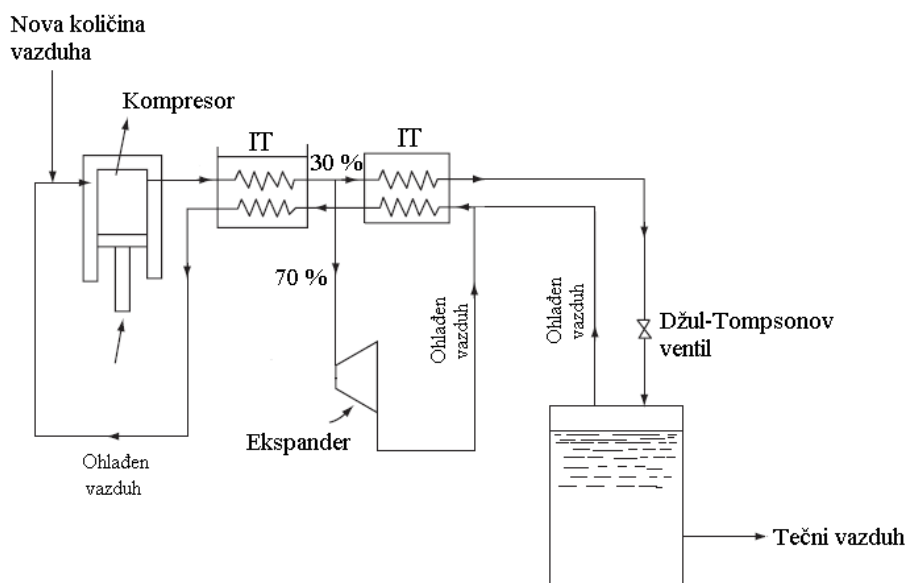
Likvefakcija odnosno prevođenje gasa u tečno stanje je prvi korak pri dobijanju azota i kiseonika iz vazduha kriogenim postupkom.

Lindeov postupak: Za prevođenje gasa u tečno stanje potrebni su visok pritisak i niska temperatura. Za hlađenje gasa se koristi Džul-Tompsonov efekat, odnosno činjenica da se gasovi pri naglom adijabatskom širenju hlade. Vazduh se prvo prečisti od ugljen-dioksida, čađi i prašine, a zatim se usisava u kompresor gde se sabija. Nakon toga se uvodi u izmenjivač toplote, a zatim naglo otpušta na normalan pritisak usled čega se hladi. Nakon nekoliko ciklusa sabijanja i širenja gasa, jedan deo prelazi u tečno stanje, a ostatak se ponovo vraća u proces.

Klodov postupak je dopuna Lindeovog postupka i podrazumeva još jedan ekspander u kome se gas otpušta na niži pritisak uz vršenje rada.



Slika 1. Lindeov postupak za likvefakciju vazduha.



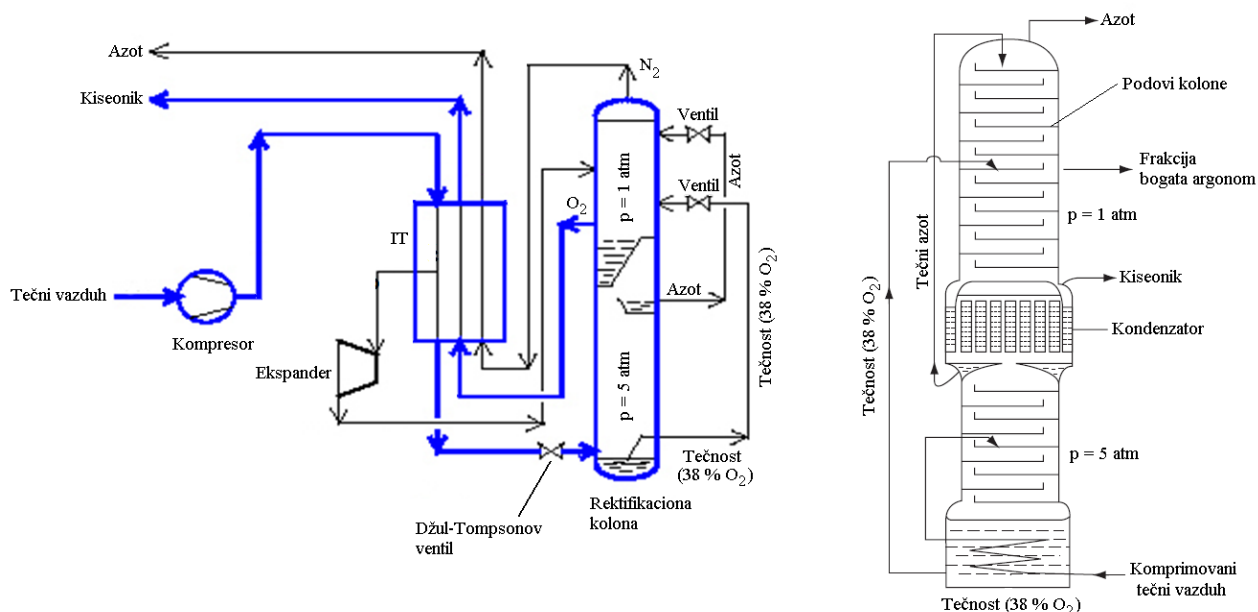
Slika 2. Klodov postupak za likvefakciju vazduha.

Pitanja i odgovori:

2. Rektifikacija tečnog vazduha, dobijanje azota i kiseonika

Sušlina procesa:

Ovaj proces je drugi deo kriogenog postupka za dobijanje N_2 i O_2 iz vazduha. Rektifikacija predstavlja višestruko ponovljenu frakcionu destilaciju. Tečni vazduh se uvodi u kolonu (toranj) ispunjenu poprečnim materijalom (keramika, staklo itd.) gde destiluje i na vrhu kolone gde je temperatura najniža se sakupljaju najisparljiviji gasovi (N_2), a na dnu najteže isparljivi (O_2). Iz sredine kolone se mogu izdvojiti frakcije koje sadrže najviše argona.



Slika 6. Rektifikacija tečnog vazduha.

