MUNI
SCI

C9500 Užitá chemie

10. lekce

Základní chemické výroby

Mgr. Ing. Radka Kopecká, Ph.D.
175344@mail.muni.cz

Amoniak

Haberova-Boschova syntéza amoniaku

$$N_2 + 3H_2 \overset{kat.}{\leftrightarrow} 2NH_3$$

Katalyzátor α-železo

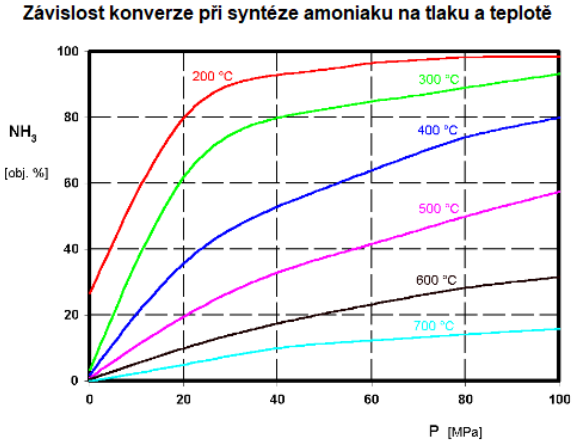
$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$

Provozní podmínky

exotermní reakce ➡ teplota 400 – 500 °C

změna objemu ➡ tlak 10 – 100 MPa

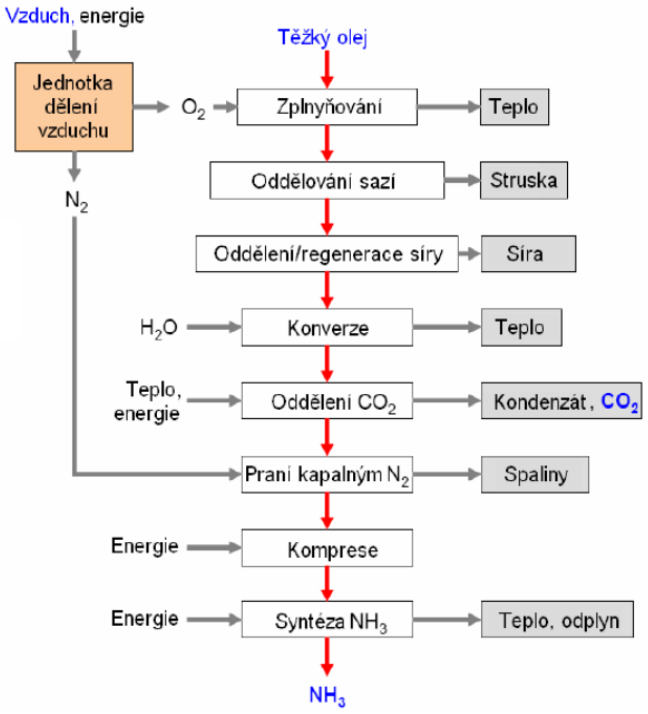
➡ odstranění vytvořeného amoniaku z reakční směsi

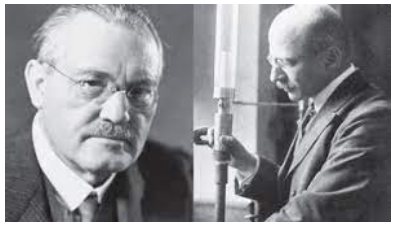


suroviny:

✓těžké ropné frakce

✓uhlí





Carl Bosch

27.8.1874 – 26.4.1940

německý chemik

1909 – Haber-Boschova syntéza amoniaku

1918 – syntéza metanolu

1931 – Nobelova cena za vysokotlaké syntézy

1933 – setkání s Hitlerem, bránil židovské vědce, byl za to suspendován

1939 – pokus o sebevraždu kvůli vývoji v Německu

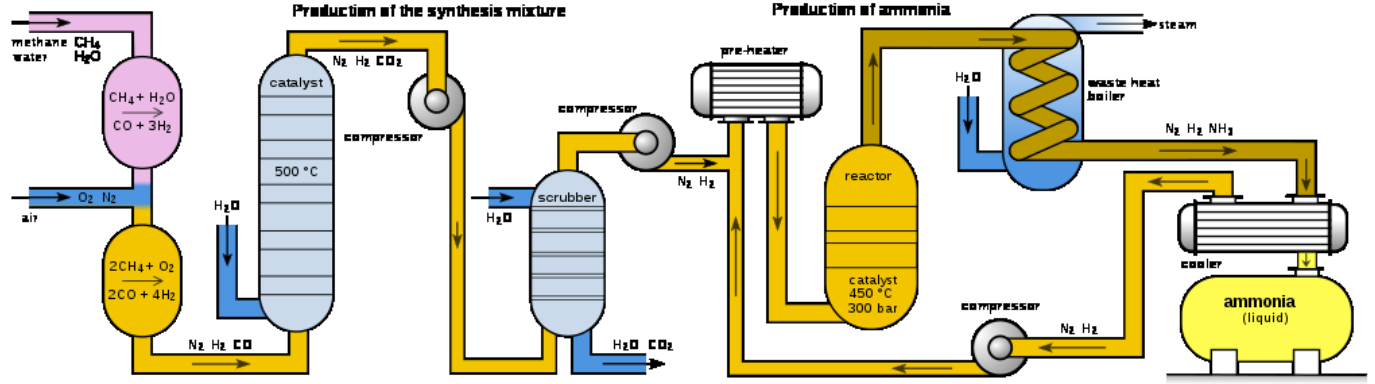
Fritz Haber

9.12.1869 – 29.1.1934

německý fyzikální chemik židovského původu

1909 – syntéza amoniaku osmiový katalyzátor

1918 – Nobelova cena za průmyslovou výrobu amoniaku

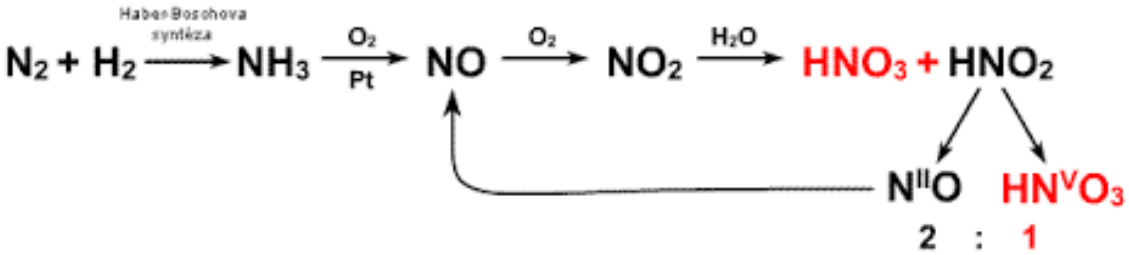


MUNI SCI

Kyselina dusičná

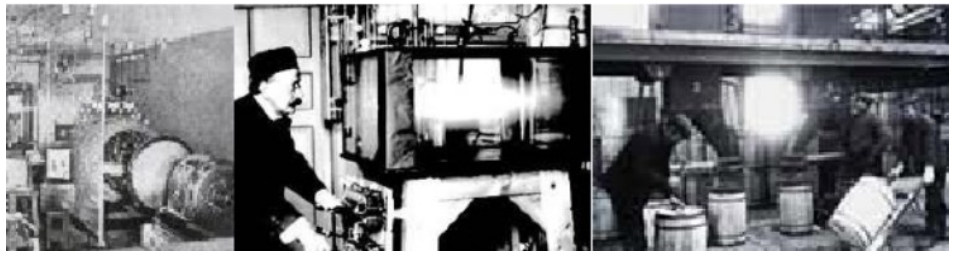
HNO_3 je silná minerální kyselina.
První příprava ve 14. století někde v Evropě, ovšem je možné, že se ji podařilo připravit již ve 12. století v Indii.

Čistá bezvodá kyselina dusičná (100%) je bezbarvá kapalina s hustotou 1,513 g/cm^3, která při teplotě -42 °C tuhne a vytváří bílé krystaly a vře při 83 °C. Na světle a vzduchu se již za pokojové teploty rozkládá na kyslík, oxid dusičitý a vodu. $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$
Oxid dusičitý se následně rozpustí ve zbývající kyselině dusičné a začne ji zbarvovat do žluta.



1900 **Birkeland-Eyde-**metoda –
v elektrickém oblouku při teplotách okolo 3000 °C vzdušný dusík a kyslík reagují na oxid dusnatý:

$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$
$2\ NO + O_2$ (vzdušný) $\rightarrow 2\ NO_2$
$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$



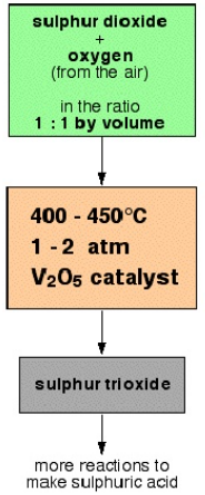
Kyselina sírová

- nejvíce vyráběná chemická látka
- v roce 2009 – vyrobeno 67 500 kt

- **Kyselina sírová** (*vitriol*) je silná dvojsytná kyselina, hustá olejnatá kapalina, neomezeně mísitelná s vodou.
- Koncentrovaná (96–98%) má dehydratační a oxidační účinky.
- Je hygroskopická.
- Je nebezpečnou žíravinou.
- Je velmi reaktivní,
- Roztok oxidu sírového v kyselině sírové se nazývá *oleum*.

1831 – britský obchodník s octem
Peregrine Phillips
patentoval tzv. kontaktní proces výroby kyseliny sírové

proces postupně vylepšili
Clemens Alexander Winkler
a
Rudolf Knietsch
tak, že se stal základem současné světové výroby kyseliny sírové
místo původního pyritu se používá jako vstupní surovina většinou elementární síra



zdroj síry
- ✓**Těžená síra**
  - ➢ pokles spotřeby – problém s nečistotami
- ✓***Clausův proces***
  - ➢ při odsiřování ropných frakcí a zemního plynu.
  - ➢ kapalná síra (skladovací teplota 125 – 145 °C)

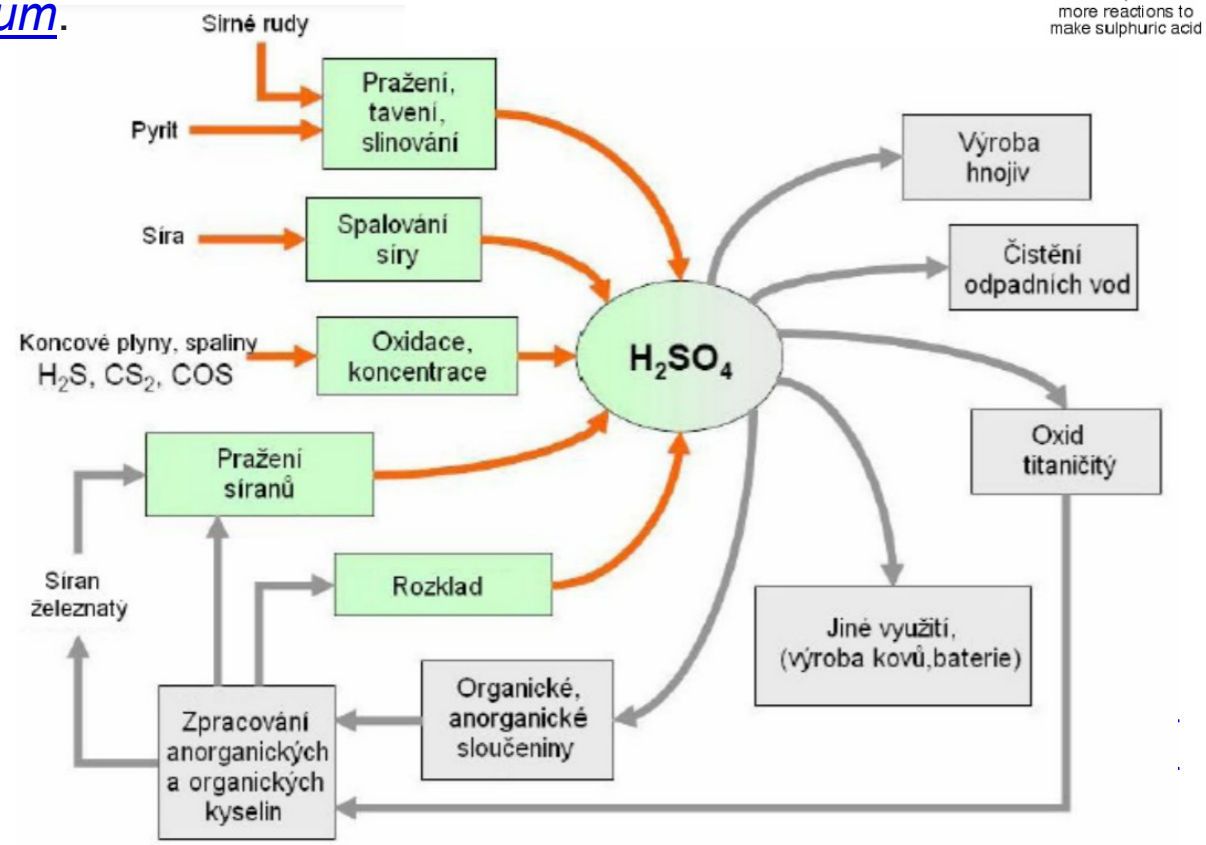
Clausův proces – kontrolovaná oxidace sulfanu