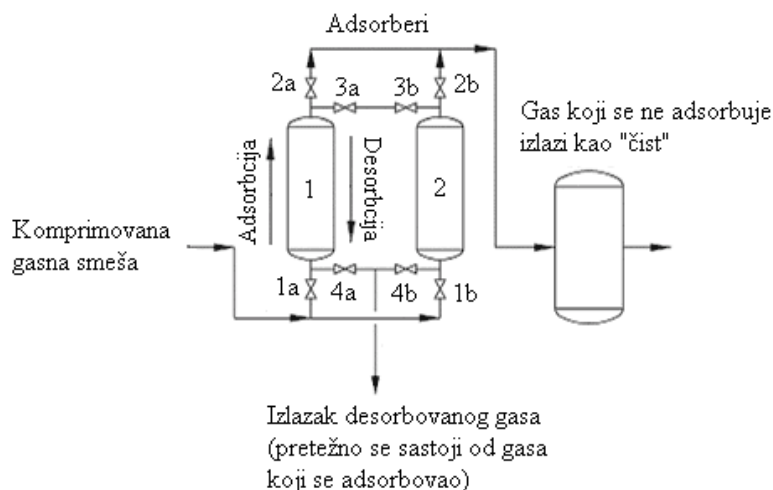
Pitanja i odgovori:

1) Zašto se azot ne odvaja od vodonika frakcionom destilacijom već se u tu svrhu koristi mnogo komplikovanija rektifikacija? Zato što azot i kiseonik imaju relativno bliske tačke ključanja.

3. Pressure swing adsorption (PSA) i membranski postupak za izolovanje gasova

Sušćina procesa:

PSA (adsorpcija sa izmenom pritiska): Metoda se zasniva na različitoj veličini molekula i različitoj ravnoteži adsorpcije. Imamo dva povezana tornja za adsorpciju ispunjena odgovarajućim adsorbensom. U prvi toranj se uvodi komprimovani gas, vrši se adsorpcija, zatim se neadsorbovani gas uvodi u drugi toranj zajedno sa novom količinom komprimovanog vazduha. U tom drugom tornju se ponovo vrši adsorpcija, a za to vreme se u prvom adsorbovani gas desorbuje i odvodi kao čist. Neadsorbovani gas iz drugog tornja se uvodi u prvi zajedno sa novom količinom komprimovanog gasa i tako u krug.

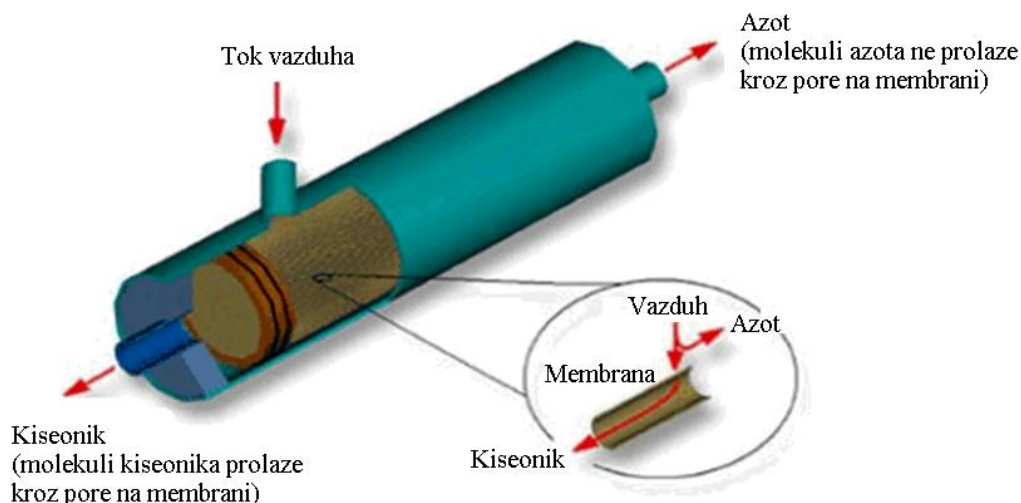


- | | |
|--|---|
| 1a - Uvođenje gasne smeše pod pritiskom u adsorber 1 i adsorbicija | 1b - Uvođenje gasne smeše pod pritiskom u adsorber 2 i adsorbicija |
| 2a - Izlaz čistog gasa (koji se ne adsorbuje) iz adsorbera 1 | 2b - Izlaz čistog gasa (koji se ne adsorbuje) iz adsorbera 2 |
| 3a - Prebacivanje neadsorbovanog gasa iz prvog u drugi adsorber | 3b - Prebacivanje neadsorbovanog gasa iz drugog u prvi adsorber |
| 4a - Desorbicija adsorbovanog gasa iz prvog adsorbera (nizak pritisak) i regeneracija adsorbensa | 4b - Desorbicija adsorbovanog gasa iz drugog adsorbera (nizak pritisak) i regeneracija adsorbensa |

U adsorberima 1 i 2 odvijaju se suprotni procesi, da bi proces bio kontinualan. Dok se u adsorberu 1 vrši adsorbicija, u adsorberu 2 se izvodi desorbicija i regeneracija adsorbensa. Nakon toga, u adsorberu 1 teče desorbicija i regeneracija, a u adsorberu 2 adsorbicija.

Slika 7. Adsorpcija sa izmenom pritiska, PSA.

Membranski postupak: Zasnovan je na selektivnom propuštanju molekula gasa (u zavisnosti od veličine) kroz pore membrana. Ovom metodom se postiže manja čistoća gasa nego kod drugih postupaka.



Slika 8. Razdvajanje azota i kiseonika iz vazduha membranskim postupkom.