$$2H_2S + O_2 \leftrightarrow 2S + 2H_2O$$

$$2H_2S + \tfrac{3}{2}O_2 \leftrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \leftrightarrow 3S + 2H_2O$$

katalyzátor – **I. stupeň** Co-Mo na Al_2O_3 t = 300 °C konv. = cca 80 %
II. stupeň aktivní Al_2O_3 t = 220 °C



Kyselina sírová – princip výroby

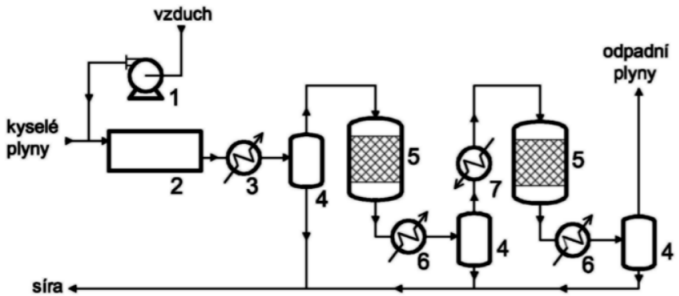
Příprava SO_2
spalování síry
pražení sulfidických rud
rozklad sádrovce
štěpení odpadní kyseliny

→

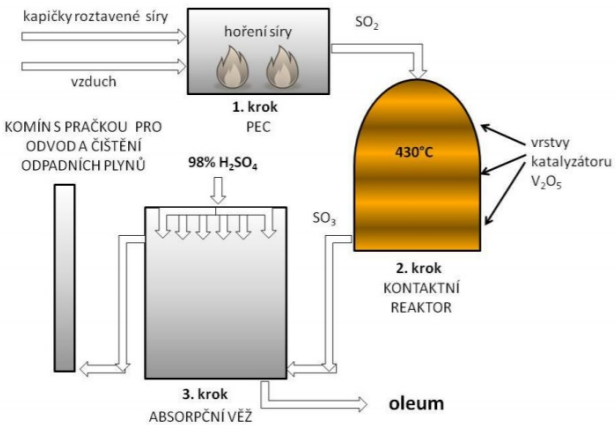
Příprava SO_3
nitrozní způsob
kontaktní způsob

→

Příprava H_2SO_4
absorpce



1- ventilátor
2 - spalovací komora
3 - kotel na odpadní teplo
4 - separátor kapalné síry
5 - reaktor
6 - kondenzátor síry
7 - ohřívač



$$S\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g)$$

$$4\,FeS_2\,(s) + 11\,O_2\,(g) \rightarrow 8\,SO_2\,(g) + 2\,Fe_2O_3\,(s)$$

$$4\,FeS + 7\,O_2\,(g) \rightarrow 4\,SO_2\,(g) + 2\,Fe_2O_3\,(s)$$

$$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2\,SO_3\,(g)$$ (tzv. kontaktní způsob)

$$SO_2\,(g) + NO_2\,(g) \rightarrow SO_3\,(g) + NO\,(g)$$ (tzv. komorový způsob)

$$SO_3\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow H_2SO_4\,(aq)$$

$$SO_3\,(g) + H_2SO_4\,(aq) \rightarrow H_2S_2O_7\,(aq)$$

$$H_2S_2O_7\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow 2\,H_2SO_4\,(aq)$$

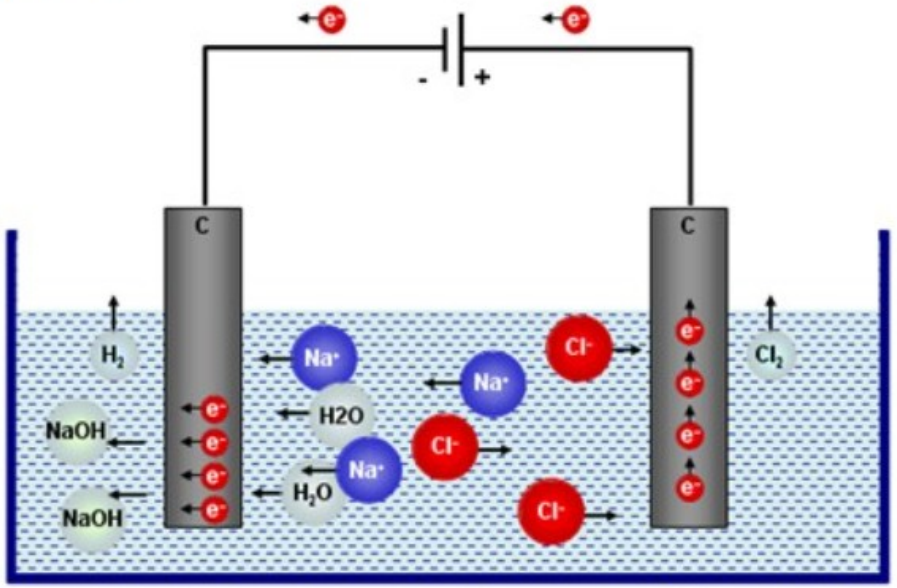
Kyselina chlorovodíková

V současné době se kyselina chlorovodíková (chlorovodík) vyrábí ve dvou velkých průmyslových společnostech v ČR. Ve **Spolku pro chemickou a hutní výrobu, a.s. v Ústí nad Labem** (Spolchemie) a ve **Spolaně, a.s. v Neratovicích**. V obou podnicích navazuje výroba chlorovodíku na předchozí elektrolýzu solanky, která poskytuje chlor a vodík.

$$2\ \mathbf{NaCl}\ (aq) + 2\ \mathbf{H2O}\ (l) \rightarrow \mathbf{Cl_2}\ (g) + 2\ \mathbf{NaOH}\ (aq) + \mathbf{H_2}\ (g)$$

Elektrolýza solanky

Roztok NaCl



Elektrolýza NaCl – uhlíkové elektrody

Katoda

Na katodě přijmou kationty sodíku (Na^+) jeden elektron. Reagují s vodou za vzniku hydroxidu sodného (**NaOH**) a vodíku (H_2).

$$2\ Na^+ + 2\ H_2O + 2e^- \dashrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

Anoda

Anionty chloru odevzdají anodě jeden elektron. Vzniklé molekuly chloru (Cl_2) unikají z elektrolytu ve formě drobných bublinek.

$$2\ Cl^- \dashrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

Na katodě je vylučován vodík (H_2) a na anodě chlór (Cl_2).

MUNI SCI

Kyselina trihydrogenfosforečná a superfosfát

Rozlišujeme 2 způsoby přípravy kyseliny fosforečné, a to výrobu termickou a extrakční.

Termická výroba vychází z elementárního fosforu a produkuje koncentrovanou a velmi čistou kyselinu.
Extrakční výroba je založená na rozkladu přírodního fosforečnanu minerální kyselinou, nejčastěji kys. sírovou poskytuje zředěnou a znečištěnou kyselinu.

Termická výroba kyseliny fosforečné sestává ze dvou stupňů:

1) spálení elementárního fosforu na oxid:

$$4\,P + 5O2 \rightarrow P4O10 + \text{vývoj tepla}$$

2) slabě exotermní reakce oxidu fosforečného s vodou

$$P4O10 + 6\,H2O \rightarrow 4\,H3PO4$$

Aplikace	Anhydrit (AH) ($CaSO_4$)	Dihydrát, DH ($CaSO_4.2\,H_2O$)	Hemihydrát, HH ($CaSO_4.0{,}5\,H_2O$)
Stavebnictví	Podlahové směsi (regulátor tuhnutí).	Cement (regulátor tuhnutí).	Omítky (štuk) sádrokarton, podlahové směsi.
Zemědělství	Prostředek pro úprava půdy, jako zdroj vápníku a síry, plnidlo pro insekticidy, plnidlo pro hnojiva.	Prostředek pro úpravu půdy, plnivo pro insekticidy, plnivo pro hnojiva.	Zdroj vápníku a síry.
Průmysl	Plnivo pro pigmenty a jiné aplikace	Plnivo pro pigmenty a jiné aplikace, výroba síranu amonného a kyseliny sírové.	Plnivo pro pigmenty a další aplikace.

Extrakční proces výroby kyseliny fosforečné je založen na rozkladu přírodních fosforečnanů, nejčastěji apatitu s obsahem fluoru, zpravidla kyselinou sírovou.
Vzniklá kyselina je znečištěná prvky - Si, Ca, Fe, Al, Cr, Zn, V, Ni, Cu, Mn, As a Pb.
Při rozkladu fosforečnanu při teplotě 80°C vzniká dihydrát síranu vápenatého, při teplotě rozkladu při 90 až 110°C vzniká hemihydrát a nad 110°C bezvodý síran, tzv. anhydrit. Příslušné postupy výroby kyseliny označujeme jako dihydrátový, hemihydrátový a anhydritový proces.

$$Ca5(PO4)3F + 5H2SO4 + xH2O \rightarrow 5\,CaSO4.x\,H2O + 3\,H3PO4 + HF$$

Superfosfát je minerální hnojivo s různým obsahem fosforu, rozpustné ve vodě.
Superfosfáty se rozlišují podle obsahu fosforu:
- **jednoduchý superfosfát** – obsah P = 7,5–8,5 %,
- **dvojitý superfosfát** – obsah P = 12–15 %,
- **trojitý superfosfát** – obsah P = 21 %.

MUNI SCI

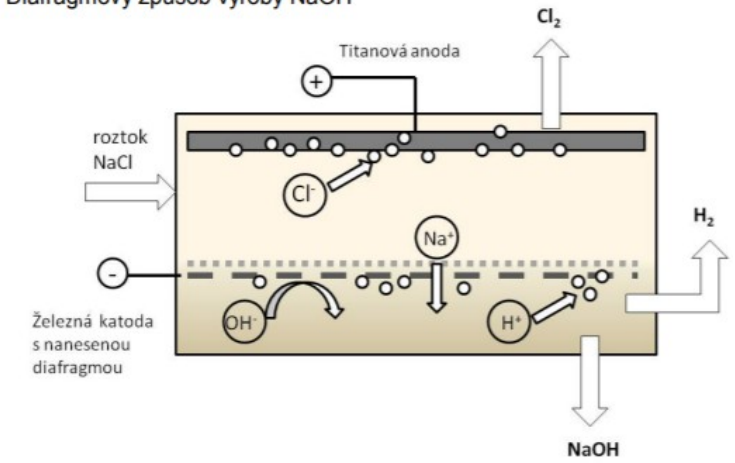
Chlor a Hydroxid sodný

- V průmyslové praxi se chlor a hydroxid sodný vyrábí třemi metodami: diafragmovou, amalgámovou a membránovou.
- V České republice se NaOH vyrábí klasickou amalgámovou metodou.