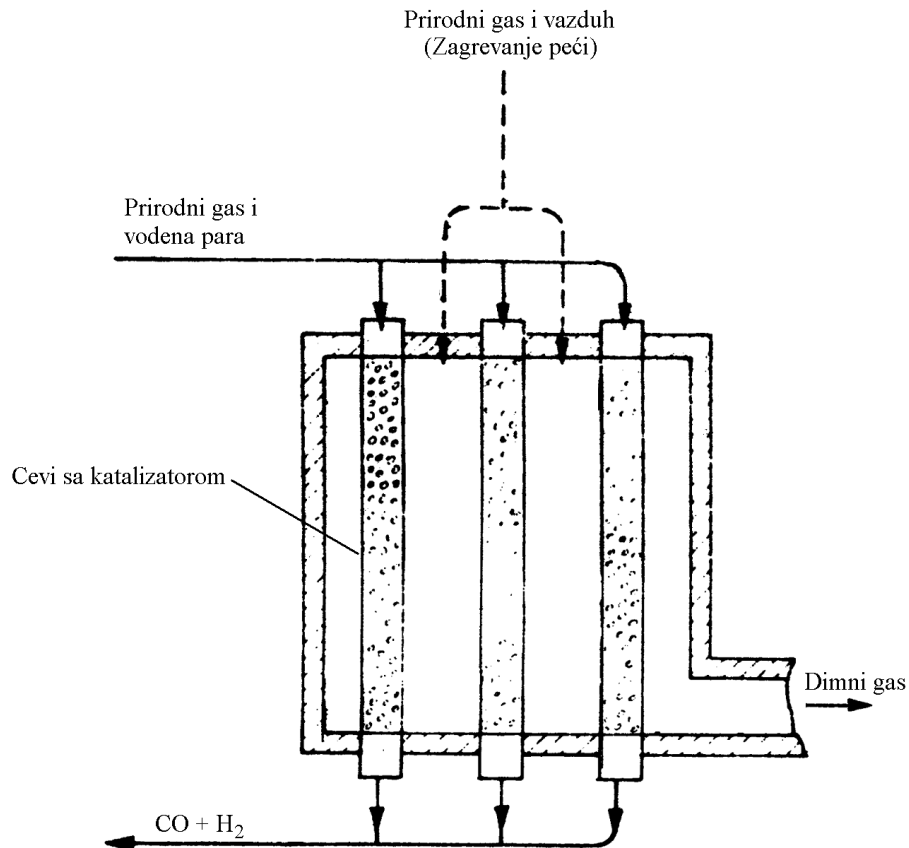
Pitanja i odgovori:

4. Dobijanje vodonika reformingom prirodnog gasa vodenom parom

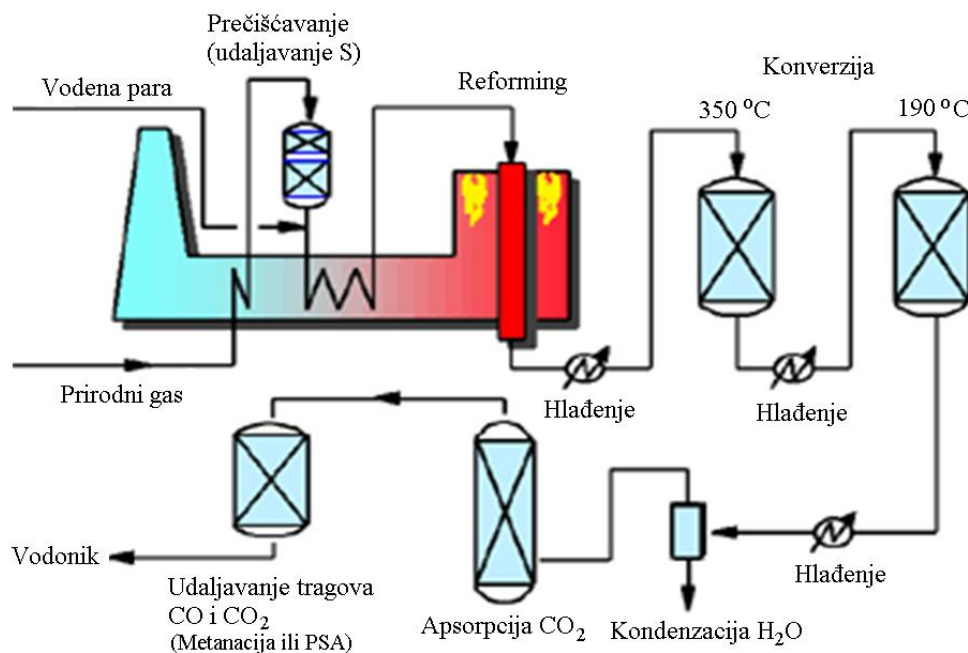
Sušlina procesa:

Proces se zasniva na reakciji metana i vodene pare i oksidaciji CO u CO₂ pri čemu se dobija vodonik. Sastoji se iz 6 faza.

- 1) Prečišćavanje prirodnog gasa od sumpora i njegovih jedinjenja.
- 2) Pomešaju se metan i vodena para i u peći se uz prisustvo katalizatora na bazi NiO₂ odigrava reakcija $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$; $\Delta H = 208 \text{ kJ}$.
- 3) Dobijeni vodeni gas se uvodi u prvi reaktor gde se u prisustvu smeše Fe₂O₃ i Cr₂O₃ odvija reakcija $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; $\Delta H = -41,2 \text{ kJ}$ i konvertuje oko 60% CO.
- 4) Zatim se ohlađena smeša gasova uvodi u drugi reaktor gde se uz prisustvo CuO dispergovanog na smeši ZnO i Al₂O₃ oksiduje ostatak CO (do udela <0.2%).
- 5) Uklanjanje vode kondenzacijom i uklanjanje CO₂ apsorpcijom u monoetanolaminu ili rastvoru K₂CO₃.
- 6) Uklanjaju se tragovi CO i CO₂ reakcijom sa vodonikom u prisustvu katalizatora na bazi nikla pri čemu se dobija metan. Primenom PSA se vodonik još efikasnije može prečistiti od ovih gasova.



Slika 10. Reforming prirodnog gasa vodenom parom.



Slika 11. Šema procesa dobijanja vodonika iz prirodnog gasa reformingom vodenom parom.