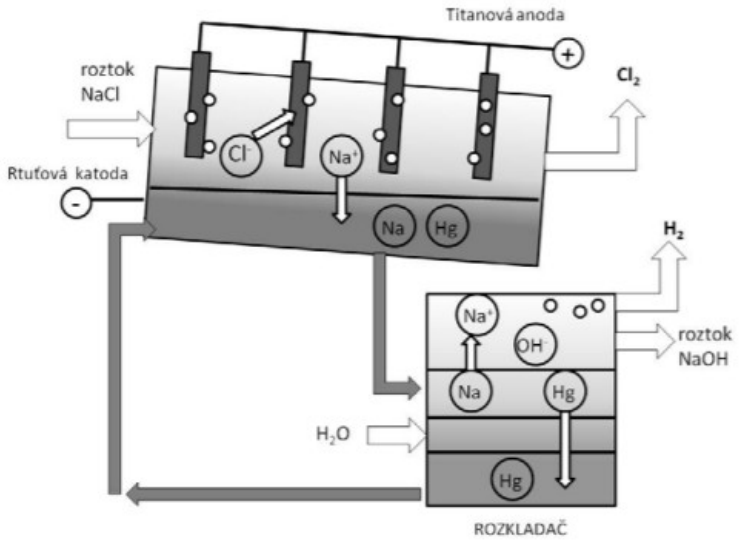
Porovnání diafragmového a amalgamového způsobu elektrolýzy roztoku NaCl

	Diafragmový způsob	**Amalgamový způsob**
Přítomnost iontů	Na^+, Cl^-, H_3O^+, OH^-	Na^+, Cl^-, H_3O^+, OH^-
Anoda (+)	titanová (pokrytá TiO_2, RuO_2)	titanová (pokrytá TiO_2, RuO_2)
Katoda (-)	železná	rtuťová (kapalná)
Oddělení prostoru anody a katody	porézní přepážkou (dříve karcinogenní azbest, dnes tkaniny, keramické materiály)	prostory nejsou odděleny další procesy probíhají v tzv. rozkladné nádobě
Reakce probíhající na anodě (+)	$2\ Cl^- \rightarrow 2\ \mathbf{Cl^\bullet} + 2\ e^-$ $2\ Cl^\bullet \rightarrow \mathbf{Cl_2}$	$2\ Cl^- \rightarrow 2\ \mathbf{Cl^\bullet} + 2\ e^-$ $2\ Cl^\bullet \rightarrow \mathbf{Cl_2}$
Reakce probíhající na katodě (-)	$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow \mathbf{H_2} + 2\ OH^-$ $Na^+ + OH^- \rightarrow \mathbf{NaOH}$	$2\ Na^+ + 2\ e^- + x\ Hg \rightarrow 2\ NaHg_x$ (sodíkový amalgám)
Doprovodné reakce		v rozkladné nádobě: $2\ NaHg_x + 2\ H_2O \rightarrow 2x\ Hg + 2\ \mathbf{NaOH} + \mathbf{H_2}$
Produkty	Cl_2, H_2, NaOH	Cl_2, H_2, NaOH

Diafragmový způsob výroby NaOH



Amalgamový způsob výroby NaOH



Soda

V dávných dobách se soda (hlavně však potaš K_2CO_3) získávala loužením popela z mořských rostlin. Do roku 1920 se pro výrobu sody využíval Le Blancův postup:

$$H_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS$$

Solvayův způsob výroby sody

- kontinuální
- prakticky bezodpadová technologie
- od roku 1950 se od něj postupně upouští

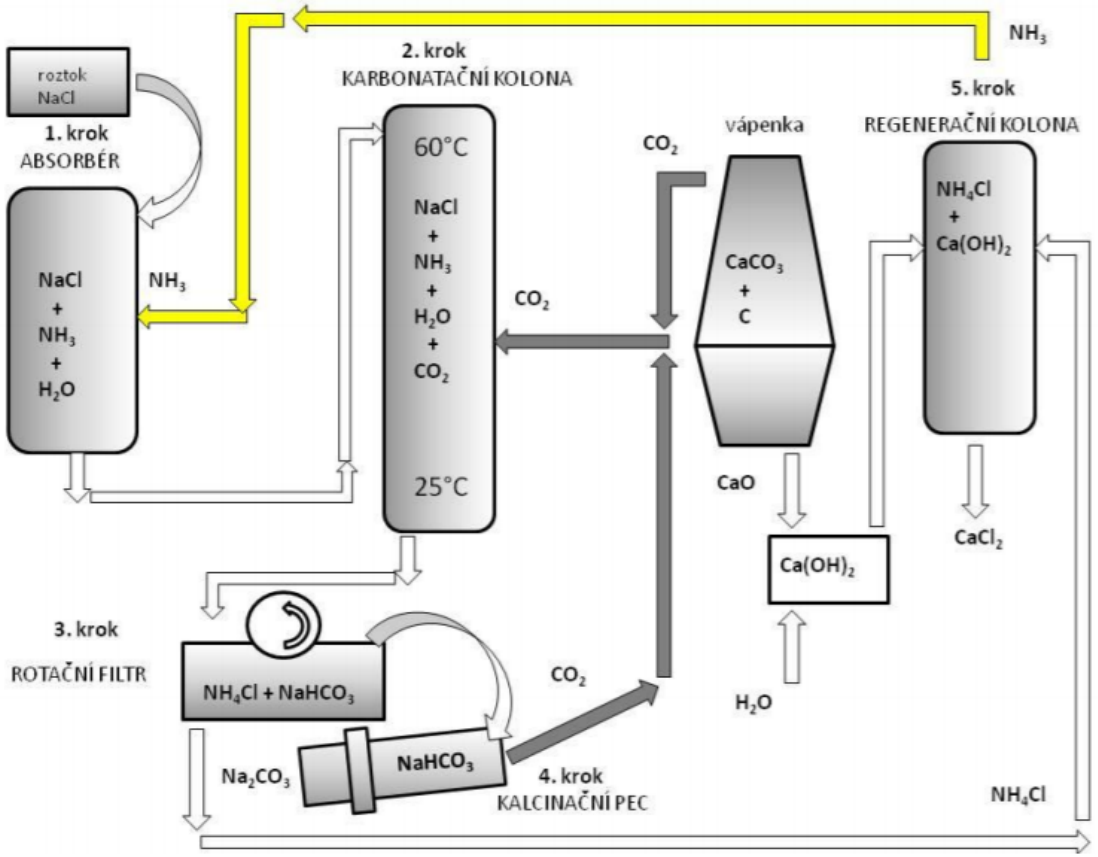
1. krok: *Absorpce amoniaku do roztoku chloridu sodného v tzv. absorbéru.*