Pitanja i odgovori:

5. Dobijanje vodonika elektrolizom vode

Sušlina procesa:

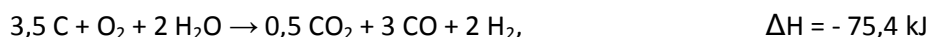
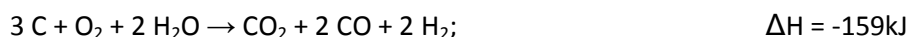
Ekološki najčistiji postupak za dobijanje vodonika. Proces se zasniva na elektrolizi vodenog rastvora NaOH ili KOH pri čemu se na anodi od niklovanog gvožđa oksiduje kiseonik do O₂, a na katodi od gvožđa redukuje vodonik do H₂. Katodni i anodni prostor su odvojeni dijafragmom od azbesta.

Pitanja i odgovori:

6. Dobijanje vodonika gasifikacijom uglja

Sušlina procesa:

U ovom procesu ugalj se tretira kiseonikom (ili vazduhom) i vodenom parom u reaktoru na visokoj temperaturi (>1000°C) pri čemu se odvijaju sledeće reakcije:



Iz dobijenog CO se vodonik može dobiti istim postupkom kao i prilikom reforminga prirodnog gasa (4. pitanje). Prečišćavanje se takođe vrši postupcima objašnjenim u odgovoru na 4. pitanje.

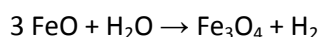
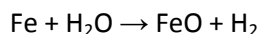
Pitanja i odgovori:

1) Zašto se vodonik dobijen gasifikacijom uglja najčešće koristi za proizvodnju amonijaka?
Zato što se nakon sagorevanja uglja pomoću vazduha u izlaznom gasu nalazi i velika količina azota.

7. Dobijanje vodonika razlaganjem vodene pare gvoždem

Sušlina procesa:

Ovaj proces se primenjuje samo u manjim postrojenjima. Vodena para se prevodi preko sloja sunderastog gvožđa na temperaturama od 750 - 1000°C pri čemu se odigravaju sledeće reakcije:



Posle nekog vremena gvožđe se regeneriše tako što se nastali oksidi gvožđa redukuju pomoću vodenog gasa (smeša CO i H₂).

Pitanja i odgovori:

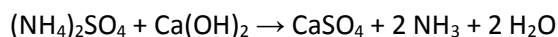
1) Zašto se za gašenje požara u građevinama sa gvođenim konstrukcijama ne koristi voda?

Zato što gvožđe reaguje sa vodenom parom pri čemu nastaje vodonik koji sa kiseonikom iz vazduha daje praskavi gas, odnosno uzrokuje eksploziju.

8. Dobijanje amonijaka suvom destilacijom kamenog uglja

Suššina procesa:

Suva destilacija (piroliza) uglja je zagrevanje uglja na temperaturi od 800 do 1200°C bez prisustva vazduha. Oko 20% azota iz uglja se pretvara u amonijak koji kondenzuje zajedno sa ostalim gasovitim i tečnim proizvodima procesa. Taj kondenzat se zove vodnjika. U vodnjiki se amonijak nalazi u slobodnom stanju i u obliku soli. Iz termički nepostojanih soli se amonijak oslobađa dejstvom vodene pare, a iz termički stabilnih dejstvom Ca(OH)_2 :

**Pitanja i odgovori:**

1) *Zašto se dobijanje amonijaka destilacijom uglja mora odvijati bez prisustva vazduha?* Da se ne bi oksidovala organska supstanca iz uglja.

9. Dobijanje azota i vodonika, kao sirovina za proizvodnju amonijaka iz uglja

Suššina procesa:

Ovaj proces je skoro identičan procesu dobijanja vodonika gasifikacijom uglja (6. pitanje) samo što se ovde ne odvajaju vodeni gas i proizvodi sagorevanja. Ugalj se u reaktoru sagoreva pomoću vazduha dok se ne postigne potrebna temperatura, onda se prekida dovod vazduha i uvodi vodena para koja reaguje sa ugljenikom: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$; $\Delta H = 118,5 \text{ kJ}$. Tako se naizmenično uvode vazduh i vodena para. Dobijeni gas se uvodi u novi reaktor gde se CO oksiduje do CO_2 , a CO_2 uklanja postupkom opisanim u 4. pitanju. Nakon toga se proizvedeni gas dodatno prečisti metanacijom ili PSA postupkom i spreman je za sintezu amonijaka jer sadrži i azot i vodonik.

Pitanja i odgovori:

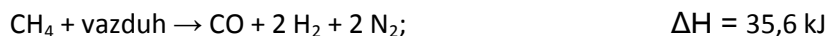
10. Dobijanje azota i vodonika, kao sirovina za proizvodnju amonijaka iz prirodnog gasa

Suššina postupka:

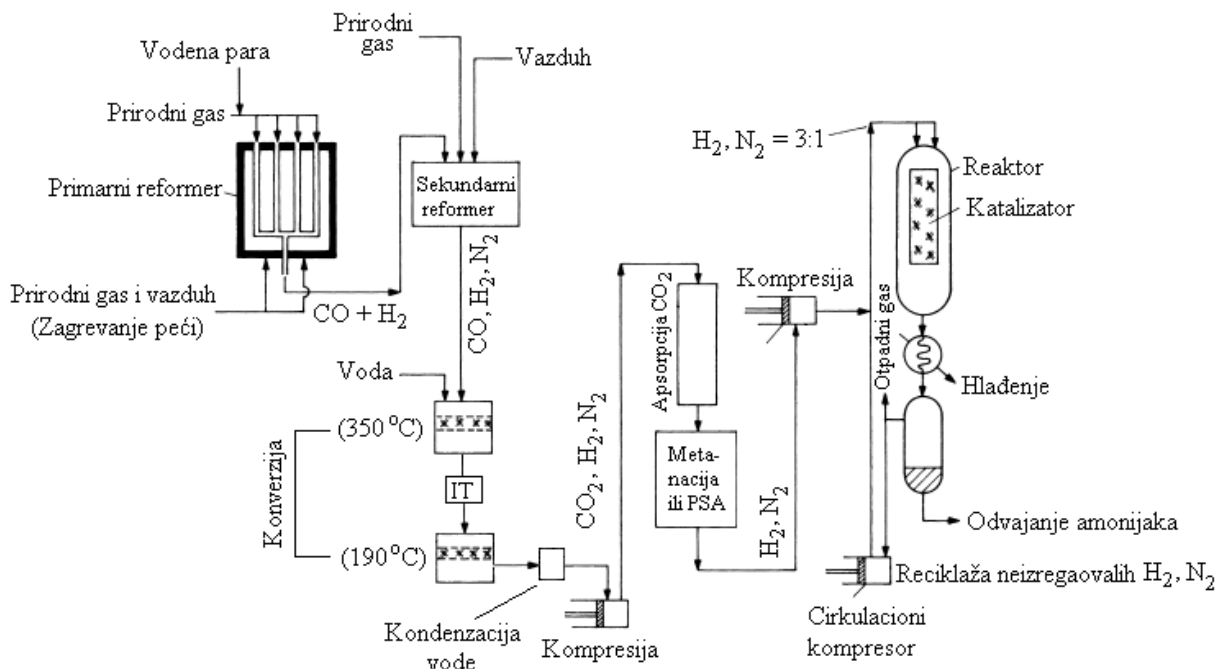
Dobijanje azota i vodonika na ovaj način sastoji se iz tri faze:

1) Primarni reforming. Reforming prirodnog gasa vodenom parom (4. pitanje) gde se dobija vodeni gas koji ulazi u drugu fazu procesa.

2) Sekundarni reforming. Smeša vodenog gasa, vazduha i nove količine metana se uvodi u reaktor i na 950°C i uz prisustvo katalizatora NiO₂ se odvija reakcija:



Nastali CO se dalje oksiduje u CO₂ i gasna smeša prečišćava kao što je opisano u 4. pitanju.



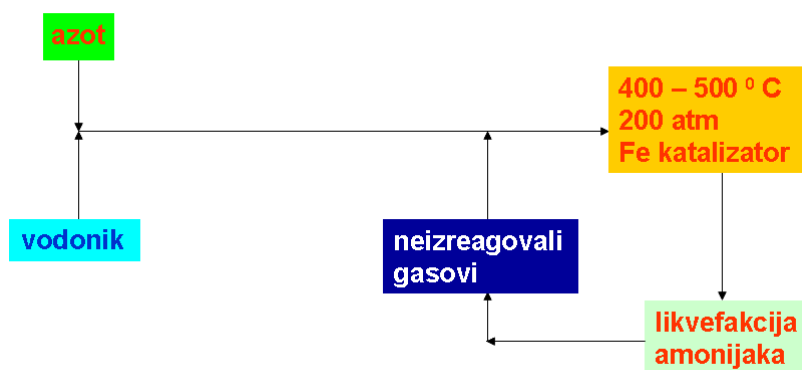
Slika 15. Dobijanje azota i vodonika iz prirodnog gasa.

Pitanja i odgovori:

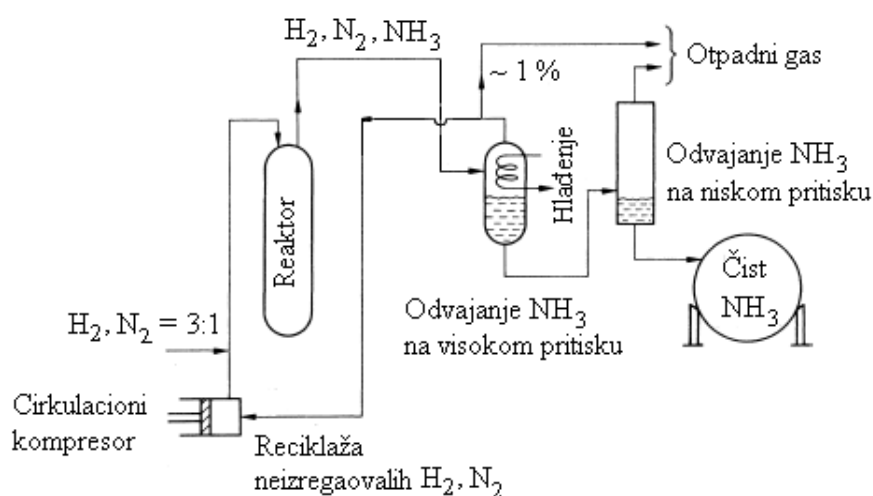
11. Sinteza amonijaka Haber-Bošovim postupkom

Sušlina procesa:

U reaktor se uvode sirovine za sintezu (vodonik i azot) i reakcija se izvodi na 400-500°C i pritisku od 100-900 atmosfera uz prisustvo katalizatora na bazi α -gvožđa. Nakon toga se amonijak odvaja hlađenjem ili apsorpcijom pod visokim pritiskom, a neizreagovali azot i vodonik se vraćaju u proces. Posle se amonijak dodatno prečisti u separatoru pod niskim pritiskom.



Slika 16. Opšta šema sinteze amonijaka po Haber-Bosh-ovom postupku.



Slika 19. Odvajanje amonijaka od neizreagovalih azota i vodonika.

Pitanja i odgovori:

12. Odvajanje amonijaka od neizreagovalih sirovina u Haber-Bošovom postupku

Sušтина procesa:

Prvo se vrši jednostavno odvajanje amonijaka hlađenjem na visokom pritisku pomoću hladne vode, a zatim se amonijak prebacuje u drugi separator pod niskim pritiskom gde se izdvajaju tragovi neizreagovalih gasova, a čisti amonijak se odvajaju i spreman je za upotrebu.

Pitanja i odgovori:

13. Dobijanje azotne kiseline iz vazduha

Sušlina procesa:

Energetski nerentabilan proces reakcije azota sa vodonikom u električnom luku na temperaturi od oko 3000°C. Nastali NO se zatim oksiduje vazdušnim kiseonikom do NO₂ koji se apsorbuje u vodi i dobija se azotna kiselina.



Ova metoda za dobijanje azotne kiseline se više ne koristi.

Pitanja i odgovori:

13.a Dobijanje azotne kiseline katalitičkom oksidacijom amonijaka

Sušlina procesa:

Postupak se sastoji iz tri faze:

1) Katalitička oksidacija amonijaka do NO:



2) Oksidacija NO u NO₂:

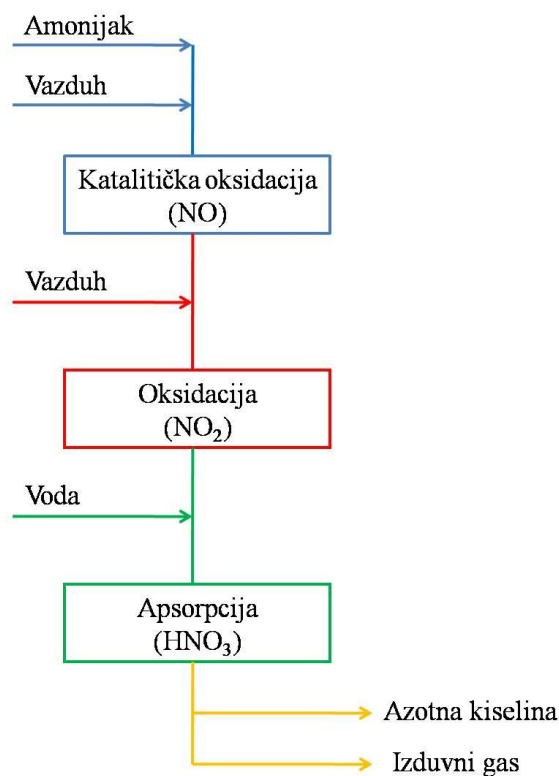


3) Apsorpcija NO₂ u vodi:

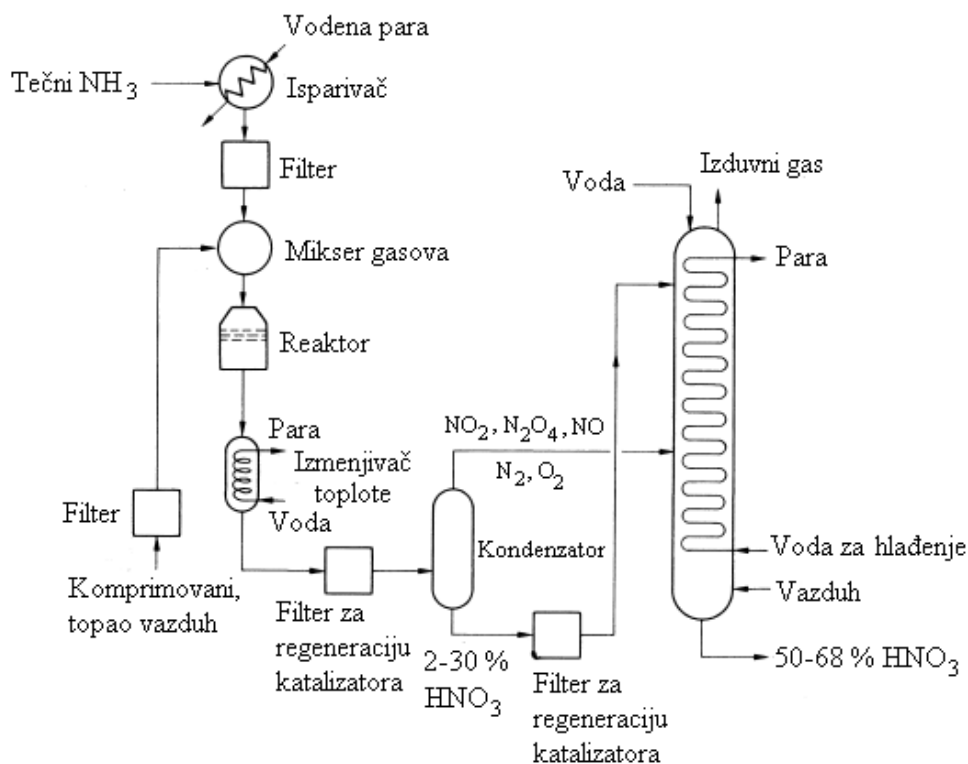


4) Koncentrovanje azotne kiseline

5) Prečišćavanje otpadnih gasova



Slika 20. Šema procesa dobijanja azotne kiseline iz amonijaka.



Slika 21. Dobijanje azotne kiseline katalitičkom oksidacijom amonijaka.

14. Katalitička oksidacija amonijaka u procesu proizvodnje azotne kiseline

Sušlina procesa:

Zagrejana smeša amonijaka (do 10%) i vazduha se uvodi u reaktor i prevodi preko višestrukog sloja katalizatora (legura platine i rodijuma) na temperaturi od oko 900°C.

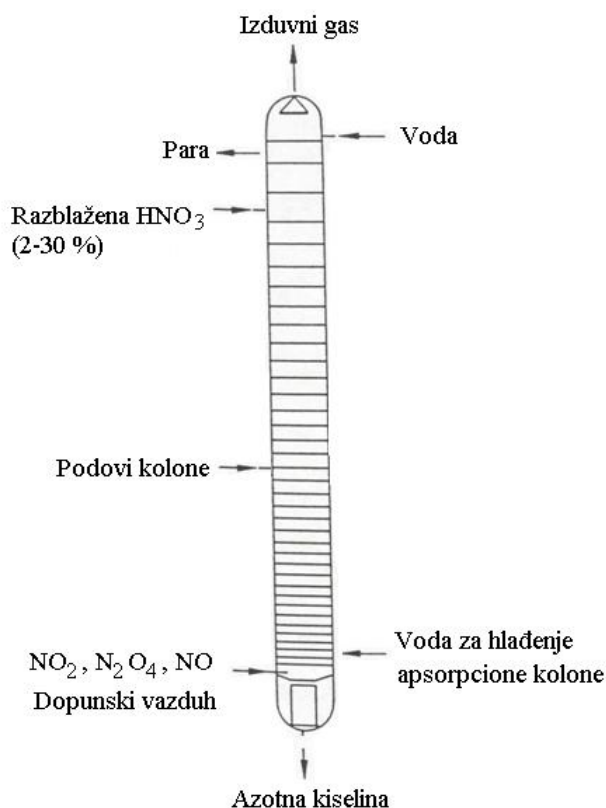
Pitanja i odgovori:

1) Zašto se pri katalitičkoj oksidaciji amonijaka ne koristi čista platina kao katalizator? Zato što platina pri vidokim temperaturama isparava u obliku PtO₂.