2. krok: *Nasycení směsi oxidem uhličitým v tzv. karbonatační koloně.*

3. krok: *Filtrace směsi chloridu amonného a méně rozpustného hydrogenuhličitanu sodného na vakuových rotačních filtrech.*

4. krok: *Tepelný rozklad hydrogenuhličitanu sodného v kalcinační peci.*

5. krok: *Regenerace amoniaku.*



$$NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

MUNI SCI

Kovy (metalurgie)

Výrobou kovů se zabývá vědní obor zvaný metalurgie (neboli hutnictví).

1) Zkoncentrování rudy
2) Chemické separační postupy
3) Chemický děj, kterým je získán surový elementární kov

Redukce chemickým činidlem = redukce pomocí redukčních činidel: uhlík (ve formě koksu), oxid uhelnatý CO, vodík, kov

$$Fe_3O_4 + 4\,C \rightarrow 4\,CO + 3\,Fe$$
$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$
$$2\,AgCl + H_2 \rightarrow 2\,Ag + 2\,HCl$$
$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr$$

Elektroredukce

Tepelný rozklad sloučenin

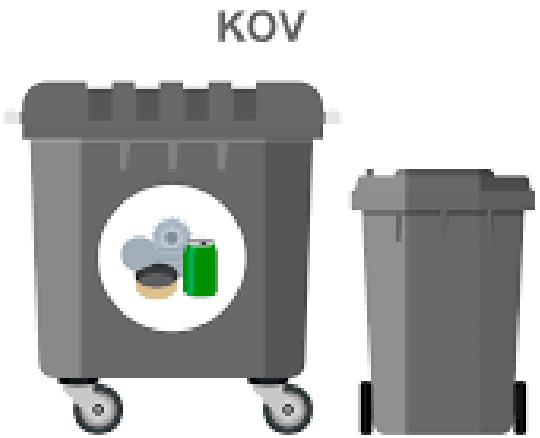
Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
amalgám zlata	Hg, Au	• využívá se při výrobě zlata (nešetrný k životnímu prostředí)
amalgám stříbra	Hg, Ag, Cu, Sn	• k výrobě dentálních plomb
amalgámy alkalických kovů	Hg + alkalický kov	• vznikají při výrobě NaOH (rtuť vystupuje jako katoda)

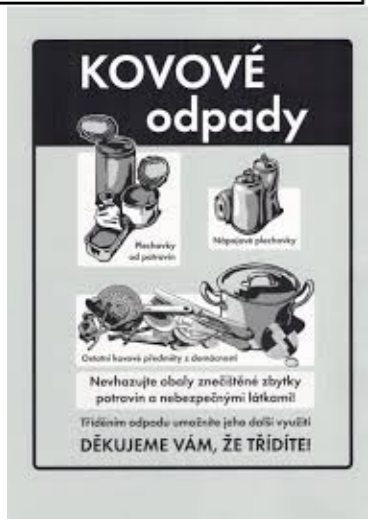
Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
dural	90–96 % Al 4-6 % Cu příměs Mg	• konstrukční materiál (automobily, letadla, lodě) • výroba sportovních pomůcek (luky a šípy)
magnalium	50-95 % Al 5-50 % Mg	• konstrukční materiál (automobily, letadla) • v práškovém stavu je hořlavá (pyrotechnika)
silumin	88 % Al 12% Si příměs Mg	• má malou teplotní roztažnost • slévárenský průmysl, písty motorů
elektron	90 % Mg 10 % Al příměs Zn	• odlévání součástek (součástky motorů) • kousky jsou vysoce hořlavé – dříve byly součástí japonských zápalných granátů

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
klempířská pájka	25 % Sn 75 % Pb	• pro pájení (spojování) kovů v klempířství • teplota tání 271 °C
elektrotechnická pájka	60 % Sn 40 % Pb	• pro pájení v elektrotechnice • teplota tání 190 °C
liteřina	56-86 % Pb 11-30 % Sb 3-20 % Sn	• odolná vůči tlaku • dříve pro odlévání tiskařských liter (písmen)
Roseův kov	50 % Bi 25 % Pb 25 % Sn	• využití ve slévárenství k výrobě modelů výrobků • teplota tání 96 – 98 °C
Woodův kov	50 % Bi 25 % Pb 12,5 % Sn 12,5 % Cd	• k výrobě termopojistek • teplota tání 60 – 70 °C

SCI

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
bronzy	Cu, Sn + další kov dle potřeby	• cínový bronz je tvrdý, pevný, dobře slévatelný • hliníkový bronz je odolný vůči korozi, žáru (do 800 °C), zásadám i kyselinám • dělovina – na výrobu odlitků historických zbraní • zvonovina – na výrobu zvonů • berylliový bronz – na výrobu nejiskřících nástrojů
mosazi	Cu, Zn + další kov dle potřeby	• kování, armatury, ozubená kola • tombaky – na výrobu membrán, v elektrotechnice • cínové mosazi – výroba žesťových nástrojů • manganové mosazi – na výrobu zbraní, lopatek turbín
nikelin	Cu, Ni, Mn	• velký elektrický odpor • odporové dráty
konstantan	55 % Cu 45 % Ni	• téměř stabilní elektrický odpor nezávislý na teplotě • elektrotechnika
Monelův kov	68 % Ni 32 % Cu	• chemicky odolný, vhodný pro práci s fluorem • pro výrobu lodních šroubů, chemického nádobí
alpaka	65 % Cu 18 % Ni 17 % Zn	• označována je jako „nové stříbro“na výrobu hudebních nástrojů, příborů, ozdob, mincí





Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
nerezová ocel	80 % Fe 18 % Cr 1 % Ni	• odolná vůči korozi • využívána v potravinářství • na výrobu chirurgických nástrojů
vanadová ocel	Fe, V	• na výrobu karosérií v automobilovém průmyslu
pružinová ocel	Fe, Cr	• na výrobu pružin
ohnivzdorná ocel	Fe, Mo, W	• k výrobě trezorů, ventilů motorů
rychlořezná ocel	Fe, V, W	• kotoučové i pásové pily
manganová ocel	Fe, Mn	• velmi tvrdá • na výrobu pancířů, lžic bagrů apod.

Železo a jeho využití

Hliník a jeho využití

Měď a její využití

MUNI SCI

Mléko a mléčné produkty

Mléko vzniká metabolickými přeměnami z krve a mízy. Mléko tvoří z 86-88 % voda, 12-14 % je sušina – bílkoviny, tuky, sacharidy, minerální látky, vitaminy, enzymy a hormony. Hlavním mléčným cukrem je laktóza, která je složena z jedné molekuly glukózy a jedné molekuly galaktózy navzájem spojené β-1-4 glykosidickou vazbou.

Úprava mléka fyzikálními pochody:

a) filtrace,
b) deaerace,
c) odstřeďování,
d) zahřívání,
e) homogenizace,
f) chlazení.

Metody tepelného ošetření mléka (MO = mikroorganismy)

Metoda	Teplota	Časový interval	Cíl	Poznámky
pasterace	pod 100 °C	2 sekundy (85 °C) 20 sekund (65 °C)	usmrcení MO snížení aktivity enzymů	trvanlivost 3 - 5 dnů skladování v lednicích
UHT (ultra-high temperature)	135 °C	1 – 2 sekundy	usmrcení MO i spor inaktivace enzymů	změny chuti mléka
sterilace	120 °C	20 – 30 minut	zvýšit trvanlivost	probíhá v obalech skladování při pokojové teplotě

Výroba másla

Máslo je ztuhlá emulze vody a tuku, obsahující výhradně mléčný tuk (min. 80 %). Máslo se vyrábí tzv. stloukáním ze smetany.

Výroba jogurtů

Jogurty jsou fermentované mléčné výrobky (při výrobě probíhají řízené mikrobiologické procesy mléčného kvašení).

Výroba sýrů

Sýry vznikají vysrážením kaseinu působením kyseliny mléčné (vzniká zkvašováním laktosy činností bakterií mléčného kvašení) nebo syřidla.

Název kultury	Rody	Teplota zrání	Doba zrání	Výrobky
smetanová	*Lactococcus* *Leuconostoc*	21 – 23 °C (mezofilní bakterie)	1 den	kysané mléko kysané smetany šlehané podmáslí
kefírová	smíšená kultura mléčných bakterií a kvasinek	16 – 20 °C	1 – 3 dny	kefír
jogurtová	*Lactobacillus* *Streptococcus*	42 – 43 °C (termofilní bakterie)	3 – 4 hodiny	jogurty jogurtová mléka

Pivo

1) Příprava mladiny

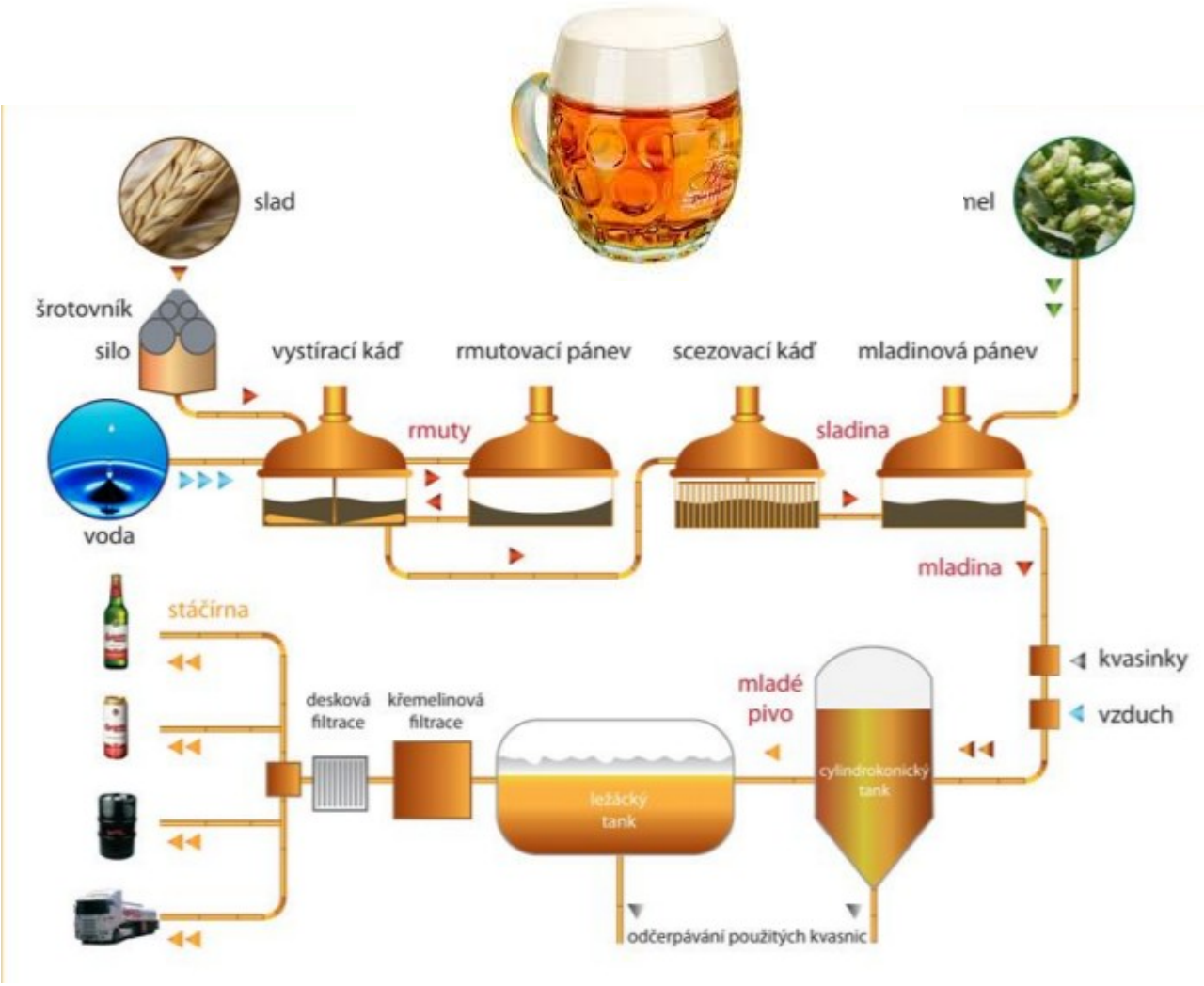
Fáze	Cíl	Operace	Výstup
šrotování	rozrušit obilky sladu	mechanické mletí	
vystírání	převedení látek rozpustných ve vodě do roztoku	luhování	
rmutování	enzymatické štěpení sacharidů na zkvasitelné cukry enzymatický rozklad jiných látek	zvyšování a snižování teploty směsi míchání roztoků o různé teplotě	sladina
scezování	samofiltrací oddělit pluchy* od sladiny	filtrace	sladina, mláto
chmelovar	odpařit přebytečnou vodu a těkavé látky inaktivovat enzymy sterilizování mladiny získat potřebné látky z chmele zvýšit aciditu	fyzikální, chemické a biochemické reakce	mladina
chlazení mladiny	ochlazení mladiny na zákvasnou teplotu vyloučení kalů	chlazení	mladina