15. Oksidacija azot(II)-oksida u azot(IV)-oksid i apsorpcija azot(IV)-oksida u vodi u procesu proizvodnje azotne kiseline

Sušlina procesa:

Oksidacija se vrši vazдушnim kiseonikom u tornjevima (kolonama) sa podovima. Odozdo se uvode gas iz prethodnog reakcionog koraka (sadrži NO₂, N₂O₄ i NO) i vazduh za oksidaciju, a sa gornje strane se uvodi voda koja struji na dole preko podova i apsorbuje nastali NO₂. Ovim postupkom nastaje razblažena azotna kiselina koja se uvodi u drugi toranj i ponavlja apsorpcija NO₂ u njoj.



Slika 22. Kolona sa podovima za apsorpciju azotovih oksida.

Pitanja i odgovori:

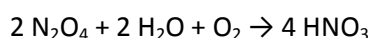
16. Koncentrovanje azotne kiseline

Sušlina procesa:

Postoje direktni i indirektni postupci za koncentrovanje. Direktni postupci predstavljaju apsorpciju azotovih oksida u razblaženoj azotnoj kiselini pod pritiskom, a indirektni tretiranje kiseline pogodnim dehidracionim sredstvima.

Direktni postupci:

Azot-tetroksidni postupak – Ostatak gasova iz postupka iz 15. pitanja se uvodi u oksidacioni toranj i NO oksiduje do NO_2 . NO_2 se kondenzuje u obliku N_2O_4 koji se zajedno sa 60%-nom azotnom kiselinom i čistim kiseonikom uvodi u autoklav gde se odigrava sledeća reakcija:

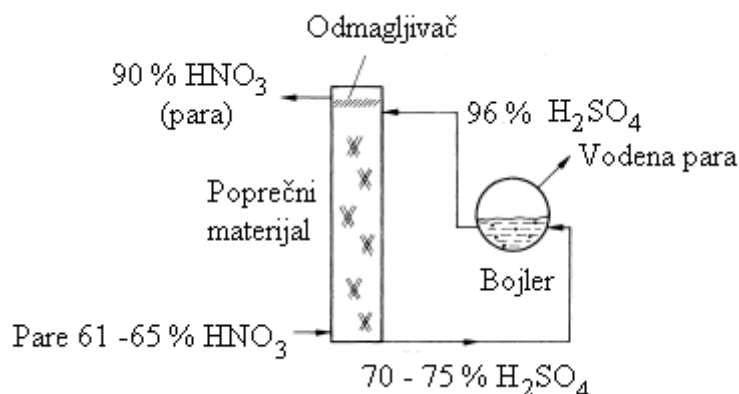


Ovim postupkom se dobija azotna kiselina koncentracije preko 90%.

SABAR proces (Strong Acid by Azeotropic Rectification) – Dobijanje azotne kiseline visoke koncentracije azeotropnom rektifikacijom. Smeša azotnih oksida dobijenih oksidacijom NO apsorbuje se u hladnoj 68%-noj azotnoj kiselini na pritisku 60-130 atmosfera u prisustvu kiseonika. Na ovaj način se azotnoj kiselini povećava koncentracija na skoro 99%.

Indirektni postupci:

Koncentrovanom sumpornom kiselinom se azotna kiselina dehidriše u tornju iz koga izlazi azotna kiselina koncentracije do 97%, a sumporna se koncentruje i vraća u proces.



Slika 23. Indirektni postupak koncentrovanja azotne kiseline pomoću sumporne kiseline.

Koncentrovanje možemo izvršiti i 72%-nim rastvorom $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ koji vezuje vodu i gradi heksahidrat. Koncentrovanija azotna kiselina se predestiluje i ohladi.

Pitanja i odgovori:

1) Zašto se azotna kiselina dobijena u prethodnom procesu koncentruje? Zato što se opisanim postupkom može dobiti azotna kiselina maksimalne koncentracije 70%, ka za industrijske potrebe neophodna je azotna kiselina veće koncentracije.

2) Zašto se azotna kiselina ne koncentruje prostom destilacijom? Zato što na 120°C destiluje azeotropna smeša koja sadrži 68% azotne kiseline.

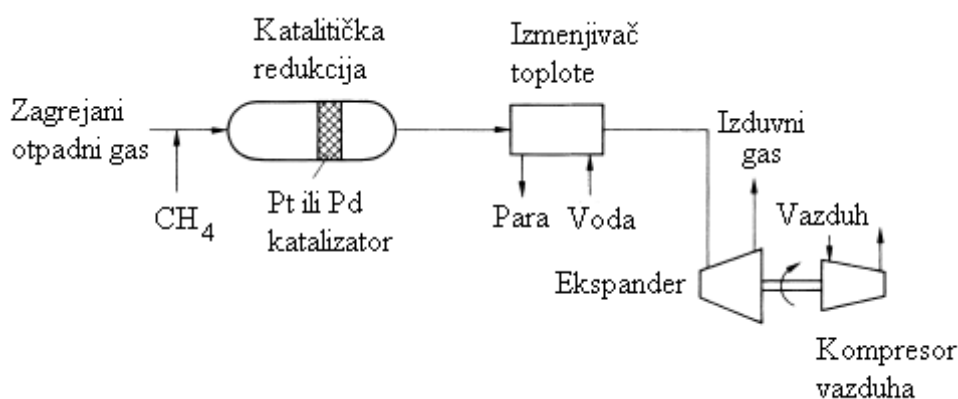
17. Tretman otpadnog gasa pri proizvodnji azotne kiseline

Sušlina procesa:

Otpadni gasovi pri proizvodnji azotne kiseline su NO , NO_2 i N_2O_4 . Postoji nekoliko načina za njihovo uklanjanje.