pluchy = přeměněné listy tvořící obal u klásků trav (rostlin čeledi lipnicovité)

2) Kvašení mladiny probíhá přidáním kvasinky Saccharomyces cerevisiae, které obsahují enzym maltázu štěpící maltózu na dvě molekuly glukózy. Během fermentace mladiny převážná část cukerných látek zkvasí na ethanol, oxid uhličitý a vedlejší produkty.

3) Při nízkých teplotách pomalu **dokvašuje** zbylý extrakt kvasnicemi, pivo se čiří, sytí vznikajícím oxidem uhličitým a dozrává. Filtrací se z piva odstraňují kalicí látky.

Etapy	Přibližná doba trvání	Teplota
Vaření (příprava mladiny)	až 10 hodin	35 – 70 °C
Kvašení (hlavní kvašení)	7 - 12 dnů	8 – 11 °C
Dokvašování (ležení)	20 dnů (ležáky až 60)	2 °C

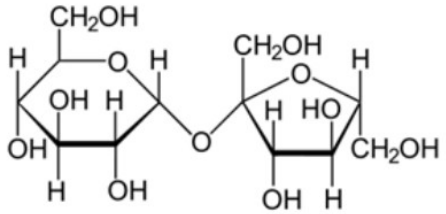


SCI

Cukr řepný (sacharóza)

- Počátky průmyslové výroby cukru na našem území se datují od roku 1831

- Cukr je vžitý název pro chemickou látku s názvem sacharosa.
- Skládá se z jedné molekuly glukosy a jedné molekuly fruktosy. V čistém stavu je sacharosa bílá krystalická látka sladké chuti.



- Základní surovina pro výrobu cukru je:
  - **cukrová řepa** (*Beta vulgaris*) – pěstuje se v naší zeměpisné šířce a je surovinou pro výrobu cukru v ČR
  - **cukrová třtina** (*Saccharum officinarum*) – pěstuje se v tropických a subtropických oblastech, sklízí se dvakrát do roka a jednodušeji se zpracovává na cukr.

- Cukr se vyrábí v CUKROVARU.
- Řepa se nejprve v mechanické pračce zbavuje nečistot. Takto připravené bulvy se krájí na tenké hranoly, tzv. **řízky**, které se extrahují vodou při zvýšené teplotě. Tímto procesem se získá **difúzní šťáva**. Zbylé řízky se silážují a používají se jako krmivo.
- Získaná šťáva se čistí přídavkem vápenného mléka (suspenze $Ca(OH)_2$ v H_2O), tzv. **čiřením**. Tímto procesem se oddělí všechny necukry, které by bránily krystalizaci roztoku. Přebytek hydroxidu se odstraní pomocí CO_2, tzv. **saturací** a produkt se zfiltruje.
- Takto se získá **lehká šťáva** a z ní odpařením části vody zahuštěná **těžká šťáva**, která obsahuje 61-67 % sacharosy. Těžká šťáva se zahřívá na bod krystalizace, tedy na stav, kdy se po skončení varu vylučují krystaly cukru. Opakovanou krystalizací se získá **surový cukr**, který obsahuje 96 % sacharosy.
- Takto získaný cukr se může prodávat jako surový hnědý cukr, nebo se dále čistí
  - **afinací** (odstředění a promytí vodou a vodní párou),
  - **rafinací** (rozpuštění ve vodě a další krystalizace).

- Zbylý tmavě hnědý až černý sirupovitý cukerný roztok, ze kterého již nelze krystalizací získat sacharosu, se nazývá **melasa**. Používá se jako cenné krmivo.
- U finálního výrobku nelze určit, zda byl získán z cukrové třtiny, nebo z cukrové řepy, neexistují žádné spotřebitelem zaznamenatelné rozdíly.

SCI