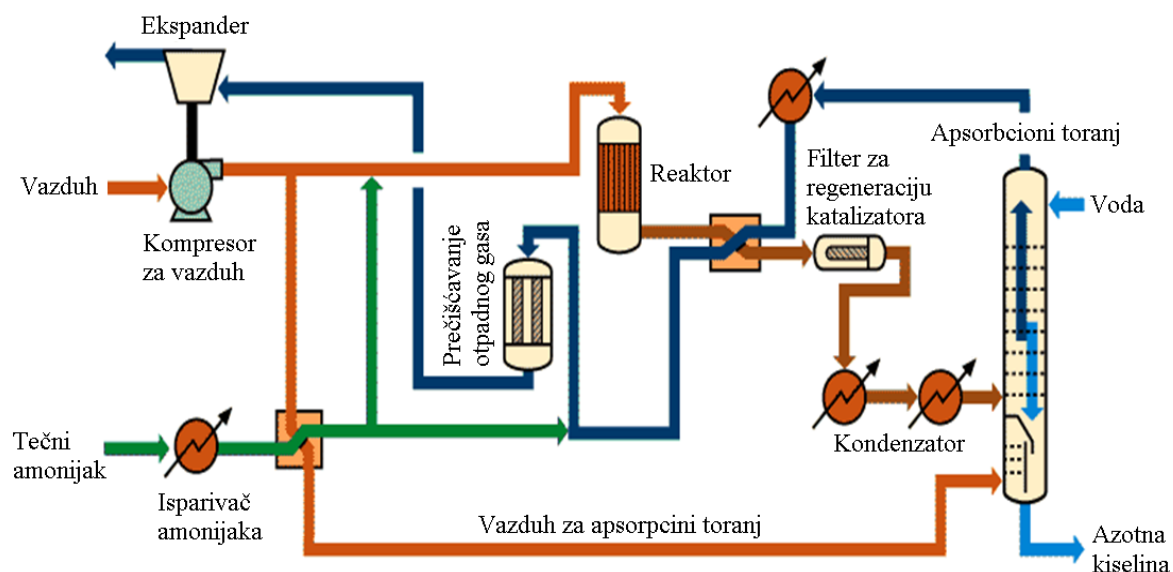
1) Produžena apsorpcija NO_x u apsorpcionom tornju – postiže se povećanjem dimenzija apsorpcionog tornja, broja podova u njemu, apsorpcijom pod pritiskom itd.

2) Neselektivna katalitička redukcija predstavlja tretiranje otpadnog gasa prirodnim gasom pri čemu se azotovi oksidi redukuju do azota.



Slika 24. Uklanjanje NO_x iz otpadnog gasa, tretiranjem prirodnim gasom (metanom).

3) Selektivna katalitička redukcija predstavlja redukciju azotovih oksida amonijakom u prisustvu katalizatora (Pt aktivirana aluminijumom ili oksidi titana i vanadijuma).



Slika 25. Šema celog postupka proizvodnje azotne kiseline iz amonijaka, sa prečišćavanjem otpadnog gasa selektivnom katalitičkom redukcijom (pomoću NH_3) i povraćajem toplote u ekspanderu.

4) Tretman otpadnog gasa u skruberima (tornjevi za prečišćavanje) je zasnovan na rastvaranju azotovih oksida u odgovarajućem rastvoru (NaOH , NH_3 ili urea).

5) Fizičkom adsorpcijom na molekulskim sitima se azotovi oksidi odvajaju iz otpadnog gasa i mogu se reciklirati.

Pitanja i odgovori:

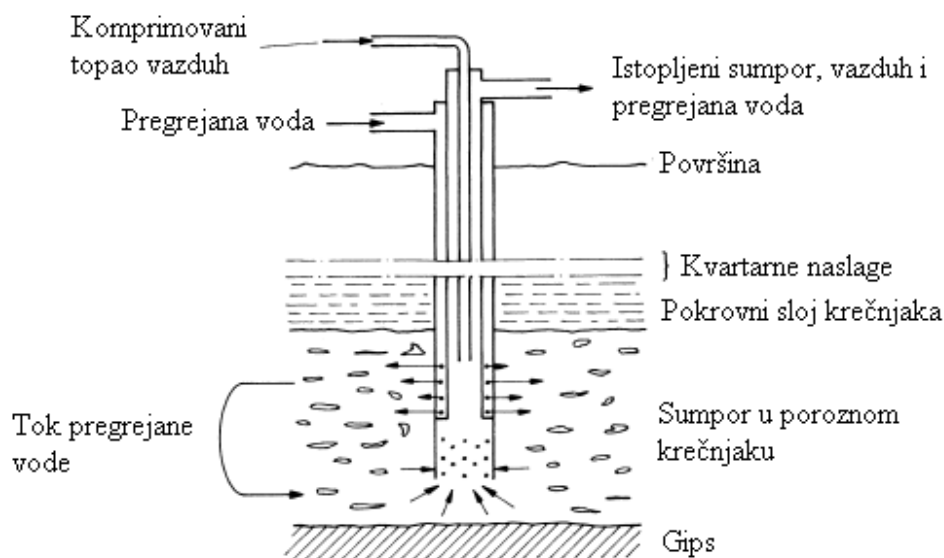
1) Zašto je potrebno prečistiti otpadni gas iz procesa proizvodnje azotne kiseline? NO_2 u određenoj koncentraciji prouzrokuje gubitak svesti, a NO se pri atmosferskim uslovima gotovo trenutno oksiduje u NO_2 . Takođe, NO_2 se rastvara u vodenoj pari iz vazduha i gradi azotnu kiselinu (kisele kiše).

18. Frešov postupak i proizvodnja sumpor-dioksidnog gasa iz sumpora

Sušlina postupka:

Frešov postupak:

U prirodi postoje samorodne rude sumpora iz kojih se sumpor može relativno lako dobiti Frešovim postupkom. Sistem od tri koncentrične cevi se 'ubaci' u naslagu sumporak, kroz najširu cev se ubacuje vrela voda koja topi sumpor, kroz najužu se ubacuje topao komprimovani vazduh, a kroz treću sumpor izlazi na površinu.



Slika 28. Dobijanje sumpora Frešovim postupkom.

Pitanja i odgovori: