

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



Průmyslové výroby anorganických kyselin

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Natálie Chlupová
Studijní obor: Chemie pro víceoborové studium – Biologie
Typ studia: Prezenční
Vedoucí práce: Mgr. Kamila Petrželová, Ph. D.

Olomouc 2021

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci sepsala samostatně pod dohledem vedoucího bakalářské práce, a že jsem uvedla všechnu použitou literaturu na konci práce. Prohlašuji, že jsem v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce neporušila autorská práva.

Souhlasím s tím, aby byla tato práce přístupná v knihovně katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 2021

.....

Natalie Chlupová

Ráda bych poděkovala vedoucí své bakalářské práce paní Mgr. Kamile Petrželové, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a čas, který mi věnovala. Dále bych chtěla poděkovat všem odborníkům z praxe, kteří se svými cennými radami a připomínkami na práci podíleli. Jmenovitě děkuji panu Ing. Václavu Kokaislovi (ze společnosti PRECHZA, a.s.) za všechny konzultace, poskytnuté materiály, korekturu práce a rychlost odpovědí. Dále panu Ing. Radimu Frommerovi za pomoc při vytváření schématu, odborné konzultace a exkurzi v BorsodChem MCHZ, s. r. o. Dále musím zmínit pana Ing. Jaroslava Králíka a pana Ing. Martina Hálu, jež mi věnovali svůj čas při odborných konzultacích a umožnili mi exkurzi ve společnosti SPOLCHEMIE, a.s. Nesmím opomenout ani paní Ing. Petru Kubovou, pana Ing. Martina Pultara, Ph.D. a pana Ing. Vojtěcha Lambla za jejich vstřícný přístup, odborné konzultace a exkurzi ve společnosti SPOLANA, s. r. o. Ráda bych také poděkovala paní Ing. Marcele Pospíšilové ze společnosti Fosfa, a.s. a panu Ing. Zdeňku Šoralovi ze společnosti LOVOCHEMIE, a.s. za ochotu a odpovědi na mé dotazy. Rovněž děkuji panu Ing. Stanislavu Kaprovi (ze společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.) za poskytnuté materiály.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat paní Bc. Martině Lehké, panu Radku Hochmeisterovi, panu Tomáši Chroustovi a paní Mgr. Janě Ročkové za zprostředkování komunikace a ochotu pomoci. Na závěr bych ráda poděkovala paní Mgr. Evě Zahradníkové za cenné rady a podporu.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Natálie Chlupová
Název práce:	Průmyslové výroby anorganických kyselin
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci
Vedoucí práce:	Mgr. Kamila Petrželová, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2021

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zabývá průmyslovými výrobami anorganických kyselin, konkrétně kyseliny dusičné, sírové, chlorovodíkové, chloristé a fosforečné. V teoretické části je vypracována literární rešerše popisující vlastnosti, použití a výrobní postupy. Praktická část je zaměřena na podniky operujících na území České republiky, jež se výrobou těchto průmyslově velmi významných chemikálií zabývají. Bakalářská práce je doplněna o grafy, tabulky a schémata, které byly vytvořeny na základě konzultací s technologií konkrétních výrobních podniků.

Klíčová slova:	anorganické kyseliny, výroba anorganických kyselin, kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, kyselina chloristá, kyselina fosforečná, technologická schémata
Počet stran:	83
Jazyk:	Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Natálie Chlupová

Title: Industrial production of inorganic acids

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science,
Palacký University Olomouc, Czech Republic

Supervisor: Mgr. Kamila Petrželová, Ph.D.

The year of presentation: 2021

Abstract: This bachelor thesis is focused on the industrial production of inorganic acids, specifically nitric, sulfuric, hydrochloric, perchloric and phosphoric acids. In the theoretical part a theoretical research was carried out describing the properties, uses and production processes. The practical part is focused on companies operating in the Czech Republic, which are engaged in the production of these industrially important chemicals. The bachelor's thesis is supplemented by graphs, tables and diagrams, which were created on the basis of consultations with the technologists of specific manufacturing companies.

Keywords: inorganic acids, production of inorganic acids,
nitric acid, acid sulfuric acid, hydrochloric acid,
perchloric acid, phosphoric acid, technological schemes

Number of pages: 83

Language: Czech

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	7
SEZNAM SCHÉMAT	8
SEZNAM TABULEK	9
SEZNAM ZKRATEK	10
1. ÚVOD.....	11
2.TEORETICKÁ ČÁST.....	13
2.1.ANORGANICKÉ KYSELINY	13
2.2.KYSELINA DUSIČNÁ	14
2.2.1.Použití.....	16
2.2.2.Výroba	17
2.2.3.Koncentrovaná kyselina dusičná.....	22
2.3.KYSELINA SÍROVÁ.....	23
2.3.1.Použití.....	24
2.3.2.Výroba	25
2.4.KYSELINA CHLOROIODÍKOVÁ	31
2.4.1. Použití.....	32
2.4.2.Výroba	32
2.5.KYSELINA CHLORISTÁ.....	36
2.5.1.Použití.....	37
2.5.2.Výroba	38
2.6.KYSELINA FOSFOREČNÁ	39
2.6.1.Použití.....	41
2.6.2.Výroba	42
3.PRAKTICKÁ ČÁST	49
3.1.VÝROBA ANORGANICKÝCH KYSELIN V ČESKÉ REPUBLICE	50
3.2.KYSELINA DUSIČNÁ	51
3.3.KYSELINA SÍROVÁ.....	56
3.4.KYSELINA CHLOROIODÍKOVÁ	66
3.5.KYSELINA FOSFOREČNÁ TERMICKÁ	76
4.ZÁVĚR.....	78
5.POUŽITÁ LITERATURA:	81

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Prostorové zobrazení molekuly HNO_3 (vlevo) a aniontu NO_3^- (vpravo)	16
Obrázek 2	Strukturní vzorec HNO_3	16
Obrázek 3	Využití kyseliny dusičné rok 2013	17
Obrázek 4	Využití kyseliny dusičné rok 2013	17
Obrázek 5	Prostorové zobrazení molekuly H_2SO_4	17
Obrázek 6	Prostorové zobrazení molekuly H_2SO_4	24
Obrázek 7	Strukturní vzorec	24
Obrázek 8	Využití H_2SO_4 pro rok 2016	25
Obrázek 9	Prostorové zobrazení molekuly HCl	32
Obrázek 10	Strukturní vzorec HCl	32
Obrázek 11	Prostorové zobrazení molekuly HClO_4 a aniontu ClO_4^-	37
Obrázek 12	Strukturní vzorec HClO_4	37
Obrázek 13	Prostorové zobrazení molekuly H_3PO_4	40
Obrázek 14	Strukturní vzorec H_3PO_4	41
Obrázek 15	Rozsah stability síranu vápenatého a jeho hydrátů v kyselině fosforečné	46
Obrázek 16	Výrobní podniky operující na území ČR, které vyrábí anorganické kyseliny	50
Obrázek 17	Výrobní kapacity výroben kyseliny sírové v ČR	57
Obrázek 18	Zdroje oxidu siřičitého v Evropě (EU, Švýcarsko, Norsko) a Turecku	58
Obrázek 19	Allylchlorid	70
Obrázek 20	Perchlorethylen	70
Obrázek 21	Epichlorhydrin	72

SEZNAM SCHÉMÁT

Schéma 1 Protolytická rovnováha.....	13
Schéma 2 Ostwaldův proces	51
Schéma 3 Blokové schéma výroby zředěné kyseliny dusičné	52
Schéma 4 Výroba zředěné kyseliny dusičné - monotlaká technologie	53
Schéma 5 Kontaktní proces - výroba kyseliny sírové	56
Schéma 6 Blokové schéma výroby kyseliny sírové	60
Schéma 7 Výroba kyseliny sírové s vloženou meziabsorpcí	64
Schéma 8 Výroba kyseliny sírová a olea (Technologie založená na spalování síry).....	65
Schéma 9 Příklad výroby kyseliny chlorovodíkové – Přímé slučování vodíku a chloru (Proces veden ze shora dolů).....	69
Schéma 10 Výroba VCM.....	73
Schéma 11 Blokové schéma výroby kyseliny chlorovodíkové spalováním chlorovaných uhlovodíků.....	75
Schéma 12 Výroba kyseliny chlorovodíkové spalováním chlorovaných uhlovodíků	75
Schéma 13 Výroba termické kyseliny fosforečné.....	77
Schéma 14 Výroba termické kyseliny fosforečné	77

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Podniky v ČR vyrábějící zředěnou kyselinu dusičnou.....	54
Tabulka 2 Podniky v ČR vyrábějící koncentrovanou kyselinu dusičnou	54
Tabulka 3 Podniky v ČR vyrábějící kyselinu sírovou.....	59
Tabulka 4 Podniky v ČR vyrábějící zředěnou kyselinu chlorovodíkovou.....	66
Tabulka 5 Podniky v ČR vyrábějící termickou kyseliny fosforečnou	76

SEZNAM ZKRATEK

CKW	Chlorované uhlovodíky (přeloženo z němčiny <i>Chloriert Kohlenwasserstoff</i>)
DAP	Hydrogenfosforečnan amonný
DH/HH	Kombinovaný výrobní proces Dihydrát/Hemihydrát
EDC	Ethylendichlorid (1,2-dichlorethan)
HH/DH	Kombinovaný výrobní proces Hemihydrát/Dihydrát
K _A	Konstanta acidity
MAP	Dihydrogenfosforečnan amonný
M-H	Medium pressure – Hard pressure
PCE	Perchlorethylen (tetrachlorethen)
PVC	Polyvinylchlorid
TDI	Toluen diisokyanát
TVA	Tennessee Valley Authority
VCM	Vinylchlorid (chlorethen)

1. ÚVOD

Kyselina dusičná, sírová, chlorovodíková, chloristá a fosforečná patří mezi důležité průmyslové chemikálie, které jsou pro svoje vlastnosti, které mohou být redoxní, žíravé, dehydratační, srážecí aj., využívány ve všech průmyslových odvětvích. Jedná se nejen o prekurzory mnoha jiných chemických látek, ale také o důležitá činidla, vytvářející prostředí pro chemické reakce (ionizace a nastavení pH).

Z didaktického hlediska se jedná o základní anorganické chemikálie, které svými vlastnostmi reprezentují základní poznatky obecné chemie a slouží jako modelové chemikálie, na kterých se dokládá řada chemických fenoménů. V průmyslovém měřítku má největší význam H_2SO_4 , H_3PO_4 a HNO_3 . Důvodem je, že se jedná o důležité agrochemikálie, využívané pro výrobu průmyslových hnojiv. Jejich odhadovaná vyrobená množství se pohybují v desítkách milionů tun ročně (nejméně pro kyselinu dusičnou okolo 50 mil. tun/rok, nejvíce pro kyselinu sírovou, kde se jedná až 250 mil/rok) [1],[2], a přispívají tak výraznou měrou k hrubému národnímu produktu. Zvládnutí technologie jejich výroby je do značné míry ukazatelem průmyslové vyspělosti daného státu.

Tato bakalářská práce si klade za cíl vypracovat rešerši o výroбах základních anorganických kyselin (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HClO_4 a H_3PO_4), dále kontaktovat české výrobce těchto důležitých průmyslových kyselin a získat informace o užitých technologiích, surovinách a vyrobených množstvích. Získané informace by měly na závěr vytvořit souvislý obraz této problematiky, a poskytnout tak čtenáři ucelený dokument, který odpoví na otázky, kdo danou kyselinu vyrábí, jakým způsobem a v jakém množství. Důležitým výstupem by měla být vytvořená technologická schémata, která graficky znázorní celý výrobní proces.

Teoretická část práce se nejdříve zabývá teoriemi kyselin a zásad, které mají čtenáři pomoci propojit popisované látky jako celek a do problematiky jej uvést. Následující pasáže jsou věnovány jednotlivým kyselinám, s popisem jejich základních vlastností, využití a následně možných výrobních postupů.

Praktická část se přímo zabývá českým prostředím. Zde jsou zpracovány údaje získané od společností operujících na území České republiky, které se zabývají výrobou H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , a H_3PO_4 (výrobou HClO_4 se v ČR žádný výrobní podnik nezabývá). Získané informace jsou přetřansformovány do podoby tabulek, grafů a schémat. Pro lepší pochopení tématu byla též vytvořena prezentace, kde jsou vytvořená schémata převedena do pohyblivé

formy. Celý výrobní proces je zde rozfázován a znázorněn tak, aby si čtenář mohl výrobní proces lépe představit.

Cíle této bakalářské práce:

1. Z dostupných literárních pramenů vypracovat rešerši týkající se průmyslových výrob základních anorganických kyselin (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 a HClO_4).
2. Vyhledat, které české chemické závody uvedené látky vyrábějí, z jakých surovin, jakými postupy a v jakých množstvích.
3. Vytvořit technologická schémata pro dané výroby a jejich srozumitelný popis.
4. Výsledky zpracovat formou bakalářské práce.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. ANORGANICKÉ KYSELINY

Kyseliny jsou definovány na základě několika teorií. Dle Arrheniovy teorie se jedná o látky, které ve vodných roztocích disociují za vzniku kationtů H^+ , zatímco zásady za vzniku aniontů OH^- . Tento děj lze znázornit rovnicí (2.1), kde HA je označení pro obecnou kyselinu.[3]



Bröndsted-Lowryho teorie definuje kyseliny na základě jejich účasti v acidobazických (též protolytických) reakcích, při kterých dochází k výměně vodíkových protonů. Dle této teorie je tedy kyselina donorem kationtů H^+ , zatímco zásada je jejich akceptorem. Na rozdíl od Arrheniovy teorie, která se vztahuje pouze na vodné roztoky, je zde kyselost popisována jako vlastnost, která se projeví vždy, když je v soustavě přítomna látka schopná uvolněný proton vázat. Kyselina ztrátou H^+ přechází na svou konjugovanou zásadu a mezi těmito dvěma stavy se ustavuje rovnováha. Takováto dvojice, lišící se o vodíkový proton, se nazývá konjugovaný pár nebo též protolytický systém. Platí, že silná kyselina je konjugována se slabou bází a naopak, přičemž síla kyseliny je úměrná snaze vodíkové protony předat. Protolytickou rovnováhu znázorňuje *Schéma 1 Protolytická rovnováha*. [3]

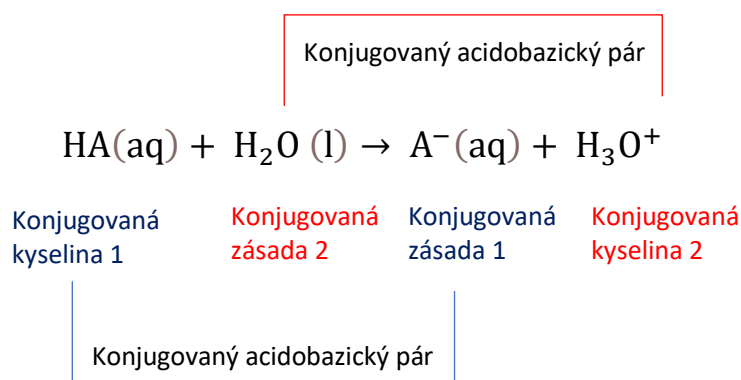


Schéma 1 Protolytická rovnováha

Lewisova teorie při klasifikaci kyselin a zásad vychází z jejich elektronové struktury. Kyselina je akceptorem volného elektronového páru, který poskytuje zásada. Jedná se tedy o látku s vakantním orbitalem, který může zaplnit sdílením elektronového páru jiného

atomu, a dosáhnout tak stabilnější elektronové konfigurace. Reakce mezi kyselinou a zásadou vede tedy ke vzniku koordinačně-kovalentní vazby. Tato teorie se stala velmi užitečnou při objasňování reakčních mechanismů. Ostatní teorie, Bröndsted-Lowryho a Arrheniova, se využívají zejména pro vysvětlení elektrochemických dějů, přičemž Arrheniovu lze použít pouze v nejjednodušších případech.[3],[4]

Kyseliny se mohou dělit na základě své síly na slabé a silné. Tato klasifikace vychází z hodnot kyselých disociačních konstant (označovaných jako K_A). Ty jsou odvozeny z rovnovážných konstant, které popisují ustálení rovnováhy při elektrolytické disociaci kyseliny ve vodě. Hodnoty K_A jsou tabelovány, a za silné kyseliny jsou považovány takové, jejichž hodnota $K_A > 10^{-3}$, pokud je tato konstanta nižší, jedná se o kyseliny slabé. Někdy je též vymežována skupina středně silných kyselin, v tomto případě se hodnota K_A pohybuje v rozmezí 10^{-2} až 10^{-4} . Dalším klasifikačním kritériem je sytnost kyselin, která je dána počtem tzv. kyselých vodíků. Jedná se o počet atomů vodíku vázaných na kyslík, které mohou být odštěpeny v podobě protonů. Anorganické kyseliny se mohou dále členit na bezkyslíkaté (z nich nejvýraznější skupinou jsou kyseliny halogenovodíkové) a kyslíkaté. Halogenovodíkové kyseliny jsou všechny jednosytné, a kromě HF, se jedná o silné kyseliny. Oxokyseliny jsou dle definice IUPAC sloučeniny, které obsahují kyslík, na který je navázán minimálně jeden vodík (kyselý vodík) a dále ještě minimálně jeden další prvek. Podmínkou je vznik konjugované zásady při odštěpení kyselého vodíku. Tyto kyseliny mohou být i vícesytné, není ale podmínkou, že každý vodíkový atom v nich obsažený musí být ionizovatelný.[3],[4]

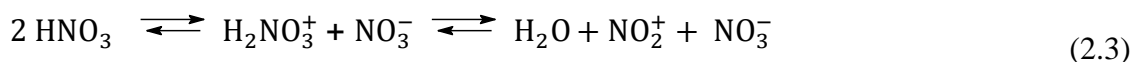
2.2.KYSELINA DUSIČNÁ

Kyselina dusičná patří mezi nejvýznamnější průmyslové chemikálie. Za normálních podmínek se jedná o nažloutlou kapalinu, jejíž zbarvení je dáno rozpuštěným NO_2 , který vzniká jako produkt fotochemického rozkladu (2.2).[5]

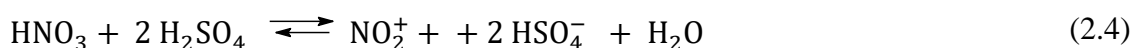


Právě tato vlastnost kyseliny dusičné, světelná nestálost, je hlavním důvodem, proč se uchovává v tmavých lahvích.[5] Čistá (bezvodá) kyselina dusičná je bezbarvá, za předpokladu skladování pod teplotou 273 K. Vyšší teplota rovněž evokuje její rozklad na NO_2 , a tedy i její žluté zbarvení.[4] Žlutá barva je výsledkem paramagnetických vlastností,

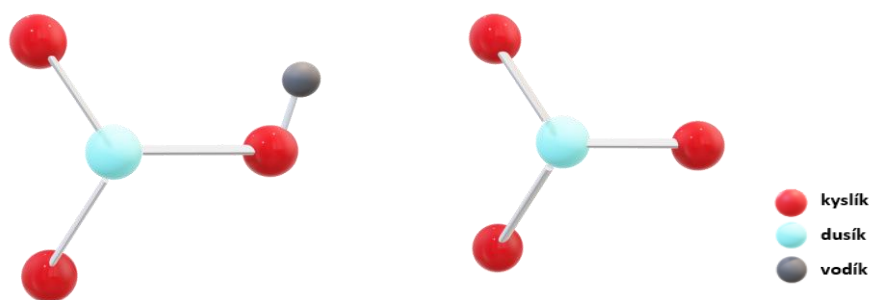
kteře jsou způsobeny přítomností nepárového elektronu v molekule oxidu dusičitého.[6] Dýmavá kyselina dusičná s intenzivnějším oranžovým zbarvením se získává zaváděním NO₂ do její bezvodé formy. V pevném skupenství se jedná o bezbarvou krystalickou látku, tvořící hydráty HNO₃·H₂O a HNO₃·3H₂O.[7] Ve vodných roztocích vystupuje jako silná kyselina, v bezvodých roztocích podléhá autoprotolýze (2.3).[4]



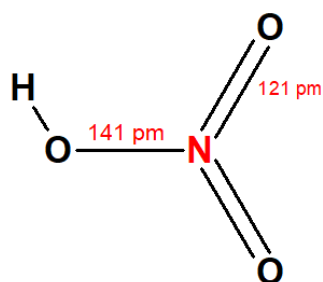
V prostředí velmi silných kyselin se chová jako zásada za vzniku nitrilového kationtu. Toho se využívá při nitračních reakcích v organické chemii (2.4).[5]



Kyselina dusičná reaguje téměř se všemi kovy, vyjma zlata a platinových kovů. Železo a chrom se v prostředí koncentrované HNO₃ pasivují. S většinou reaguje za vzniku dusičnanů, pouze cín, arsen a některé prvky d-bloku tvoří oxidy. Oxidační schopnosti kyseliny dusičné se odvíjejí od její koncentrace. Při reakci s hořčíkem, manganem nebo zinkem je uvolňován vodík. Většina kovů poskytuje NO nebo NO₂. Platí, že čím zředěnější kyselina, tím větší oxidační schopnosti, protože nedochází k pasivaci na povrchu kovu. Pokud má kov silnější redukční schopnosti než vodík, může dojít k redukci až na N₂, NH₃, NH₂OH nebo N₂O.[4] Struktura molekuly kyseliny dusičné je planární a má hybridizaci sp². Délky vazeb mezi jednotlivými atomy nejsou stejné. Důvodem je existence dvou rezonančních struktur, které molekulu jako celek stabilizují – vazby N-O nitroskupiny jsou tedy ve výsledku zkráceny přibližně o 20 pm oproti vazbě N-OH.[4] Kyselina dusičná poskytuje jednu řadu solí. Dusičnanové anionty jsou trigonálně-planární, rovněž v hybridizaci sp², kdy π vazba je delokalizována přes celý skelet molekuly. Dusičnany jsou silnými oxidačními činidly pouze v taveninách, jako vodné roztoky oxidační schopnosti ztrácejí.[5] Téměř všechny jsou termicky nestálé. Rozklad vede k dusitanům (alkalické kovy), oxidům (většina přechodných kovů), nebo volným kovům (stříbro, rtuť). Dusičnany jsou ve velké míře pro lidské tělo toxické, protože způsobují methemoglobinémii, tedy snížení obsahu O₂ v krvi.[4]



Obrázek 1 Prostorové zobrazení molekuly HNO_3 (vlevo) a aniontu NO_3^- (vpravo)

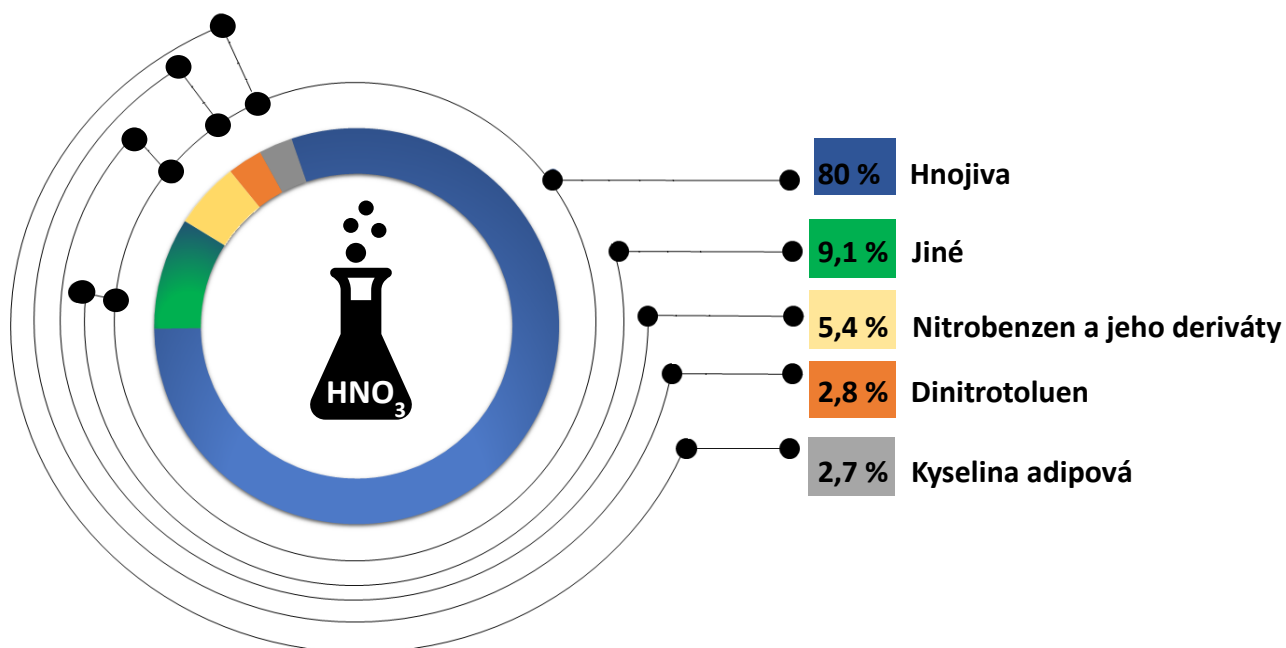


Obrázek 2 Strukturální vzorec HNO_3

2.2.1. Použití

Největší podíl průmyslově vyrobené kyseliny, a to až 80 %, se používá na výrobu hnojiv (zejména dusičnanu amonného, který vzniká neutralizací amoniakem). Z HNO_3 připravovaná kyselina adipová, či TDI (toluen diisokyanát) se dále využívají pro výrobu organických polymerů, jako jsou polyamidy či polyuretany. K dalším využitím patří například čištění kovů v metalurgii (zředěná HNO_3), výroba výbušnin (zejména TNT, nitroglycerin nebo NH_4NO_3), či výroba nitro-sloučenin, které se používají ve farmacii a pro výrobu organických barviv (zejména nitrobenzen).[2] Důležitým produktem je také dusičnan sodný, využívaný zejména jako oxidovadlo ve sklářském průmyslu.[7] Redukcí kyseliny dusičné se získávají dusitany uplatňované např. v potravinářství jako konzervační

prostředky.[4] V roce 2017 byla celosvětová produkce HNO_3 odhadována na 50 mil. tun a pro amoniak, jako hlavní výrobní složku, na 150 mil. tun.[8]



Obrázek 3 Využití kyseliny dusičné rok 2013

2.2.2. Výroba

Průmyslově se kyselina dusičná nejčastěji vyrábí jako 55–65% azeotrop, a to tzv. Ostwaldovým procesem, patentovaným již v roce 1902.[7] Tento výrobní postup lze shrnout do tří klíčových částí. Výchozím bodem je katalytická oxidace amoniaku atmosférickým kyslíkem na NO, probíhající ve spalovacím reaktoru (2.5).[9]



Druhým klíčovým bodem je oxidace vzniklého NO na NO_2 (2.6) a jeho následná dimerizace na N_2O_4 (2.7). Tyto procesy probíhají zejména v oxidačně-absorpčních věžích.[10]



Reakční proces je završen absorpcí oxidů dusíku vodným roztokem. Výsledná kyselina dusičná je zbavována rozpuštěných nitrózních plynů v denitračních (označovaných též jako bělící) kolonách. Reakce nitrózních plynů jsou vyjádřeny rovnicemi (2.8),(2.9).[10]



Oxidace amoniaku

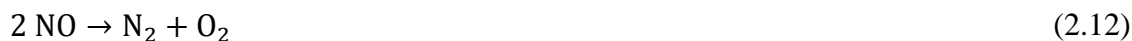
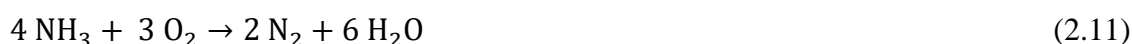
Výrobní proces začíná přípravou reakčních plynů. Amoniak je nejprve ve výparnicích převeden z kapalné formy na plynnou, následně je přehříván a čištěn. Vzduch je stlačen, přehříván a dvakrát až třikrát filtrován, čímž se předchází poškození katalyzátoru. Následně se dělí do dvou proudů, kdy jeden slouží k reakci s amoniakem a druhý se odvádí do denitračních kolon. Amoniak a vzduch se mísí ve směšovači, kde se jejich vzájemný poměr upravuje na požadovanou hodnotu. Odtud se ženu do reaktoru.[11],[12] Oxidace amoniaku se v průmyslu provádí v nadbytku vzduchu při teplotách od 800–950 °C za přítomnosti platiny jako katalyzátoru. Reakční směs obsahuje 9,5–13 obj. % amoniaku. Zmíněných 13 % je hraniční hodnota, která je těsně pod mezí výbušnosti. Tento aspekt velmi výrazně snižuje dosažitelnou koncentraci výsledných plynů. Přesný poměr vzduchu a amoniaku se odvíjí zejména od užitého tlaku. Při vyšších tlacích je koncentrace nižší (11 obj. %), protože stoupá i výbušnost reakční směsi.[10] Výtěžky vzniklého NO jsou funkcí teploty, tlaku a rychlosti proudění.[13]

Reaktor, též kontaktní těleso, má tvar kužele, vrchní část je zakončena trubkou, dolní část přechází v parní kotel, který slouží k zužitkování tepla uvolněného reakcí. Uvnitř reaktoru se nachází platinová síta v obvyklém počtu 2–5.[7] Jejich počet se odvíjí od velikosti provozního tlaku. Platí zde přímá úměra mezi rostoucím tlakem a počtem platinových sít, přičemž při nejvyšších tlacích může reaktor obsahovat až 50 sít.[13] Plyn proudí v reaktoru od shora dolů, prochází platinovým sítem, které může mít v průměru až 4 m, odtud pokračuje do parního kotle. Tato reakce patří, díky velmi krátkému trvání a vysoké selektivitě, k jednomu z neefektivnějších katalytických procesů. Stupeň konverze se pohybuje v rozmezí 94–98 %.[13]

Při kontaktu amoniaku a platiny dochází k jejím ztrátám, a to mechanickým otěrem, nebo odpařením inertního PtO₂. Ztráty katalyzátoru vzrůstají s navyšovaným tlakem, dají se ale z velké části eliminovat jejím zachycováním na kusovém mramoru nebo palladiovo-zlatých

sítích. Vlastnosti platiny bývají často vylepšovány přidavkem rhodia (5 %) nebo směsí rhodia a palladia (10 %). Díky těmto příměsím se platina stává odolnější, a dochází tak k menším ztrátám. Ty se pohybují v rozmezí 0,03–0,4 g na 1 tunu vyrobené čisté kyseliny dusičné.[14]

V reaktoru dochází k řadě vedlejších chemických reakcí (2.10)–(2.13), kterým se dá z části předejít nižším reakčním tlakem a vhodnou teplotou. Oxidací amoniaku vznikají hned tři produkty, NO, N₂O a dusík. Za nižších teplot převažuje reakce vedoucí k N₂O, vyšší reakční teploty podporují tvorbu žádaného NO, nicméně teploty nad 950 °C vedou k rozkladu na dusík a kyslík. Z tohoto důvodu je důležité, aby NO v prostředí reaktoru pobýval, co nejkratší dobu. Pokud by ale proudění reakční směsi bylo příliš rychlé, nezreagovaný amoniak by v dalším kroku reagoval s NO a rozkládal by jej na dusík a vodu.[10]



Oxidace na NO₂ a absorpce oxidů dusíku

Po katalytické oxidaci amoniaku jsou plyny vedeny do parního kotle, který může být součástí katalytického reaktoru. Odtud reaktanty putují přes systém chladičů za vyloučení kyselého kondenzátu, tzv. primární kyseliny dusičné, až do oxidačně-absorpční věže. Zde je zoxidováno klíčové množství oxidu dusnatého a zároveň zde probíhá absorpce nitrózních plynů technologickou vodou za vzniku cílového produktu, kyseliny dusičné.[10]

Když reakční plyny dorazí do parního kotle, mají teplotu okolo 900 °C, zde jsou následně ochlazeny na teplotu nižší než 250 °C, následkem čehož vzniká velké množství páry. Její energie je dále využívána, a to např. pro pohon turbokompresorů na stlačování vzduchu, či pro jiné technologické potřeby závodu. Směs plynů je před vstupem do oxidačně-absorpčních věží dále ochlazována systémem chladičů, a to až na teplotu 20–30 °C. Jakmile se reakční plyny ochladí, dochází k samovolné oxidaci na NO₂ a jeho následné dimerizaci. Reakcí s vodou, (která vzniká jako vedlejší produkt při oxidaci amoniaku) již zde vzniká

část kyseliny dusičné označované jako tzv. kyselý kondenzát, který je použit na absorpci jako část technologické vody.[13] Roztok má koncentraci přibližně 43 hmot. %.[2]

Oxidačně-absorpční věže jsou konstruované z chrom-niklové oceli a jejich výplň tvoří Raschigovy kroužky, nebo zvonková patra. Oxidy dusíku společně se sekundárním vzduchem vstupují do dolní části věže, postupně jí prostupují, zatímco jsou od vrchu zkrápěny technologickou vodou, se kterou na jednotlivých patrech reagují za vzniku HNO_3 . [13] Tyto reakce mají disproportionační charakter, kdy se část dusíkatých reaktantů oxiduje za vzniku HNO_3 a část redukuje za vzniku HNO_2 nebo NO . Rozkladem kyseliny dusité opět vzniká také NO (2.14), který je mezi jednotlivými patry reakční kolony znovu oxidován na NO_2 . [7] Takto vzniklé redukované formy dusíku jsou tedy znovu oxidovány v prostorech mezi jednotlivými patry. Všechny reakce probíhající ve věži (vyjma štěpení HNO_2) jsou exotermické, nízká reakční teplota je udržována za pomoci chladicích hadů. [10] Získaná kyselina je znečištěna rozpuštěnými oxidy dusíku, proto je v denitračních kolonách profukována sekundárním vzduchem a až potom vedena do zásobníků. Tento proces je též nazýván bělení. [11]



Výtěžnost celé absorpce nitróznych plynů je tedy výsledkem několika proměnných faktorů. Těmi jsou tlak, který je v přímé úměře, teplota, která by naopak měla být co nejnižší, dále kontaktní čas, množství reakční vody a intenzita proudění reakčních plynů. Pokud by se NO_2 a N_2O_4 nechaly zkrápět pouze kyselým kondenzátem a nebyla by přidávána žádná voda, výsledná koncentrace HNO_3 by teoreticky na základě stechiometrických koeficientů reakční rovnice, mohla dosáhnout hodnot až 77,8 %. S rostoucí koncentrací kyseliny, ale narůstá také množství emisí oxidů dusíku. [13]

Neabsorbované plyny vystupují z horní části oxidačně-absorpčních věže. Jejich teplota se pohybuje v rozmezí od 20 do 30 °C, a jsou proto ohřívány za pomoci přebytečné energie, generované při oxidaci NO na NO_2 . Zvýšení teploty je nutné, pro následné čištění, které se provádí za pomoci amoniaku, odebíraného z reakční směsi se vzduchem před vstupem do reaktoru. Reakce probíhá za teplot okolo 300 °C (v případě katalýzy V_2O_5) dle rovnic (2.15) (2.16). [10], [2]





Koncový plyn se na závěr nechá expandovat přes expanzní turbínu a získaná energie je nejčastěji využita pro pohon turbokompresoru na stlačování vzduchu.[2]

Druhy výrobních procesů

Klíčový parametr výroby, který rozlišuje jednotlivé technologie výroby kyseliny dusičné, je tlak. Komprese spalovacího vzduchu je energeticky velmi náročná a její řešení patří ke specifickému know-how každého výrobního podniku. U většiny moderních jednotek je na kompresi vzduchu využívána energie koncového plynu (získaná přes expanzní turbínu) a energie získaná z páry z parního kotle (umístěném za reaktorem pro oxidaci amoniaku). Samotný turbokompresor je potom umístěn na jedné hřídeli společně s expanzní turbínou a parní turbínou.[2]

V základním měřítku se rozlišují dva typy, a to monotlaké a dvoutlaké výrobní technologie. Monotlaké technologie využívají stejný tlak (okolo 0,1 MPa) po celou dobu výrobního procesu. Tento typ je upřednostňován zejména mezi menšími podniky. Dvoutlaké technologie kombinují různé výrobní tlaky na základě poznatku, že první fáze procesu (oxidace amoniaku) je podporována nižšími tlaky, které zlepšují výtěžnost a zamezují ztráty platinového katalyzátoru, naopak druhá fáze (absorpce) je podpořena vyššími tlaky, které zvyšují parciální tlaky plynných reaktantů.[9] Změna výrobního tlaku je z hlediska celkové účinnosti výhodnější, ale vyžaduje přítomnost dvou kompresorů, jejichž pořizovací a provozní náklady jsou velmi vysoké, a vyplatí se tak pouze při velkých výrobních kapacitách.[13] Užší klasifikace jednotlivých operací se řídí dle hodnot použitých tlaků. Rozeznávají se tzv. nízkotlaké provozovny (v *angl. označení L jako low pressure*), středotlaké provozovny (v *angl. označení M jako medium pressure*) a vysokotlaké (v *angl. označení H jako high pressure*) a používána jsou následující tlaková rozmezí pro L- je to 100–200 kPa, pro M- 300–600 kPa a pro H- 800–1200 kPa, ojediněle až 1,5 MPa.[13],[14]

Dnešní dvoutlaké technologie operují nejčastěji v kombinaci M-H, tedy střední hodnoty tlaků při oxidaci amoniaku a vysoké hodnoty v rámci absorpce. Nízkotlaké provozovny se dnes již nesmějí stavět. Důvodem je ochrana životního prostředí, kdy s rostoucím tlakem, klesají emise nitrozních plynů. Vyšší provozní tlak také umožňuje snížit velikost továrny a s tím spojené investiční náklady na její výstavbu. Na druhou stranu s vyšším tlakem roste mimo jiné i spotřeba katalyzátoru, spotřeba energie (důvodem je komprese plynů) a dochází také k menším výtěžkům NO.[9],[13]

2.2.3. Koncentrovaná kyselina dusičná

Koncentrovaná kyselina dusičná je klíčovou složkou zejména v organických syntézách, kde je využívána jako nitrační činidlo (používána je koncentrace od 98 hmot. %.) Protože azeotropní směs s vodou vzniká již při koncentraci 68,4 hmot. %, nelze tuto kyselinu připravit běžnou destilací, ale je třeba speciálních postupů. Ty se dělí do dvou velkých skupin, a to na postupy přímé a nepřímé.[10]

Přímé postupy

Jedním z přímých postupů je destilace nadazeotropní kyseliny dusičné. Oxid dusnatý, který vzniká katalytickou oxidací amoniaku, je dále oxidován na NO₂ a stlačován za tvorby dimerní formy N₂O₄. V dalším kroku je tento dimer ochlazován a absorbován v 69% kyselině za vzniku nadazeotropické kyseliny s hmot. obsahem HNO₃ okolo 80 %. Výrobní proces pokračuje odstraněním volných oxidů dusíku v denitrifikační koloně. Nadazeotropická kyselina pokračuje dále do rektifikační kolony, kde je předestilována za vzniku koncentrované 99% HNO₃. Výsledný produkt odchází v destilátu (má nižší teplotu varu), zatímco azeotropická kyselina tvořící destilační zbytek je recyklována.

Jiný výrobní proces zahrnuje autoklávovanou reakci kapalného dimeru oxidu dusičitého s kyselinou a kyslíkem. I tento výrobní postup začíná katalytickou oxidací amoniaku. Vzniklé nitrózní plyny jsou hnány do dvou kolon, kde jsou zkrápěny nejprve 60% a potom 98% kyselinou dusičnou. NO₂, který vzniká při reakci, je ochlazen až na teplotu -10 °C a je absorbován ve vysoce koncentrované kyselině za tvorby roztoku, který obsahuje přibližně 30 hmot. % N₂O₄ v HNO₃. Dimer je v denitrifikační koloně oddělen, zkapalněn a veden do autoklávu s 60% HNO₃ a kyslíkem (2.17). Zde za teploty 75 °C a tlaku 0,5 MPa vzniká koncentrovaná kyselina. Takto vyrobená kyselina obsahuje stále velké množství N₂O₄ (okolo 20 %), je proto vedena zpět do denitrační kolony. Odtud je do zásobníku odváděn výsledná kyselina o koncentraci 98 hmot. %.[9],[10]



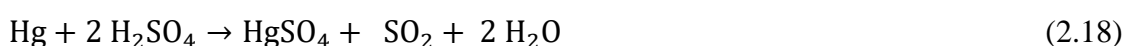
Nepřímé postupy:

Koncentrovanou kyselinu dusičnou lze také vyrobit destilací podazeotropické HNO₃ za využití sušidel. Nejčastěji je používána koncentrovaná H₂SO₄ či roztok Mg(NO₃)₂. Destilace probíhá v koncentrační koloně, kdy v obou případech z hlavy kolony odchází koncentrovaná

kyselina dusičná, a z paty kolony jsou odebírány zředěné roztoky sušidel, které lze opět znovu zakonzentrovat za použití velmi nízkého tlaku.[13]

2.3.KYSELINA SÍROVÁ

Kyselina sírová je jedním z klíčových výrobních produktů chemického průmyslu. V bezvodém stavu se jedná o bezbarvou, olejovitou kapalinu (při teplotě 298 K je viskozita H_2SO_4 asi 27krát větší než u vody), která je neomezeně mísitelná s vodou za uvolňování velkého množství tepla.[4] V pevné fázi vytváří molekuly H_2SO_4 trojrozměrnou síť, která je pospojována vodíkovými můstky. Kyselina sírová podléhá vnitřní ionizaci (autoprotolýze), která je v bezvodé H_2SO_4 asi 10^{10} krát větší než vodě a způsobuje vysokou relativní permitivitu a elektrickou vodivost.[4] Jedná se o velmi silnou kyselinu, většina ostatních elektrolytů se v jejím roztoku chová jako báze.[15] Schopnost zachovat si kyselé vlastnosti v prostředí H_2SO_4 neztrácí např. HClO_4 , ale i zde bude silně potlačena disociace a projeví se pouze jako slabá kyselina. Často slouží jako kyselé nevodné rozpouštědlo, mimo jiné díky velkému teplotnímu intervalu, kdy zůstává v kapalném formě. Kyselina sírová je pro svoje dehydratační účinky hojně využívána jako vysoušedlo. Dehydratace organických látek může vést až k jejich zuhelnatění. Konzentrována, a to zejména za horka, má silné oxidační účinky.[5]

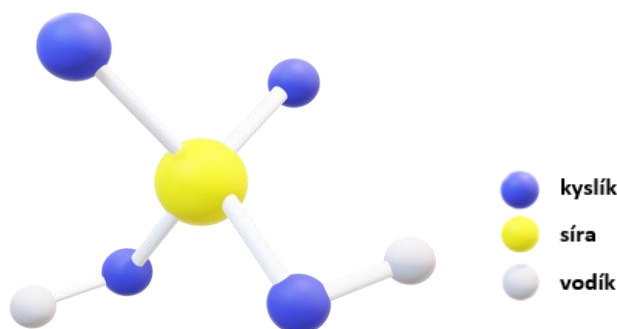


Zředěný vodný roztok reaguje neutralizačními reakcemi se zásadami a s elektropozitivními kovy za vzniku síranů a vodíku.[5]

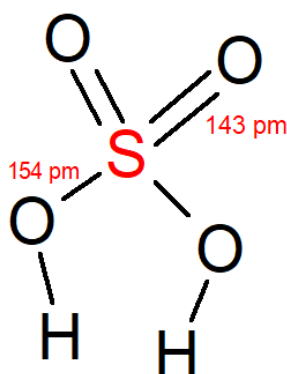


Od kyseliny sírové, jakožto dvojsytné kyseliny, je možno odvodit dvě řady solí. Hydrogensíraný jsou většinou dobře rozpustné, termicky nestálé (rozklad na disíraný), a v jejich molekulách nejsou rovnocenné vazby mezi centrálním atomem a atomy kyslíku (liší se délkou vazby, kdy S-OH 156 pm, S-O 147 pm).[4] Síraný mají díky delokalizaci náboje všechny vazby S-O rovnocenné a jejich anionty mají přísně tetraedrické uspořádání. Pověštinou jsou dobře rozpustné, výjimkou jsou síraný kovů alkalických zemin, dále PbSO_4

či Ag_2SO_4 . Připravit je lze různými způsoby jako například neutralizací, podvojným rozkladem či přímo reakcí H_2SO_4 s příslušným kovem.[5]



Obrázek 6 Prostorové zobrazení molekuly H_2SO_4



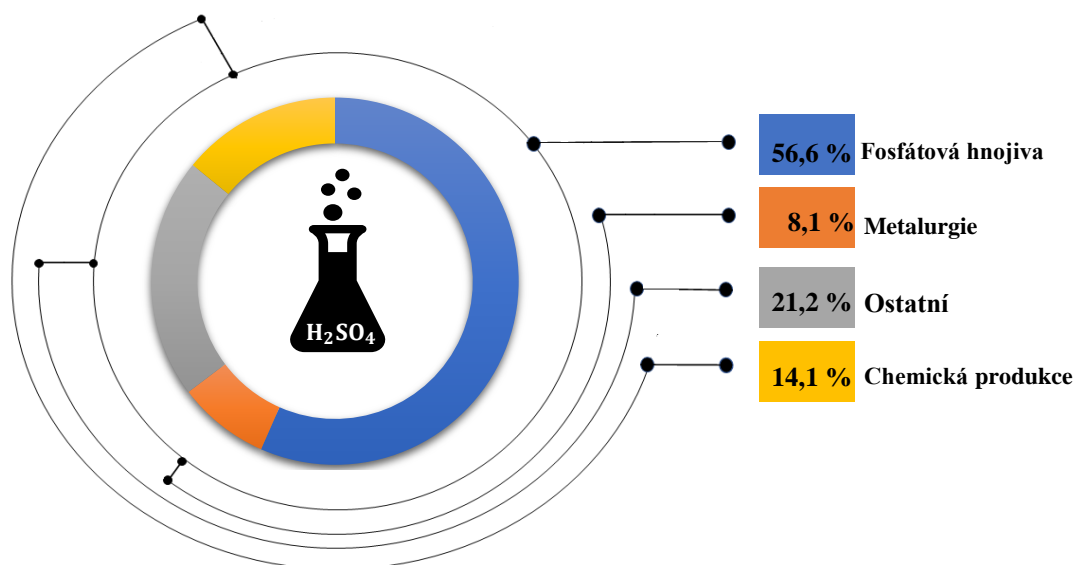
Obrázek 7 Strukturální vzorec H_2SO_4

2.3.1. Použití

Kyselina sírová je jednou z nejdůležitějších a nejvíce vyráběných anorganických chemikálií. V roce 2015 bylo vyrobeno více než 244 milionů tun a pro rok 2021 je celosvětová produkce odhadována na 278 milionů tun vyrobené H_2SO_4 za rok.[1]

Je součástí mnoha výrobních procesů, ať už jako surovina, rozpouštědlo či dehydratační, nebo absorpční činidlo. Využívá se pro výrobu buničiny, papíru a plastů nebo titanové běloby. Rovněž představuje jednu ze složek nitrační směsi pro přípravu organických nitroderivátů. Používá se při rafinaci ropy, v metalurgii pro moření kovů, či výrobě syntetického kaučuku. Největší podíl kyseliny sírové se využívá pro výrobu fosfátových hnojiv. I když je H_2SO_4 součástí mnoha výrobních procesů, zřídka kdy je obsažená

v koncovém produktu. Většinou končí jako odpad a je zapotřebí její likvidace nebo recyklace.[9]



Obrázek 8 Využití H₂SO₄ pro rok 2016 [1]

2.3.2. Výroba

Veškerá kyselina sírová se vyrábí tzv. kontaktním procesem, který lze rozdělit do čtyř základních kroků, kterými jsou: výroba SO₂; oxidace SO₂ na SO₃; absorpce SO₃ roztokem koncentrované kyseliny a ředění na požadovanou koncentraci.[7],[14]

Nejdříve je, např. přímým slučováním vyroben SO₂. (2.20)



Následuje konverze SO₂, která se uskutečňuje v etážovém reaktoru. (2.21)



Nakonec je SO₃, jako produkt katalytické oxidace, absorbován v kyselině sírové o koncentraci nejméně 98 %, kde reaguje s přítomnou vodou za vzniku koncentrovanější kyseliny. Na absorpci může být použito rovněž oleum (kyselina sírová s přebytkem SO₃), v tomto případě potom roste množství rozpuštěného SO₃. Požadovaná koncentrace je získána ředěním.[13]



Příprava SO₂.

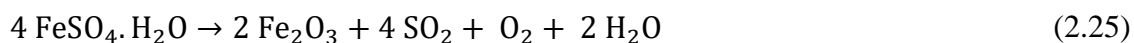
Oxid siřičitý lze získat řadou způsobů a z různých zdrojů. Mezi nejdůležitější patří spalování síry, pražení pyritu, výroby kovů obsažených v sulfidických rudách, termické štěpení síranů (které vznikají jako vedlejší produkty v rámci jiných výrobních procesů), regenerace odpadní kyseliny sírové či spalování sulfanu. Využit se také dají některé koncové plyny v rámci výroby sulfonovaných organických chemikálií. Původu SO₂ také odpovídá typ užitých technologií.[11]

Průmyslově nejvýznamnější metodou je spalování síry, která je získávána zejména z petrochemického průmyslu, kde vzniká tzv. Clausovým procesem při odsiřování ropných frakcích a zemního plynu. Do zpracovatelských podniků je síra převážena v tekutém stavu a před samotným spalováním je čištěna filtrací. Síra se nemusí sušit, protože její teplota tání se pohybuje nad teplotou varu vody. Spalovací vzduch, nasávaný z atmosféry, je nutné zbavit vzdušné vlhkosti. K tomu se využívá koncentrovaná kyselina sírová (93–98 hmot. %), kterou je vzduch zkrápen v sušících věžích. Tato kyselina v rámci zařízení cirkuluje a pohlčená voda slouží jako procesní voda pro tvorbu kyseliny.[19] Síra se při teplotě 140–150 °C nastříkuje do pece, kde je za uvolnění velkého množství tepla, převedena na oxid siřičitý. Teplota spalování se pohybuje v rozmezí od 900 do 1500 °C.[11] Uvolněné reakční teplo se využívá pro výrobu technologické páry. Spalování se provádí až s dvojnásobným přebytkem vzduchu, než uvádí vypočtená teoretická spotřeba. Výsledkem je velké množství horkých reakčních plynů, z čehož SO₂ činí asi 10 %, kyslík 11 % a zbytek připadá na dusík.[7] Čištění produktů v tomto případě není nutné.[13]

Mnoho sulfidů při pražení uvolňuje SO₂. V průmyslu se dnes SO₂ získává zejména při zpracování olova, cínu a mědi. Do sulfidické rudy je vháněn vzduch za vzniku surového kovu. Při tomto procesu dochází k oxidaci veškeré přítomné síry na SO₂, který je dále čištěn.[11] V minulosti mělo velký význam jako zdroj SO₂ zejména pražení pyritu (FeS₂) (2.23). Dnes se od tohoto postupu upouští ve prospěch spalování síry. Důvodem jsou zejména vysoké provozní náklady, kdy výroba spalováním síry je asi o polovinu levnější a je šetrnější k životnímu prostředí, protože nevznikají žádné odpadní produkty.[13] Nicméně SO₂ získaný zpracováním neželezných rud představuje stále významný podíl zpracovávaného oxidu, v roce 2005 to pro státy EU, Norska a Švýcarska bylo 39 % z celkového množství vyrobené oxidu siřičitého.[11]



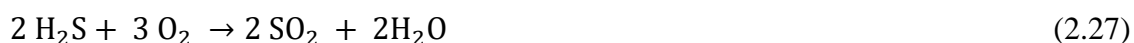
Možným zdrojem SO_2 je též termické štěpení síranů. Nejčastěji využívaným je FeSO_4 , který je tímto způsobem recyklován jako odpadní produkt při výrobě titanové běloby nebo moření kovů. Síran železnatý je přítomen ve formě heptahydrátu. Prvním krokem ve výrobním procesu je jeho převedení na monohydrát síranu železnatého (2.24). Dehydratace je prováděna ve fluidní peci při teplotě kolem $200 \text{ }^\circ\text{C}$. [7] Energie pro štěpení může být získána při spalování síry, topného oleje nebo zemního plynu. [13] Následné termické štěpení (2.25) je možno provádět ve fluidní, etážové i rotační peci. Výsledný SO_2 je nutno přechistit, Fe_2O_3 jako další produkt štěpení je dále využít v metalurgickém průmyslu [7] nebo jako červený pigment.



Oxid siřičitý lze také získat využitím odpadní kyseliny sírové. Jejím zdrojem může být například petrochemický či metalurgický průmysl, nebo podniky vyrábějící organické chemikálie. Recyklace kyseliny je dobrou alternativou pro životní prostředí, je ale podmíněna koncentrací odpadní H_2SO_4 vyšší než 60 %. Zakoncentrování zředěnější kyseliny je spojeno s vysokými náklady, a stává se tak ekonomicky nevýhodným. Kyselina je štěpena při teplotách přesahující $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy je rozprašována do proudu kouřových plynů s teplotou asi $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ (2.26). [7] Jiný způsob je reduktivní rozklad, který je prováděn nastříkáním odpadní kyseliny a jiných zbytků do rotační pece. Jako redukční činidlo je zde používán koks a reakce je prováděna při teplotách od $400\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. [11]



Mezi další možné zdroje SO_2 dále patří spalování sulfanu (2.27), který odpadá z koksovacích pecí, z výroby syntézního plynu, nebo z koncových plynů Clausova procesu. Takto získaný plyn, ale obsahuje také vodní páru, proto musí být sušen nebo použit v rámci tzv. mokrého výrobního procesu. [11]



Oxidace na SO₃

V další fázi výrobního procesu je získaný SO₂ veden do etážového reaktoru, kde probíhá oxidace na SO₃. Plyn musí být ochlazen na vstupní teplotu reaktoru, horké reakční plyny proto bývají před vstupem ochlazeny v parním kotli, kde se jejich teplo využívá pro ohřev technologické páry.[11]

Etážový reaktor je nádoba rozdělená na jednotlivá patra (etáže), na kterých je umístěn katalyzátor. Plyn před vstupem na jednotlivé etáže vstupuje do výměníků tepla, kde dojde k jeho ochlazení, díky čemuž má plyn při vstupu na každou etáž požadovanou teplotu pro správný průběh katalyzované reakce. Obvyklý počet etáží je 4–5 a existují dva způsoby, jak lze oxidaci provádět. Jeden způsob je tzv. jednostupňová oxidace, kdy siřičitý plyn postupně prochází zpravidla přes 3 etáže kontaktního reaktoru. Mezi jednotlivými etážemi je plyn ochlazen, aby bylo možno dosáhnout vyšší konverze SO₂ na SO₃. Výstupní plyn následně vstupuje do absorpční věže, kde je absorbován v kyselině sírové. Druhý způsob je s tzv. vloženou absorpcí. V tomto případě je oxidační proces rozdělen na dvě fáze, kdy siřičitý plyn po průchodu druhou nebo třetí etáží kontaktního reaktoru veden do absorpční věže (tzv. vložené). Zde je z plynu odstraněn SO₃. Zbýlý siřičitý plyn je veden zpět do reaktoru, kde se následně zoxiduje zbývající SO₂. Plyn je následně veden na absorpci do tzv. koncové absorpční věže. Způsob, kdy je SO₃ absorbován ve vložené absorpční věži po průchodu třetí etáží má označení 3+1, pokud již po průchodu druhou etáží je označován jako 2+2. [16]

Při vstupu do etážového reaktoru činí obsah SO₂ v celkovém objemu vzduchu reakčních plynů asi 10 obj. %. Plyn do reaktoru vstupuje při teplotě 400–420 °C a střetává se zde s katalyzátorem. Rovnováhy je dosaženo při konverzi přibližně 60 %, kdy jsou plyny zahřáty uvolněným reakčním teplem na teplotu 600–620 °C. Odtud putují do výměníku, kde jsou ochlazeny na vstupní teplotu druhé etáže. Na první etáži dochází k největšímu nárůstu teploty (zreaguje zde největší část SO₂), z tohoto důvodu je zde umístěný katalyzátor nejvíce opotřebováván. Plyn dále pokračuje reaktorem, v případě staršího výrobního způsobu (bez vložené absorpce), až na třetí nebo čtvrtou etáž, za dosažení celkové konverze 98 %. U druhého způsobu je plyn opouštějící třetí etáž chlazen ve dvou mezilehlých výměnících na teplotu 200–220 °C, při které vstupuje do absorberu. Zde je zkrápěn koncentrovanou kyselinou a obsah SO₃ je snížen až na 0,6–1 obj. %. Zbývající reakční plyny mají příliš nízkou teplotu pro přímý návrat do reaktoru, proto opět vstupují do mezilehlých výměníků, kde jsou nepřímo, horkými reakčními plyny z první, druhé nebo třetí etáže zahřáty na vstupní

teplotu čtvrté etáže. Celková konverze při užití dvojitého kontaktování činí až 99,7 % (vztaženo na oxid siřičitý).[13],[16]

Oxidace SO_2 na SO_3 je vratná exotermická reakce. Posunutí reakční rovnováhy směrem k produktu je podporováno nízkou teplotou, vysokou koncentrací reakční látek (vysokými parciálními tlaky kyslíku a SO_2), vyšším reakčním tlakem a odváděním produktu (snížením koncentrace SO_3 , čemuž výrazně napomáhá vložená absorpce). Úskalím celého procesu je kinetická stránka reakce, protože za normálních podmínek tento proces probíhá velmi pomalu, nebo k němu nedochází téměř vůbec. Dosažení praktické rychlosti vyžaduje velmi vysoké teploty, které ale naopak inhibují reakci vedoucí k požadovanému SO_3 . Rozpor mezi kinetickým a termodynamickým hlediskem je v praxi řešen užitím katalyzátoru, kterým je V_2O_5 . To, za jakých teplot nakonec ke spalování dochází, určují tzv. pracovní podmínky katalyzátoru.[16] U V_2O_5 se spodní mez pracovní teploty pohybuje okolo 420 až 440 °C.[13] Ke ztrátě aktivity dochází kolem 600–650 °C.[10] . Oxidace na katalyzátoru je homogenní reakce, která probíhá v kapalně tavenině aktivních složek na vnitřním i vnějším povrchu inertního nosiče. Mechanismus katalýzy probíhá formou průběžných kroků, kdy V_2O_5 zahříváním uvolňuje kyslík a přechází na nižší formy oxidu. S uvolněným kyslíkem reaguje molekula SO_2 na SO_3 . Průběh oxidace popisují rovnice (2.27) a (2.28).[10],[17]



V minulosti byla používána také platina, v tomto případě se jedná o tzv. heterogenní katalýzu. Z důvodu vyšší tepelné stability a nižší zápalné teploty se dnes používají výhradně oxidy vanadu.[17]

Katalyzátor může mít tvar kuliček, válečků, žebrovaných válečků nebo prstencovitých hvězdiček. Jeho distribuce mezi jednotlivými etážemi je různá. Obecně platí, že jeho množství stoupá přibližně geometrickou řadou. Aktivní složkou je již zmiňovaný V_2O_5 , jehož obsah se pohybuje od 4 do 9 hmot. %, vždy jsou ale přítomny také nižší oxidu vanadu (zejména VO_2). Nosičem je křemelina, která rovněž zajišťuje požadovanou pevnost. Další důležitou složkou katalyzátoru jsou alkalické sírany, zejména síran draselný, popř. sodný, někdy též cesný. Jejich přítomnost slouží zejména k tomu, aby snížily teplotu tání V_2O_5 , tím pádem dochází k poklesu tzv. zápalné teploty katalyzátoru, a navýší se tak celková konverze na SO_3 . Při užití sloučenin cesia, se teplota tání může posunout až 380–390 °C. Jeho cena je

ale 2–2,5krát vyšší. Katalyzátor s obsahem cesia bývá zpravidla umístován až na poslední etáži v kombinaci se směsí běžného katalyzátoru. Životnost katalyzátoru se udává od tří do deseti let, kdy k největším ztrátám a největšímu poškození dochází na první etáži. Při vysokých teplotách dochází k reakci SiO_2 se zbylými složkami katalyzátoru za vzniku inertní fáze vanadu a ztrátě specifického povrchu. Katalyzátor může být dále vyřazen z provozu ucpáním prachem, poškozením vodou či vodní párou.[10],[16]

Absorpce SO_3 kyselinou

Oxid sírový, vystupující z etážového reaktoru, je ochlazen v ekonomizéru na teplotu 180–220 °C a pokračuje do absorberu. Uvolněné reakční teplo slouží k přehřátí napájecí vody do parního kotle. Jedná se o finální využití energie koncových plynů.

Absorbér je ocelová věž s kyselinotvornou vyzdívkou nebo ze speciální nerezové slitiny ZeCor. Reakční plyny do věže vstupují v její dolní části a procházejí zdola nahoru přes výplň keramických Raschigových kroužků nebo sedel. Shora je věž zkrápěna kyselinou o teplotě 60–80 °C, jejíž koncentrace odpovídá azeotropní směsi, kdy jsou parciální tlaky jednotlivých složek směsi nejnižší.[9] Přímé slučování SO_3 a vody je prudká, exotermická reakce ($\Delta H = -132$ kJ), jež vede k tvorbě husté mlhy kyseliny, která je velmi stabilní a špatně kondenzovatelná. Mlha kyseliny vzniká do jisté míry vždy, její charakter je ale určen provedením absorpce. Důvodem je fakt, že voda má vysokou tenzi par a reakce probíhá již v plynné fázi. Absorpce je tedy nejčastěji prováděna v kyselině s koncentrací vyšší než 98 % tak, aby byla tenze par vody co nejnižší.[7],[16]

V absorpční kyselině je generováno značné množství tepla a její teplota stoupá až o 15 °C. Produkční kyselina se proto chladí v chladičích vhodného typu (spirálové, sprchové, trubkové nebo deskové) na teplotu 60–80 °C. Ředění produkované kyseliny je prováděno přidávkem procesní vody nebo sušící kyseliny (používané pro sušení vzduchu v sušících věžích). Jedná se o opět o exotermní reakci, proto je tento proces součástí chlazení kyseliny po výstupu z jednotlivých absorpčních věží. Dnes jsou nejčastějším typem provozů ty s vloženou absorpcí (dvoustupňovou oxidací). V tom případě je většina získaného SO_3 pohlcena již ve vložené absorpční věži. U reaktorů typu 2+2 je to cca 85 %, u reaktorů typu 3+1 se jedná až o 95 %. Absorpce je podpořena recirkulací absorpční kyseliny, spojené s jejím ředěním a ochlazováním, v takovém případě lze dosáhnout až 99% účinnosti.[16]

Spalování síry, konverze SO_2 , i ředění kyseliny jsou exotermické reakce produkující značné množství tepla. Obvyklá výtěžnost činí až 4 GJ na tunu vyrobené kyseliny.

Generované teplo musí být odváděno kontrolovaně, aby byly zachovány požadované reakční podmínky. Systém odvodního tepla je zcela integrován do výrobního zařízení a velká část (až 70 %) lze využít k tvorbě vysokotlaké páry. Ta je generována z vysokoteplotního tepla, které se získává nepřímou výměnou s reakčními plyny z reaktoru a s irné pece. Pára se následně využívá jako teplotnosné médium nebo pro výrobu elektrické energie. Důležité je zmínit, že takto získaná energie je čistá a bez emisí CO₂. [16]

Mokrý proces

Tento výrobní postup se využívá při zpracování odpadních plynů s obsahem sirovodíku. Spalování se provádí s přebytkem vzduchu za vzniku oxidu siřičitého a vodní páry, které jsou bez sušení přímo vedeny do katalytické konverze (z tohoto důvodu označení mokrý proces). V reaktoru dochází k reakci oxidu sírového a vodní páry a výsledná H₂SO₄ je kondenzována v chladičích za reaktorem. [10]

2.4. KYSELINA CHLOROVODÍKOVÁ

Kyselina chlorovodíková je čirá kapalina se žlutým nádechem a charakteristickým štiplavým zápachem, která vzniká zaváděním plynného HCl do vody. [18] Jedná se o silnou, agresivní kyselinu, která reaguje téměř se všemi kovy (vyjma niklu a tantalu). Ty méně ušlechtilé rozpouští za uvolnění vodíku. [19] Azeotropní směs s vodou vytváří již při 20 hmot. % HCl a do prodeje je potom distribuována v koncentracích od 28–38 hmot. %. Plynný chlorovodík je bezbarvý a stabilní až do 1500 °C. Jeho rozpouštění ve vodě je doprovázeno uvolňováním velkého množství tepla. Suchý není příliš reaktivní a většina reakcí běží pouze za použití katalyzátoru. Volný chlorovodík se v přírodě nachází pouze v nízkých koncentracích ve stratosféře, zde byl jeho obsah detekován na 10⁻¹¹ objemových procent. Jeho přírodním zdrojem je zejména sopečná činnost. Kyselina chlorovodíková je obsažena v žaludečních šťávách savců. U člověka její koncentrace činí 0,1 mol/l. [19]



Obrázek 9 Prostorové zobrazení molekuly HCl



Obrázek 10 Strukturní vzorec HCl

2.4.1. Použití

Kyselina chlorovodíková nachází své využití při výrobě řady anorganických i organických chemikálií. Je to důležité chlorační činidlo uplatňované např. při výrobě vinylchloridu nebo chlorovaných rozpouštědel. Dále se používá v metalurgii k moření kovů, (kdy jsou za pomoci HCl z povrchu odstraňovány ulpívající krusty oxidů); k úpravě pH (zejména při neutralizaci odpadních vod z různých chemických výroben); k úpravě pitné vody, či chromčinnění kůží v kožedělném průmyslu. Značné množství je spotřebováno v potravinářství, konkrétně pro výrobu želatiny nebo průmyslové hydrolyzy škrobu na glukosu.[10],[15]

Její celosvětová spotřeba je odhadována na 20 milionů tun, značná část je ovšem generovaná jako meziproduct v rámci organických syntéz, kde je znovu zapojena do výrobního procesu.[9]

2.4.2. Výroba

Kyselina chlorovodíková se vyrábí absorpcí chlorovodíku ve vodě. Existuje řada možností, jak chlorovodík v průmyslovém měřítku získávat. Většina chlorovodíku je produktem spalování vodíku a chloru (2.30). Prvky mohou být spalovány jako elementární,

ve formě molekul Cl_2 a H_2 , které se odděleně přivádějí do křemenných hořáků, kde za vysokých teplot dochází k jejich slučování.



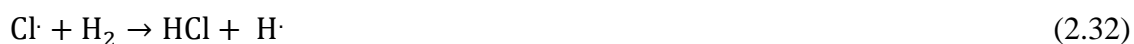
Další možností je spalování chloru a vodíku, které jsou obsaženy ve skeletech organických chlorovaných derivátů. V rámci spalovacího procesu nejprve dochází k jejich uvolnění z molekul a až poté k syntézní reakci. Tento způsob je zároveň pohodlnou cestou, jak naložit s chlorovanými deriváty, jež odpadají z organických technologií a nemají již další využití.[9],[19]

Největší část kyseliny chlorovodíkové ale vzniká zpracováním HCl jako vedlejšího produktu v rámci chloračních reakcí, zejména při výrobě vinylchloridu, isokyanátu a fluorovaných derivátů. Většina takto produkovaného chlorovodíku je ve výrobním podniku opětovně využita a nedostává se tak na volný trh.[9]

Přímá syntéza z prvků

Nejčistší chlorovodík se získává přímou syntézou vodíku a chloru, jejichž zdrojem je zejména elektrolýza alkalických chloridů (zejména výroba NaOH z NaCl). Plynný H_2 a Cl_2 jsou vedeny do křemenného hořáku, kde jsou spalovány při teplotách 1800–2000 °C. Vzniklý chlorovodík je chlazen průchodem přes spirálový kanál, který je umístěn v chladicím prostoru mezi reakční nádobou a vnějším pláštěm. Po jeho ochlazení na normální teplotu putuje do absorbéru, kde vzniká jeho vodný roztok, kyselina chlorovodíková.[10]

Reakce vodíku a chloru je přímá, exotermická reakce, která probíhá radikálovým mechanismem, zahrnující iniciaci, propagaci a terminaci. V rámci prvního kroku (iniciace) dochází vlivem vysoké teploty k homolytickému štěpení molekuly Cl_2 za vzniku dvou radikálů (2.31). Následuje druhý reakční krok (propagace) (2.32), (2.33), kdy se rozbíhá řetězová reakce za tvorby jiných radikálů, kterou může ukončit pouze vzájemná reakce dvou radikálů (terminace) (2.34). Pro kontrolovaný chod reakce je důležité z prostoru reakce odvádět teplo, takže reakční nádoba je intenzivně z vnější strany chlazená.[10],[19]





Charakter reaktantů i produktu klade vysoké nároky na konstrukční materiály. Spalovací hořáky jsou nejčastěji vyráběny z křemene. Hořák je tvořen dvěma souosými trubkami, jednou z nich se přivádí vodík, který bývá v 1–2% nadbytku, druhou chlór. Poměr reaktantů ale může být i opačný a v některých provozech se tento poměr střídá. Průběh reakce není zcela kvantitativní a přidávkem jednoho z reaktantů se zvýší výtěžnost, ale také bezpečnost provozu, protože směs vodíku a chloru je explozivní a k iniciaci může stačit pouze světlo.[19] Hořák je uložen ve válcové peci (nejčastěji kovové, popř. grafitové), která je z vnější intenzivně chlazená. Vystupující plynný HCl má teplotu okolo 800 °C.[10],[19]

Absorpce chlorovodíku ve vodě

Absorpce chlorovodíku je realizována v absorpčních věžích nebo v deskovitých absorbérech. Jedná se o exotermický děj, který je možno provádět dvojím způsobem, a to adiabaticky či izotermicky. V rámci izotermické absorpce je teplo odváděno chladicí vodou. Při adiabatické absorpci se generované teplo odvádí odpařením vody vedené k absorpci. Absorbér musí být vyroben z materiálu, který odolá korozivním a žíravým účinkům vznikající kyseliny. V minulosti se používalo zejména sklo a kamenina, které byly v dnešní době nahrazeny impregnovaným grafitem, tzv. iguritem, a to zejména pro jeho lepší tepelnou vodivost.[10],[20]

Izotermická absorpce kyseliny vede k větším koncentracím připravené kyseliny (35–37 hmot. %). Provádí se v deskovitých absorbérech z již zmiňovaného iguritu nebo v koloně s vnější recirkulací, kdy je kyselina chlazená vedením přes chladič. Deskový absorbér pracuje souprůdně a je chlazen zvenčí přes stěny. Absorpční kolona je založena na protiproudém principu. Chlorovodík se přivádí do spodní části kolony. Voda, někdy také recyklovaná kyselina chlorovodíková, se přivádí na hlavu kolony a rovnoměrně stéká po výplni věže.

Při adiabatické absorpci je užita absorpční kolona, která funguje na podobném principu, jako je uvedeno u izotermické absorpce, v tomto případě ale nedochází k vnějšímu chlazení. Teplota v koloně může dosáhnout až 110 °C, což je nad teplotou varu azeotropní směsi. V tomto případě nelze dosáhnout koncentrace vyšší než 20 hmot. %. Výsledná kyselina je ale velmi čistá a může se používat v potravinářství.[10],[20]

Organické syntézy a spalování chlorovaných derivátů

V organických technologiích je produkováno značné množství chlorovodíku, ale pouze malá část (asi 25 %) se dostane na volný trh.[9] Nejčastěji jde o substituční reakce, kdy je atom vodíku v molekule uhlovodíku nahrazen atomem chloru. Substituovaný vodík se potom stává součástí vedlejšího produktu, kterým je HCl. Reakce je znázorněna obecnou rovnicí (2.35).[9],[10]



Výrazné množství chlorovodíku vzniká při krakování 1,2-dichlorethanu (výroba znázorněna rovnicí (2.36)), kdy je eliminační reakcí uvolněn HCl, za vzniku vinylchloridu (2.37), který se následně využívá pro výrobu PVC.[9],[19],[21]



Chlorovodík lze ze směsi organických látek oddělit různými způsoby a zvolená metoda je vybírána v závislosti na požadované čistotě, složení reakční směsi a také dostupných technologiích. Nejčastěji využívanými jsou jednoduchá izolace kondenzací chlorovaných uhlovodíků; frakční destilace; nebo absorpce ve vodě. První způsob se využívá za předpokladu, že je požadován plynný HCl, na jehož čistotu nejsou kladeny vysoké nároky (jsou v něm obsaženy rezidua uhlovodíků). Čistý chlorovodík lze rovněž získat frakční destilací za zvýšeného tlaku, tento způsob je využíván např. při zpracování již zmíněného 1,2-dichlorethanu. Poslední možností je absorpce ve vodě, která vede ke vzniku kyseliny chlorovodíkové. Plynný chlorovodík je pohlčován ve vodě nebo kyselině chlorovodíkové za vzniku 30–35% kyseliny. Reakční tlak a teplota je určena koncentrací chlorovodíku v proudu plynu a platí, že čím nižší je jeho obsah, tím vyšší tlak a zároveň nižší teplota musejí být použity.[19]

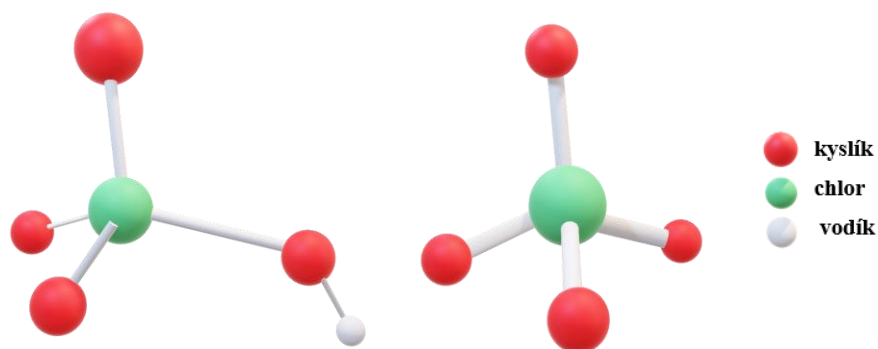
Všechny chlorační procesy produkují kromě požadovaného produktu také nežádoucí, často několikanásobně substituované, chlorované uhlovodíky. Jejich spalováním za optimálních podmínek lze získat chlorovodík, který se absorpcí ve vodě převádí na kyselinu. Spalování se provádí při teplotách od 1000 do 1200 °C a vždy musí probíhat s dostatečným množstvím kyslíku, aby se docílilo úplného rozkladu chlorovaných uhlovodíků. Vzniklý

HCl následně může s tímto kyslíkem zpětně reagovat na chlor a vodu, a to v souladu s tzv. Deaconovou rovnicí (2.38). Reakci je ale zabráněno vysokými teplotami. Chlorovodík je následně prudce ochlazen, čímž se rovněž zamezuje zpětné tvorbě chloru, a absorbován ve vodě za vzniku kyseliny.[19]

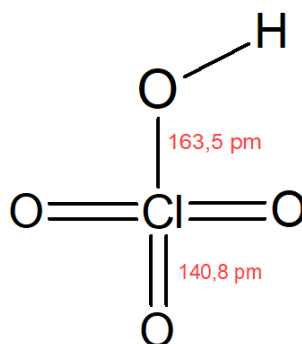


2.5. KYSELINA CHLORISTÁ

Kyselina chloristá patří k nejsilnějším anorganickým kyselinám a jako jedinou z oxokyselin chloru ji lze izolovat.[4] Bezvodá se připravuje vytěšňováním ze svých solí a následnou vakuovou destilací. V tomto stavu se jedná o bezbarvou hydroskopickou kapalinu, která se rozkládá již při 75 °C a tuhne při -112 °C [22] Kyselina chloristá je slabě elektricky vodivá a má velmi silné oxidační účinky. S hořlavinami, papírem, dřevěným uhlím, ethanolem, anhydridem kyseliny octové a želatinou vytváří výbušné směsi. Rychle oxiduje stříbro i zlato a způsobuje hoření HI nebo SOCl_2 . Termickým rozkladem plynné HClO_4 vzniká směs produktů obsahující HCl, Cl_2O , ClO_2 , chlor a kyslík, kdy jejich vzájemný poměr závisí na reakčních podmínkách. S vodou vytváří azeotropní směs při 71,6 hmot. %. Vodné roztoky nejsou za běžných podmínek tak silnými oxidovadly a běžně jsou komerčně distribuovány v koncentracích od 60–62 hmot. % HClO_4 nebo jako 70–72%. Roztoky s vyšší koncentrací samovolně uvolňují Cl_2O_7 a jsou obvykle málo stálé.[15] Struktura HClO_4 je v plynné i kapalně fázi tetraedrická a odpovídá hybridizaci sp^3 . Vazby Cl-O mají vlivem πd interakcí do značné míry násobný charakter a v rámci chloristanového aniontu jsou rovnocenné.[5] V koncentrované formě reaguje kyselina chloristá s vodnými roztoky kovů a hydroxidů za tvorby příslušných chloristanů. Reakcí s elektro pozitivními kovy je uvolňován vodík. Chloristany jsou nejstálejšími oxosloučeninami chloru. Rozkládají se pomalým zahříváním za uvolnění kyslíku, a pokud je překročena kritická teplota, je jejich rozklad explozivní. Stejně jako samotná kyselina chloristá jsou i chloristany za horka silnými oxidačními činidly.[4],[15]. Chloristany jsou nebezpečné pro zdraví, protože jsou schopny bránit vstřebávání jodu, a způsobují tak pokles tvorby hormonů štítné žlázy. Jedná se o kontaminanty pitné vody, ze které bývají odstraňovány za pomoci biotechnologií; adsorpcí; iontoměniči; nebo elektrochemickou či chemickou redukcí.[23]



Obrázek 11 Prostorové zobrazení molekuly HClO_4 a aniontu ClO_4^-



Obrázek 12 Strukturní vzorec HClO_4

2.5.1. Použití

V průmyslu se mnohem častěji využívá kyselina chloristá ve formě svých solí. Chloristany jsou komponenty výbušnin, tuhých paliv, zápalek nebo ohňostrojů (NH_4ClO_4 , KClO_4). Chloristan hořečnatý slouží jako suchý elektrolyt v tzv. suchých článcích a pro své silné dehydratační účinky je využíván jako sušidlo, prodávané pod komerčním názvem anhydron.[5]

Kyselina chloristá slouží zejména jako elektrolyt při anodizaci kovů; moření a pasivaci železa, oceli; jako dehydratační a oxidační činidlo při stanovování chromu v oceli. Dále se využívá v přípravě celulózových vláken, kdy slouží jako katalyzátor acetylace pro celulózu, nebo vytváří reakční prostředí při polymerizaci fenolu či styrenu. Jako silné oxidační činidlo je hojně využívána v analytické chemii pro stanovení kovů či organických látek, podléhajících oxidaci.[23]

2.5.2. Výroba

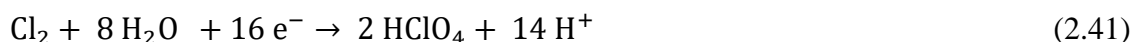
Komerčně nejvyužívanější metodou pro výrobu HClO_4 jsou anodické oxidace chlorečnanu sodného (2.39). Vzniklý chloristan sodný se následně nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku kyseliny chloristé (2.41). Vedlejší produkt (NaCl), je vysrážen ze zředěné, 32% kyseliny chloristé, a oddělen filtrací. Kyselina je pak dále destilována za vzniku produktu požadované koncentrace (nejčastěji 70 hmot. % HClO_4).[23]



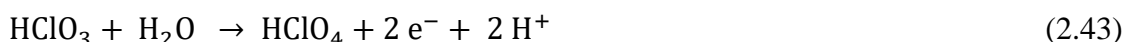
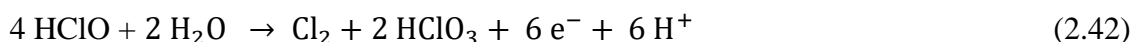
Roztok NaClO_3 je přečištěn a putuje do cely s anodou, která může být vyrobena z platiny nebo PbO_2 . Platina se používá ve formě fólie nebo je umístěna na kovové tyče z mědi či tantalu; PbO_2 je nanášen na tyče z grafitu. Katoda bývá zpravidla ocelová, může být ale také železná či bronzová. Elektrolyzátor pracuje při teplotách od 30–50 °C, v závislosti na konkrétním typu. Vysoké účinnosti se dosahuje zejména užitím vysokého anodového potenciálu. V případě užití platinové katody se pro vyšší účinnost přidává dichroman, který zabraňuje katodické redukci vznikajícího chloristanu. Přídavkem dichromanu vzniká na katodě porézní povrchový film hydroxidu chromitého, který brání kontaktu aniontů s katodou. V takových případech lze dosáhnout až 95% účinnosti. Pokud jsou použity anody z PbO_2 , dichroman nelze použít, protože katalyzuje vývoj kyslíku. Elektrolyzéry mohou mít různé upořádání, nikdy ale nebývá katodový a anodový článek oddělen. Příkladem běžně užívaného elektrolyzátoru je např. Bitterfeldův, které sestává z anod v podobě platinových folií, jež jsou umístěny mezi páry katod, vyrobených z děrovaných ocelových desek. Tento elektrolyzátor pracuje za teploty 35 °C, která se udržuje chladicí vodou proudící v ocelových trubkách. Z cely vystupuje louh (směs chloristanů, chloridů a nečistot), který se nechá odpařit, krystalizovat, a nakonec je z něj centrifugací oddělen vzniklý chlorečnan. Chloristan lze získat jako bezvodý nebo jako hydrát, pokud je požadován hydrát, separuje se srážením za teploty nižší než 52 °C.[23]

Kyselinu chloristou je dále možné vyrobit anodickou oxidací plynného chloru, rozpuštěného ve 40 % HClO_4 (2.41). Chlor je v kyselině obsažen v množství 3 g/l a reakce je prováděna za nízkých teplot, v rozmezí od -3 do -5 °C. Celý elektrochemický děj probíhá v diafragmovém horizontálním elektrolyzátoru, jehož součástí je filtrační lis. Jeho katody jsou

z platiny, anody ze stříbra a navzájem je odděluje diafragma,[23] tedy porézní polopropustná přepážka, která musí být tvořena materiálem inertním k působení chlóru.[24] Elektrolyzér pracuje při napětí 4,4 V při současné účinnosti 60 %. Výsledný produkt je kvůli malému množství HCl predestilován za vzniku velmi čisté kyseliny chloristé.[23] V průběhu elektrolyzy je část platiny rozpuštěna a vyloučena na povrchu stříbrné elektrody, nicméně takovéto ztráty platiny představují asi 0,025g/t 70 % HClO₄. [22]



Jiný způsob zahrnuje elektrolyzu kyseliny chlorné (22 hmot. %) v membránovém elektrolyzéro. Tato elektrochemická metoda zahrnuje dvě probíhající reakce. První z nich je oxidace kyseliny chlorné na chlorečnou, druhá je její následná oxidace až na kyselinu chloristou.[22] Membránové přepážky na rozdíl od diafragmových jsou selektivní jen pro určité kationty [24], a v případě tohoto typu elektrolyzéro jsou tvořeny membránou na bázi fluoropolymerů. Elektrolyzér pracuje s napětím 3,3 V s dosaženou účinností pouhých 40 %. Koncentrace vzniklé kyseliny se pohybuje okolo 28 hmot. %, proto je dále upravována destilací.[22]



Bezvodá kyselina chloristá vzniká jako produkt destilace za sníženého tlaku (122 Pa) azeotropu HClO₄ a dýmavé kyseliny sírové v poměru 1:4, která se provádí v rozmezí teplot 27–75 °C. Výsledný produkt je získán ochlazením na -78 °C.[23]

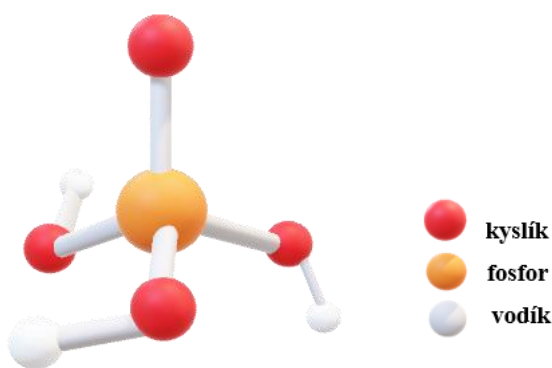
2.6.KYSELINA FOSFOREČNÁ

Kyselina fosforečná (H₃PO₄) je nejstabilnější oxokyselinou fosforu.[25] Z hlediska chemické nomenklatury je její správný název kyselina trihydrogenfosforečná, který lépe odráží strukturu a složení molekuly. Jedná se o bezbarvou krystalickou látku (teplota tání je 42,35 °C), která vytváří vrstevnatou strukturu, kdy je jedna molekula PO(OH)₃ spojena se šesti jinými molekulami prostřednictvím vodíkových vazeb. Při stání přechází ve viskózní sirupovitou kapalinu, která díky rozsáhlé autoionizaci vede velmi dobře elektrický proud.[6]

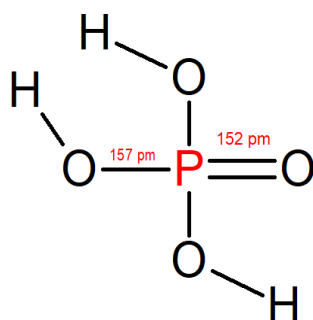
Je velmi stálá a vyjma vysokých teplot, postrádá oxidační vlastnosti. Ve vodných roztocích vystupuje jako středně silná kyselina. Disociuje do třech stupňů a vytváří anionty: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} [4], kdy první vodíkový kation je odštěpován snadno, ale druhá a třetí disociační konstanta je až 10^5 krát nižší. Molekula H_3PO_4 zaujímá tvar deformovaného tetraedru s vazebnými vzdálenostmi P–OH 157 pm a P=O 152 pm, kdy zkrácení způsobuje π d interakce mezi centrálním atomem fosforu a dativním atomem kyslíku.[4],[5] Za vysokých teplot podléhá termické dehydrataci za vzniku kondenzovaných fosforečnanů a polyfosforečných kyselin s charakteristickými P-O-P můstky. Nejjednodušší kondenzovaná kyselina je tetrahydrogendifosforečná (také pouze difosforečná), kterou lze připravit zahříváním H_3PO_4 na teplotu 510 K (2.44), nebo reakcí s POCl_3 a je silnější než samotná H_3PO_4 (2.45).[4]



Fosfor je velmi reaktivní a v přírodě se nejčastěji vyskytuje ve sloučeninách s vápníkem označovaných jako fosfáty, které jsou hlavní surovinou všech typů výrobních metod pro přípravu H_3PO_4 . [10] Jejich obecný vzorec je $\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6$, kde X může být Cl^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} . Z hlediska biosféry je fosfor biogenní prvek, a jeho sloučeniny hrají důležitou roli v reprodukčních, metabolických i energetických procesech buňky. Estery fosforečných kyselin jsou součástí celé řady klíčových biomolekul, jako je DNA, dále např. kofaktorů enzymů (NADPH), či makroergní sloučeniny ATP, která je důležitým zdrojem energie všech organismů.[4]



Obrázek 13 Prostorové zobrazení molekuly H_3PO_4



Obrázek 14 Strukturální vzorec H_3PO_4

2.6.1. Použití

Kyselina fosforečná je druhou nejvíce vyráběnou kyselinou. Většina její celosvětové produkce je použita na výrobu hnojiv, krmiv a průmyslových fosfátů.[10]

Surovinou pro výrobu všech průmyslově využívaných sloučenin fosforu je fosfátová ruda, která se těží (za rok 2020 to bylo 223 mil. tun vytěženého fosfátu [26]) a zpracovává na produkty obsahující fosfor. Výroba kyseliny fosforečné, konkrétně získané extrakčním (též mokrým) způsobem představuje 95 % celosvětové poptávky po fosforu. Extrakční kyselina se využívá zejména pro výrobu DAP (hnojiva s hlavní složkou hydrogenufosforečnanu amonného) a MAP (hnojiva s hlavní složkou dihydrogenufosforečnanu amonného). Zbýlých 5 % poptávky po fosforu zajišťuje termické zpracování fosfátů, které vede ke vzniku elementárního fosforu a tzv. termické kyseliny fosforečné. Termická kyselina je velmi čistá. Používá se k výrobě sloučenin fosforu pro průmyslové účely, včetně přísad do krmiv, detergentů, retardérů hoření, pesticidů a léků. Nezastupitelnou roli hraje také v potravinářském průmyslu, kde slouží jako okyselovadlo, antioxidant a ochucovadlo, ale také jako čisticí prostředek používaných technologií. Využití nalézá např. při výrobě nápojů typu cola, želé, mražených mléčných výrobků, při rafinaci cukru, tuků nebo olejů.[25],[26],[27]

Velký význam má také kyselina fosforečná v procesech spojených s povrchovými úpravami kovů, kdy je hlavní složkou fosfatizačních roztoků. V těchto roztocích jsou horké kovy luhovány za účelem zvýšení jejich korozivní odolnosti. Tímto způsobem jsou upravovány kovové výrobky, jako např. šrouby, ozubená kola, nástroje, automobilové součástky aj. Fosfátování se také používá jako podklad natíraných a smaltovaných povrchů např. karoserií aut, ledniček nebo praček, které chrání před tvorbou puchýřů nebo oprýskáním.[6] Dále se uplatňuje při výrobě speciálních katalyzátorů aktivního uhlí nebo

hydroxylaminu; jako živina při fermentaci pro biotechnologie a biologické čištění odpadních vod; nebo ve výrobě kapalných čisticích prostředků a zubní pasty.[25–27]

Nicméně v posledních několika letech dochází k mírnému poklesu její produkce, a to kvůli problémům, který nadbytek fosfátů působí v životním prostředí. Fosfáty z průmyslových hnojiv jsou splachovány z polí a způsobují eutrofizaci vod, kdy vlivem nadbytku fosforu dochází k přemnožení nežádoucích řas a sinic. Problém je také kontaminace podzemních vod, na kterém se podílejí mimo jiné fosfáty obsažené v detergentech. Ve společnosti tedy sílí tendence k omezení používání průmyslových fosfátů, což má jasný dopad na produkci vyráběné H_3PO_4 . [29]

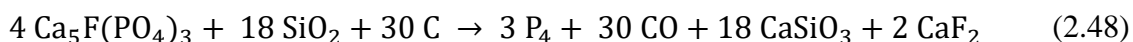
2.6.2. Výroba

Kyselina fosforečná se vyrábí ve třech standardních koncentracích 75 hmot. % H_3PO_4 (54,3 hmot. % P_2O_5 , teplota tání $-20\text{ }^\circ\text{C}$); 80 hmot. % H_3PO_4 (58,0 hmot. % P_2O_5 , teplota tání $0\text{ }^\circ\text{C}$); 85 hmot. % H_3PO_4 (61,6 hmot. % P_2O_5 , teplota tání $21\text{ }^\circ\text{C}$). Jiné, zákazníkům požadované koncentrace, se připravují následným ředěním. Bezvodou formu lze získat odpařením 85 hmot. % H_3PO_4 ve vakuu při $80\text{ }^\circ\text{C}$. Výrobní procesy kyseliny fosforečné se dělí do dvou velkých skupin, a to na termické a extrakční. Označení termická kyselina fosforečná nese kyselina vyrobená spalováním fosforu a následnou hydratací vzniklého P_2O_5 . Extrakční kyselina fosforečná je získána přímo z fosfátové rudy, která je rozkládána minerálními kyselinami. [10]

Termický způsob

Termická kyselina fosforečná vzniká ve dvou krocích. Prvním je spalování fosforu za vzniku P_4O_{10} (2.46), který v rámci druhého kroku reaguje s vodou obsaženou ve zředěné kyselině fosforečné (2.47). Výchozí látka, bílý fosfor, je připravena Wöhlerovým procesem (2.48), kdy se apatit (nejčastěji fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ nechá reagovat s koksem a křemenným pískem v elektrotermickém reaktoru. Reakce probíhá v teplotním rozmezí $1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$. V rámci termického způsobu existuje řada konstrukčních způsobů, např. TVA (Tennessee Valley Authority), IG a Hoechstův, jež se navzájem liší způsobem absorpce a hydratace oxidu fosforečného.





U metody TVA se spalování fosforu a absorpce P_4O_{10} provádí odděleně v systému dvou na sebe napojených věžích. Roztavený fosfor se přepravuje ze zásobníku do nerezových spalovacích komor, kde je v přebytku vzduchu spalován. Vzniklý P_2O_5 je odtud dále odváděn na absorpci, kde je pohlcován roztokem zředěné kyseliny fosforečné, stékající po stěnách absorberu. Zbytkový, nezreagovaný plyn je hnán přes systém Venturiho praček na separátor, za vzniku další, ale zředěnější kyseliny. Tato kyselina je shromažďována v zásobnících a recyklována. Obě věže (spalovací pec i absorber) jsou vysoké, nerezové nádoby, které jsou externě chlazeny vodou. Ve spalovací peci je ve spodní části umístěn hořák, který směřuje dolů pod úhlem 40° . V horní části se nachází propojení s absorpční věží, kudy odchází vzniklý oxid. Před vnitřní korozí je pec chráněna vrstvou polyfosforečné kyseliny, vznikající ze vzdušné vlhkosti a oxidu fosforečného. Absorpční věž je před korozí chráněna podobným mechanismem. Zde je ale ochranný kyselý film tvořen zředěnou H_3PO_4 , jejíž primární funkce je absorpce oxidu fosforečného za vzniku koncentrované kyseliny, s obsahem 54–83 hmot. % P_2O_5 . Významný podíl kyseliny je také získán po vyčištění odpadních plynů, kdy je nezachycený P_2O_5 veden přes systém Venturiho praček, promývacích věží a odmlžovačů. Takto získaná kyselina může představovat až 40–70 % celkového zisku.[10],[29]

Při tzv. IG procesu, probíhá spalování fosforu a absorpce P_2O_5 ve společné věži. V této věži se hořák fosforu nachází v horní části. Společně s ním je zde také umístěn rezervoár s recyklovanou H_3PO_4 , která po jeho naplnění přetéká přes okraje a stéká po nakloněných stěnách spalovací věže do dolní části, kde je opět sbírána. Konický tvar vrchní části zajišťuje, že je recyklovaná H_3PO_4 vedena rovnoměrně, a vytváří tak celistvou vrstvu na stěnách reaktoru, díky čemuž vzniká ochranná vrstva, která jej chrání před horkým plamenem fosforu. Vznikající P_2O_5 je absorbován vodou, obsaženou ve zředěné kyselině, která se tak průchodem spalovací věže ohřívá a zakoncentrovává. Generované teplo je z největší části odváděno chladicí vodou (asi 80 %), další část se spotřebovává na vypařování odpadních plynů (asi 17 %) a zbylá část se projeví oteplením procházející kyseliny (3 %). Kyselina fosforečná je do spalovací věže přiváděna ještě jednou, a to za pomoci trysek umístěných v dolní polovině věže, kam už nezasahuje fosforový plamen. Kyselina je nastříkována kolmo na proudící nezreagovaný oxid fosforečný, čímž nejen významným způsobem navyšuje jeho

celkovou absorpci, ale způsobuje také ochlazení zbytkových plynů. Ty jsou následně odváděny na promytí do systémů Venturiho praček, kde dochází k separaci další kyseliny fosforečné. Na rozdíl od TVA procesu, takto získaná kyselina představuje maximálně 30 % z celkové konverze. Nahromaděná kyselina se v patě věže spojí se sekundární kyselinou z Venturiho praček. Část se přes chladič recykluje a je opět použita pro absorpci, zbytek je odváděn jako produkční kyselina.

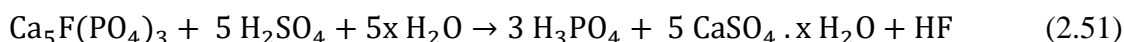
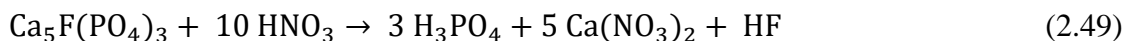
U dvou již zmiňovaných postupů (TVA a IG) je teplo generované při výrobě nevyužito a je rozptýleno v rámci ochlazovacích procesů. Tzv. Hoechstův proces využívá odpadní teplo pro výrobu vodní páry. Stejně jako u TVA výrobní metody probíhá spalování a absorpce P_2O_5 oddělně. Kapalný fosfor a suchý vzduch se přivádějí do dolní části věže, kde jsou spalovány. Stěny spalovací komory jsou tvořeny spirálovitými trubkami, kterými prochází deionizovaná voda. Ta absorbuje teplo vznikající ve spalovací komoře a z části přechází ve vodní páru. Ochlazený P_2O_5 , následně putuje do absorpční věže, která funguje na stejném principu jako u metody TVA. Deionizovaná voda v nerezových trubkách spalovací věže proudí pod tlakem od 15–18 MPa, otepluje se a část přechází na vodní páru. Směs je hnána do separátoru, kde je rozdělena na vysokotlakou páru a kondenzát. Pára je dále ohřívána v hlavě spalovací věže, a to až do dosažení pracovní teploty 400–500 °C, odtud je potom dále vedena do místa určení jako teplo-transportní médium.[29]

Získaná termická kyselina je velmi čistá, neobsahuje téměř žádné nižší oxidy fosforu a přítomnost H_3PO_3 představuje méně než 0,1 %. Největší znečištění je způsobeno arsenem, který v přírodě běžně doprovází elementární fosfor v jeho sloučeninách. Koncentrace arsenu v získané kyselině jsou obvykle v rozmezí 5–50 ppm, je tedy nutné další přečištění. To probíhá nejčastěji jako srážení arsenu se sirovodíkem za vzniku As_2S_3 a jeho následné filtraci.[10],[29]

Extrakční způsob

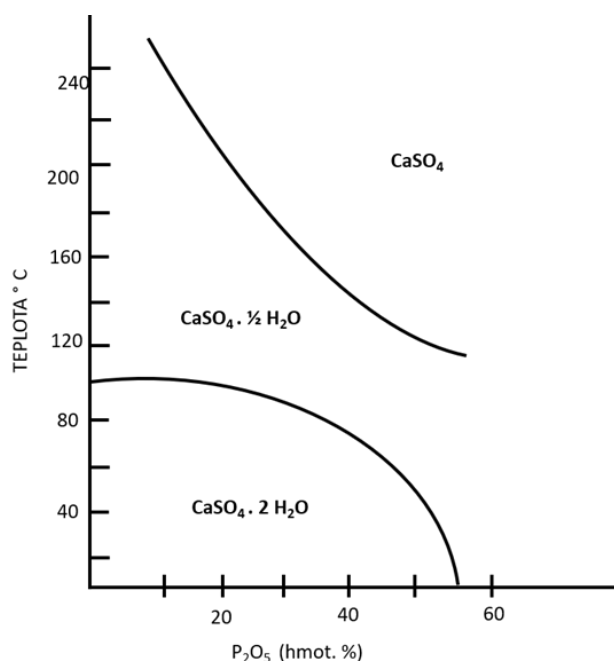
Extrakční způsob výroby je nejrozšířenějším výrobním postupem kyseliny fosforečné na světě. Výchozími surovinami jsou přírodní fosfáty, které jsou rozkládány působením silných minerálních kyselin, konkrétně kyseliny sírové, dusičné a chlorovodíkové. Kyselina dusičná se používá převážně v podnicích vyrábějících NPK hnojiva a její použití pro výrobu čisté H_3PO_4 není příliš obvyklé. Její reakcí s fosfátem vzniká dusičnan vápenatý, který se sráží ochlazením reakční směsi za vzniku krystalického tetrahydrátu (2.49). Použití kyseliny chlorovodíkové je nákladnější, proto se tento postup používá pouze v závodech spojených

s jejím přebytkem. Výsledným produktem reakce fosfátu s HCl je CaCl₂ (2.50). Vzniklá sůl je rozpustná a odstraňuje se např. extrakcí s C₄ alkoholy.[10] Průmyslově nejvýznamnější je rozklad fosfátů za pomoci kyseliny sírové (2.51), na který je využita většina její celosvětové produkce.[9],[29],[30]



Výrobní proces je složen ze tří základních operací: okyselení a rozklad fosfátů; filtrace vzniklého síranu; zakoncentrování vzniklé kyseliny fosforečné. Kyselina sírová a fosfáty jsou dávkovány do reaktoru, kde za intenzivního míchání probíhá jejich reakce za vzniku suspenze síranu vápenatého a kyseliny, která bývá označována jako břechka. Ta je po celou dobu udržována v tekoucím stavu, aby bylo umožněno její dokonalé promíchávání, vedoucí k lepšímu kvantitativnímu výtěžku. Jednotlivé složky směsi jsou separovány filtrací. Filtrát obsahuje žádaný produkt, kyselinu fosforečnou, která je většinou dále zahušťována ve vakuových odparkách a čištěna srážením rušivých iontů a dalšími filtracemi, nebo víceúrovňovými extrakcemi typu kapalina-kapalina.[9],[29],[30]

Reakce H₂SO₄ s fosfáty vede ke vzniku síranu vápenatého, který může krystalizovat ve třech strukturních modifikacích, a to jako hemihydrát CaSO₄.1/2H₂O označován jako fosfosádra; dihydrát CaSO₄.2H₂O označován též jako fosfosádrovec; nebo v bezvodé formě, v přírodě nazýván jako minerál anhydrit. Výsledná modifikace vzniklého síranu závisí na zvolených reakčních podmínkách a charakteru fosfátové rudy a obsahu P₂O₄ v reakční směsi. znázorňuje fázový diagram síranu vápenatého. Dihydrát vzniká za nejnižších teplot a při nejnižší koncentraci P₂O₅ obsaženého v reakční směsi. Pro krystalizaci hemihydrátu jsou vyžadovány vyšší reakční teploty a koncentrace P₂O₅. Výrobu bezvodého anhydritu, již není možno v průmyslovém měřítku realizovat, jelikož by vysoké reakční teploty mohly způsobit korozi zařízení. Na základě upřednostňované modifikace vznikajícího síranu se dnes síranový způsob výroby dále dělí na dihydrátový, hemihydrátový a kombinovaný.[9],[29],[30]



Obrázek 15 Graf závislosti termické stability síranu vápenatého a jeho hydrátů v kyselině fosforečné na hmot. % P₂O₅

Rozklad fosfátu v rámci všech tří výrobních způsobů je prováděn v betonových reaktorech obdélníkového či kruhového tvaru. Reakční teploty se v případě dihydrátového procesu pohybují od 70–80 °C, v případě hemihydrátového při 85–100 °C. Koncentrace použité kyseliny sírové se pohybuje okolo 93 hmot. %. Reaktory mohou být vícekomorové nebo samostatně stojící jednotky. Původně měly charakter sériově propojených nádrží, v dnešní době se stavějí jako samostatně stojící jednotky, ve kterých je snadněji dosaženo dokonalé cirkulace vzduchu a celé směsi. To má zásadní vliv na typ krystalové struktury vznikajícího síranu. Promíchávání a rovnoměrná distribuce suspenze je zajišťována vrtulovitými míchadly. Každý reaktor také obsahuje odtah vznikajících plynů a zařízení na zachytávání fluoru, jež je uvolňován z rozkládaného fosfátu. Např. kruhový reaktor je tvořen dvěma mezikružími. Do vnějšího mezikruží je dávkován rozemletý fosfát, který je intenzivně promícháván míchadly, rozmístěných rovnoměrně po celém vnějším prstenci. Část zreagované suspenze přetéká vnější prstencem do střední části reaktoru, odkud je vedena na filtraci. Jiný typ reaktoru využívá k přenosu suspenze odstředivá čerpadla.[29]

Dalším krokem je filtrace, kdy je vlhká kyselina fosforečná odtahována z pevných látek užitím částečného vakua, a zbylé množství ulpěné na povrchu sádrovce je vymyto vodou. Vypouštění filtračního koláče se provádí nakláněním filtračních pánví, pomocí šnekového dopravníku nebo stripováním z pásu. Promývání se provádí 2–3krát a získaná promytá

kyselina je odváděna odděleně a recyklována do reaktoru. Ztráty v případě dihydrátového procesu se pohybují do 5 % u hemihydrátového činí až 10 %.[29]

Rozdíl mezi hemihydrátovým a dihydrátovým procesem netkví pouze v reakčních teplotách, ale také ve zpracování vstupní fosfátové rudy, či charakteru výsledné kyseliny fosforečné a procesů spojených s jejím čištěním. V rámci dihydrátového procesu je kyselina sírová (93 hmot. % H_2SO_4) dávkována v jiném místě než fosfát. Díky tomu dochází alespoň k částečnému naředění kyseliny před smíšením obou reakčních produktů. Pokud by tomu tak nebylo, koncentrovaná kyselina by na povrchu částic vytvořila povlak síranu vápenatého a reakce by dále neprobíhala. Z toho důvodu musí být také fosfátová hornina před vstupem do reaktoru rozemleta na jemné částice. Dalším úskalím výrobního procesu je přesycení CaSO_4 , které se reguluje kontrolovaným ředěním. Vzniklá kyselina fosforečná dosahuje koncentrace 28–32 hmot. % P_2O_5 , která je většinou pro další použití nedostačující, a je tedy nutné její další zahuštění, nejčastěji prováděné ve vakuových odparkách. Výhodami dihydrátového procesu jsou zejména užití nižších výrobních teplot, které předcházejí problémům s korozí zařízení, dále možnost využití většiny fosfátových hornin a vhodnost pro velkoobjemové výhody.[9],[29],[30]

Poptávka po kyselině fosforečné souvisí zejména s fosfátovými hnojivými. Pro jejich výrobu je nejčastěji používaná koncentrace okolo 50 hmot. % P_2O_5 . To iniciovalo vznik výrobních procesů, které by vyráběly koncentrovanější kyselinu, a zároveň tak šetřily poměrně velkou část energie, která je spojena se zakondenzováním H_3PO_4 produkované dihydrátovým procesem. Došlo tedy k rozvoji hemihydrátového výrobního procesu či procesů kombinovaných, spojujících oba typy. Hemihydrátový způsob dává vznik kyselině s obsahem od 45–50 hmot. % P_2O_5 . Díky vyšším reakčním teplotám se nemusí pracovat s jemnozrnným fosfátem a dochází také ke zvýšení reakční rychlosti. Získaná H_3PO_4 obsahuje méně síranových aniontů a dalších nečistot. Menší velikost částic ale může vést k problémům s filtrací. Požadavky na technologická zařízení u tohoto postupu vyšší a je zde i nižší výtěžnost než u dihydrátového procesu.[9],[29],[30]

Kombinovaný způsob označovaný DH/HH nebo HH/DH, dle toho, která z modifikací síranu vzniká jako první, spojuje výhody obou již zmiňovaných procesů. Na světě je asi 60 továren, které do výrobního procesu zařadily vznik hemihydrátu síranu vápenatého a více než polovina z nich pracuje dle HH/DH procesu. Fosfát je nejprve rozkládán při teplotě 100 °C, kdy vzniká $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Teplota v reaktoru je následně snížena na 50–60 °C, čímž dochází k přeměně na $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Přeměna je podporována přidáváním filtračního

koláče (očkovaním). Vzniklý sádrovec je odfiltrován a vzniklá H_3PO_4 dosahuje koncentrací 28–32 hmot. %, nutné je tedy následné zakoncentrování, nicméně kompenzací je velká výtěžnost, která činí až 97% P_2O_5 a čistý $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Výhodou je také vznik velmi čistého sádrovce. Kombinovaný proces DH/HH započíná výrobní proces tvorbou dihydrátu při teplotách 60–80 °C. Následuje separační proces a následná suspendace filtračního koláče v kyselině sírové tentokrát při teplotě 100 °C. Výsledná fosfosádra je odfiltrována a získaná H_3PO_4 obsahuje 33–38 hmot. % P_2O_5 a výtěžnost činí 96–98%. [29]

Největší výhodou kombinovaného procesu je produkce relativně čistých vedlejších produktů, které mohou být dále využity ve stavebním průmyslu. I přesto zůstává celosvětově nejpoužívanějším extrakčním způsobem dihydrátový proces. Sádrovec vzniklý tímto způsobem ale nedosahuje potřebných kvalit, a je proto ukládán na skládky, a činí tak velký environmentální problém. Uvádí se, že na 1 tunu získaného P_2O_5 je vyprodukována 4–6 tun CaSO_4 . Největší výrobní závody jsou díky pokročilým technologiím schopny produkovat až 1000 tun P_2O_5 za den.

V průběhu kondenzačního procesu se projevují nečistoty obsažené ve fosfátových rudách, a to zejména fluor a křemík, vedoucí ke vzniku směsí HF a SiF_4 . Vzniká zejména velké množství odpadních plynů s obsahem fluoru. Tyto emise řeší výrobní podniky instalováním zařízení na výrobu H_2SiF_6 . Díky tomu je zachyceno až 95 % uvolňovaného fluoru a zároveň vzniká zajímavý vedlejší produkt, 15–25% roztok H_2SiF_6 , která se uplatňuje při výrobě AlF_3 a jiných sloučenin fluoru. Získaná extrakční kyselina obsahuje řadu dalších nečistot. Pro využití kyseliny na výrobu fosfátových hnojiv je důležité zejména odstranění arsenu a kadmia. [29] Arsen se odstraňuje stejným způsobem jako v případě termické kyseliny fosforečné (*Termický způsob, str. 42*). Kadmium se odstraňuje protiproudou extrakcí pomocí izopropylalkoholu. [10] Kationty kovů železa, hliníku, vápníku a hořčíku jsou odstraňovány neutralizačními reakcemi s hydroxidem sodným, kdy se vzniklé sraženiny odstraňují filtrací. Primárním čistícím postupem je více proudová kapalinová extrakce. Tímto způsobem lze u finálního produktu dosáhnout stejné čistoty jako u termické kyseliny. Vyrobená kyselina fosforečná je smíchána s organickým rozpouštědlem, za vytvoření dvou fází. Jedna fáze obsahuje organické rozpouštědlo s čistou H_3PO_4 , vodná fáze obsahuje zbylou vodnou kyselinu společně s nečistotami. Čistá kyselina je z organické fáze získána zpětnou extrakcí s vodou nebo oddestilováním rozpouštědla. [7]

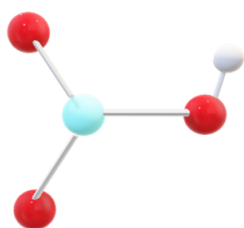
3. PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části bakalářské práce se zabývám výrobou výše popsaných anorganických kyselin na území České republiky. Jsou zde uvedeny tabulky, grafy a schémata, která jsem vytvořila na základě odborných konzultací s technologi z jednotlivých podniků. Nejprve přehledně uvádím všechny výrobce, následně se každé z kyselin věnuji podrobněji zvlášť. Praktická část je tak členěna na několik sekcí, přičemž každá odpovídá jedné kyselině. V jednotlivých sekcích je vždy uvedena tabulka, která přehledně popisuje výrobní praxi (obsahuje informace o technologiích, surovinách a množstvích vyrobené kyseliny vztahených k jednotlivým výrobním podnikům). Dále je zde uveden komentář k výrobním postupům u jednotlivých provozů (pokud mi informace byly poskytnuty), doplněné o technologické schéma, které pomocí technologických značek zobrazuje popisovanou výrobu. V práci jsou též zařazena bloková schémata, jež výrobní proces fázují na jednotlivé kroky, a umožňují tak čtenáři se ve výrobním procesu lépe orientovat. Všechna tato schémata byla vytvořena na základě spolupráce s technologi z oslovených výrobních podniků. Každé schéma je kombinací více zdrojů, kdy finální podoba byla konzultována s odborníky z praxe, kteří připojili své komentáře a návrhy na zlepšení. Uvedená schémata nekopírují přesně užitou technologii v oslovených výrobních podnicích, ale jsou zobecněním, které vystihuje celý výrobní proces. Každá společnost si vždy technologii dotváří na základě svých individuálních výrobních podmínek a priorit a celkové uspořádání technologie je součástí know-how každého podniku, které si náležitě střeží. Z toho důvodu je primárním cílem schémat zejména pomoc s pochopením výrobního procesu než detailní popis konkrétních technologií.

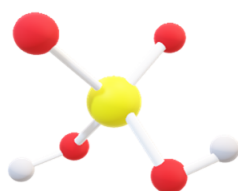
Důležitou součástí práce je přiložená prezentace, kde jsem vytvořená schémata převedla do pohyblivé formy a připojila k jednotlivým zařízením komentář. Cílem této prezentace je mnou zpracované téma převést do didaktické formy, která by mohla studentům vysokých škol pomoci k lepšímu pochopení této problematiky.

3.1. VÝROBA ANORGANICKÝCH KYSELIN V ČESKÉ REPUBLICE

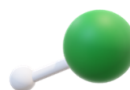
V České republice neexistuje žádná asociace, která by sdružovala výrobní podniky, zabývající se výrobou anorganických kyselin. Důvodem by mohl být fakt, že vyráběné kyseliny jsou často součástí výroby jiných látek, které představují hlavní výrobní artikly dané společnosti a na volný trh je uvolněna pouze malá část z celkové produkce kyseliny. Přehled českých výrobců a jimi produkovaných kyselin je uveden na *Obrázek 16 Výrobní podniky operující na území ČR, které vyrábí anorganické kyseliny.*



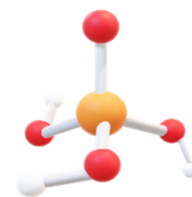
- Synthesia, a.s.
- BorsodChem MCHZ, s.r.o.
- Lovochemie, a.s.



- Synthesia, a.s.
- SPOLANA, s.r.o.
- PRECHEZA, a.s.



- SPOLCHEMIE
- SPOLANA, a.s.



- Fosfa, a.s.

Obrázek 16 Výrobní podniky operující na území ČR, které vyrábí anorganické kyseliny

Kyselina chloristá se v České republice nevyrábí (jediným provozovatelem membránové elektrolýzy v ČR je společnost SPOLCHEMIE, a.s. která elektrolyticky vyrábí pouze hydroxidy).

3.2.KYSELINA DUSIČNÁ

V České republice je realizována výroba zředěné i koncentrované kyseliny dusičné. Zředěná kyselina dusičná je vyráběna Ostwaldovým procesem, zahrnujícím katalytickou oxidaci amoniaku, a následnou absorpci vzniklých nitrózních plynů ve vodě. Základní výrobní kroky popisuje *Schéma 2 Ostwaldův proces*.

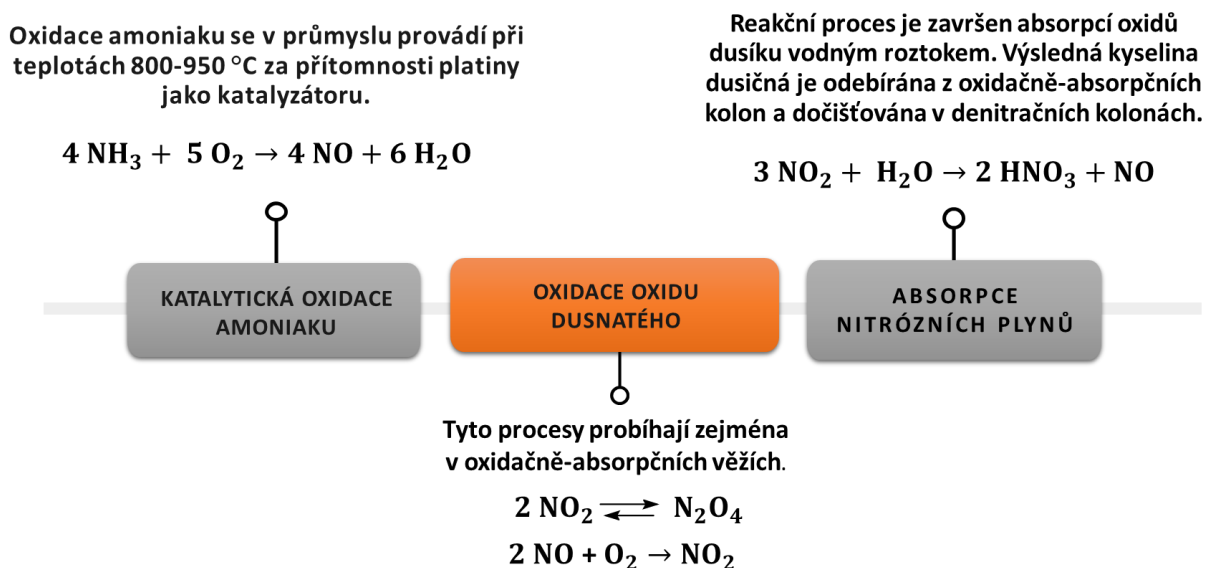


Schéma 2 Ostwaldův proces

Výrobou zředěné kyseliny dusičné se zabývají výrobní podniky: BorsodChem MCHZ, s.r.o.; Synthesia, a.s. a Lovochemie, a.s. Ve všech podnicích je kyselina dusičná vyráběna monotlakou technologií (tzn. katalytická oxidace amoniaku a absorpce nitrózních plynů probíhá za užití stejného výrobního tlaku). Dvoutlakou technologii neužívá žádný z podniků operujících na území ČR. Nejbliže našim hranicím je tato technologie používána ve společnosti Duslo, a.s, sídlící ve slovenské Šaře. Tato společnost spadá do holdingu Agrofert a zabývá se výrobou minerálních hnojiv a dalších průmyslových chemikálií.

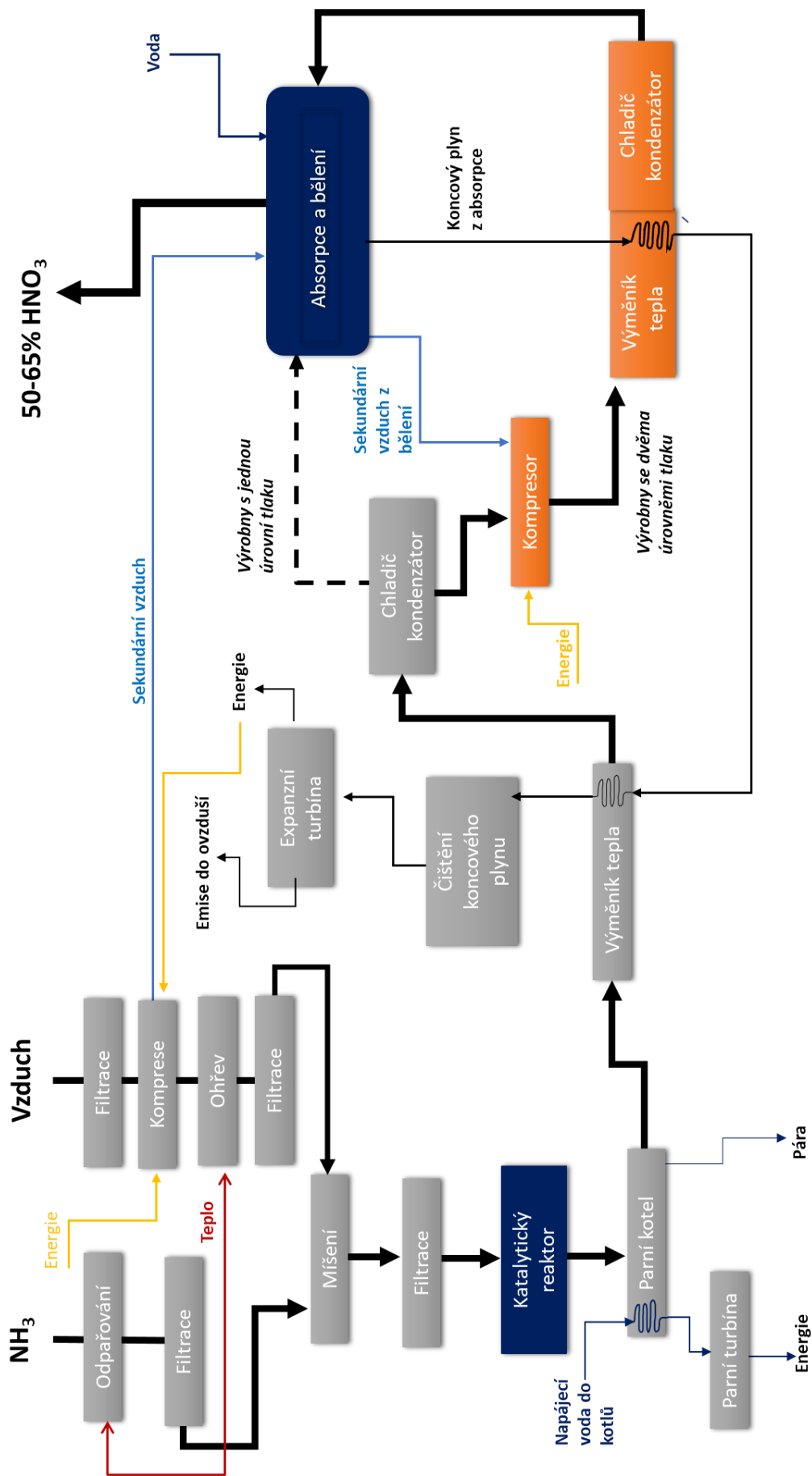


Schéma 3 Blokové schéma výroby zředěné kyseliny dusičné

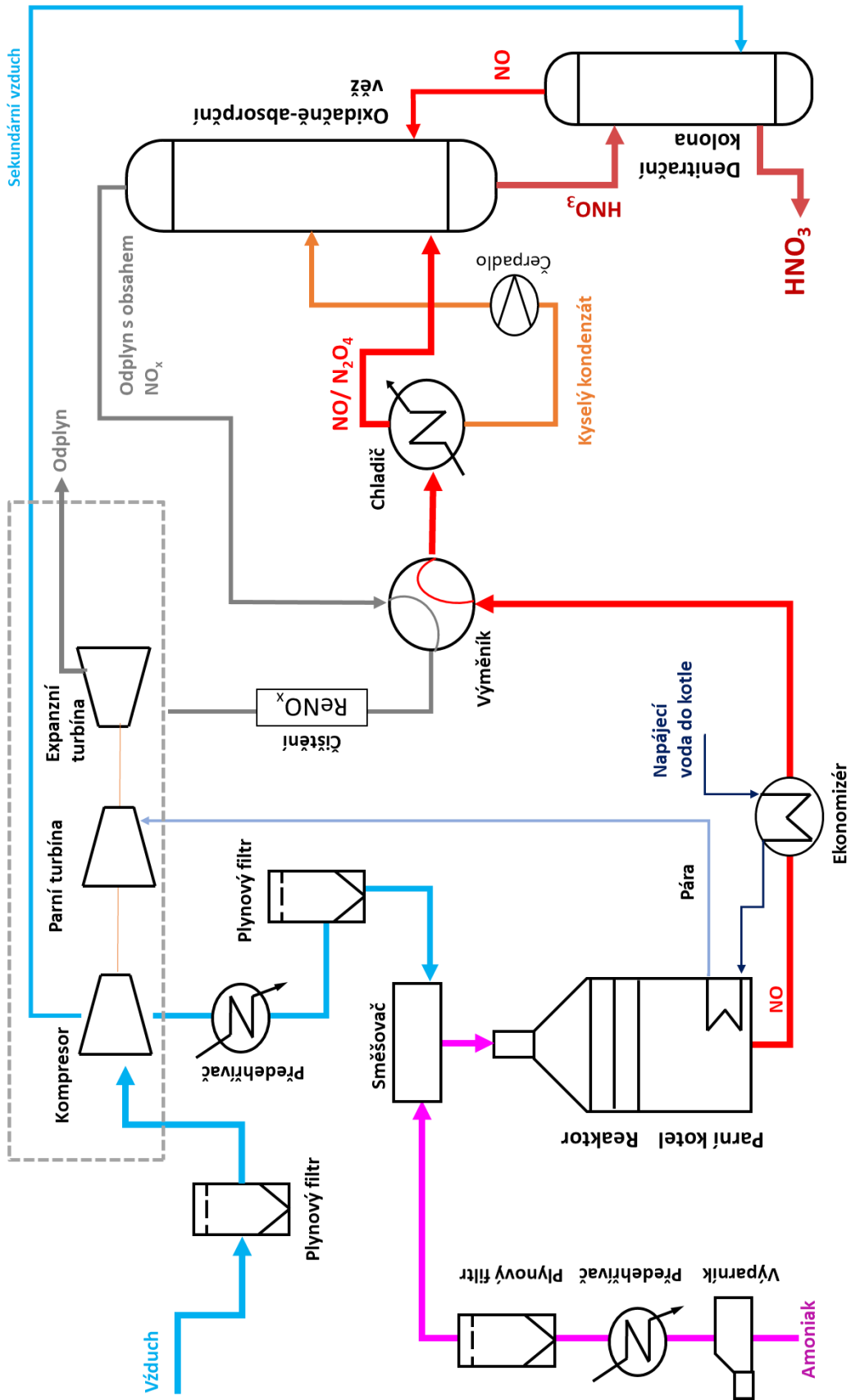


Schéma 4 Výroba zředěné kyseliny dusičné - monotlaká technologie

Tabulka 1 Podniky v ČR vyrábějící zředěnou kyselinu dusičnou

SPOLEČNOST	TECHNOLOGIE	KONC. [HMOT. %]	KAPACITA [TUN/ROK]	ZDROJE SUROVIN
BorsodChem MCHZ, s.r.o.	Katalytická oxidace amoniaku Monotlak	52 hmot. %	75 000	Amoniak dovážen.
Synthesia, a.s. [31]	Katalytická oxidace amoniaku Monotlak	50 hmot. % 65 hmot. %	*	*
Lovochemie, a.s.	Katalytická oxidace amoniaku Monotlak	*	85 000	Amoniak odebírán ze skupiny Agrofert a od PKN ORLEN UNIPETROL Litvínov. (Všechny dopravy probíhají po železnici.)
		*	355 000	

Tabulka 2 Podniky v ČR vyrábějící koncentrovanou kyselinu dusičnou

SPOLEČNOST	TECHNOLOGIE	KONC. [HMOT. %]	KAPACITA [TUN/ROK]
BorsodChem MCHZ, s.r.o	Frakční destilace nadazeotropické kyseliny	> 98 %	55 000
	Extrakční rektifikace s MgNO ₃	98 %	30 000
Synthesia, a.s.	*	98 %	*

BorsodChem MCHZ, s.r.o

Ve výrobním řetězci BorsodChem MCHZ, s.r.o. je kyselina dusičná vyráběna na třech výrobních jednotkách. Většina kyseliny je určena pro vnitřní potřeby závodu a pouze malá část z celkové produkce je uvolněna na externí prodej.

* Informace nebyly poskytnuty

Zředěná kyselina s koncentrací 52. hmot. % se získává katalytickým spalováním amoniaku na platinových sítích a následnou absorpcí oxidů dusíku ve vodě (jedná se tedy o výše popsaný Ostwaldův proces). Tato kyselina se používá výhradně pro výrobu nitrobenzenu (který se dále zpracovává a anilin) a část je použito pro výrobu koncentrované kyseliny dusičné. Výrobní kapacita toho zařízení je 75 000 tun/rok.

Koncentrovaná kyselina dusičná je v BorsodChem vyráběna hned dvěma způsoby. První zařízení s výrobní kapacitou 55 000 tun/rok využívá technologie založené na katalytickém spalování amoniaku na platinových sítích s následnou absorpcí nitrozních plynů do 70% kyseliny dusičné. Vzniklá nadazeotropická směs (konc. zhruba 80 hmot. %) je dále zpracovávána v rektifikační koloně za vzniku koncentrované kyseliny, jejíž hlavním odbytem je zejména výroba nitrobenzenu.

Druhý typ zařízení s výrobní kapacitou 30 000 tun/rok využívá pro výrobu koncentrované kyseliny zředěnou HNO_3 , která se pomocí dehydratačního činidla, dusičnanu hořečnatého, koncentruje na konečný 98 hmot. %. Jedná se o tzv. extrakční rektifikaci. I tato kyselina se spotřebovává zejména pro výrobu nitrobenzenu.

Lovochemie, a.s.

Společnost Lovochemie, a.s. je největším producentem dusíkatých a vícesložkových hnojiv v České republice a část zředěné kyseliny dusičné, tvořící základ svých výrob, si do jisté míry také sama vyrábí. Spotřeba kyseliny je ale značně vysoká, proto je společnost nucená také určitou část kyseliny dovážet z externích zdrojů (jedná se o spolupráci mezi jednotlivými společnostmi koncernu Agrofert). V Lovochemii je kyselina dusičná vyráběna na dvou monotlakých jednotkách. Starší jednotka má kapacitu cca 85 000 t/rok a druhá novější cca 355 000 t/rok. Produkované kyseliny se liší svojí koncentrací.

Synthesia, a.s.

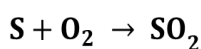
Společnost Synthesia ve svém produktovém portfoliu nabízí kyselinu dusičnou o třech různých koncentracích. Technická (zředěná) je nabízena o koncentracích 50 a 65 hmot. %, koncentrovaná potom jako 98%. Koncentrovaná kyselina dusičná se v podniku využívá pro výrobu nitrocelulózy, která je jedním z hlavních produkčních artiklů společnosti.[31]

3.3. KYSELINA SÍROVÁ

V České republice je veškerá kyselina sírová vyráběná kontaktním procesem (znázorněno na *Schéma 5 Kontaktní proces – výroba kyseliny sírové*). Zdrojem SO₂ je zejména spalování síry, která je nejčastěji získávána tzv. Clausovým procesem při odsířování ropných frakcí a zemního plynu. V rámci Clausova procesu jsou všechny sloučeniny obsahující síru (organické i anorganické) hydrogenačně transformovány na H₂S, jež se katalyticky převádí na elementární síru, která se následně kondenzuje. Do podniků je potom síra nejčastěji dopravována v cisternách po železnici. Pokud během transportu dojde ke ztuhnutí (teplota tání 112,8–119,3 °C – podle modifikace), je síra ve výrobních podnicích za pomoci horké páry opět převáděna do kapalného stavu. Síra získaná Clausovým procesem je velmi čistá (více než 99 %, zbytek tvoří popeloviny z procesu), proto na rozdíl od síry kopané, není nutné její další čištění.

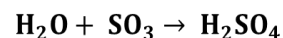
V některých výrobních zařízeních (SPOLANA, s.r.o.; Synthesia, a.s.) je výroba kyseliny sírové propojena s výrobou olea. Oleum je roztok oxidu sírového v kyselině sírové a ve výrobních podnicích vzniká obdobně jako kyselina sírová s tím rozdílem, že jedna z absorpčních věží užívá jako absorpční kapalinu právě roztok olea.

Kapalná síra je nastříkovaná do pece, kde je za uvolnění velkého množství tepla, převedena na oxid siřičitý. Reakční teploty se pohybují v rozmezí 900-1500 °C.



SPALOVÁNÍ SÍRY

SO₃ je absorbován v koncentrované kyselině či oleu v absorpčních věžích. Reakce je silně exotermní.



ABSORPCE
SO₃ v H₂SO₄

KONVERZE
SO₂ na SO₃

Konverze je prováděna v etážovém reaktoru, obsahujícím katalyzátor na bázi V₂O₅.

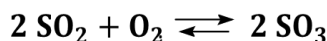
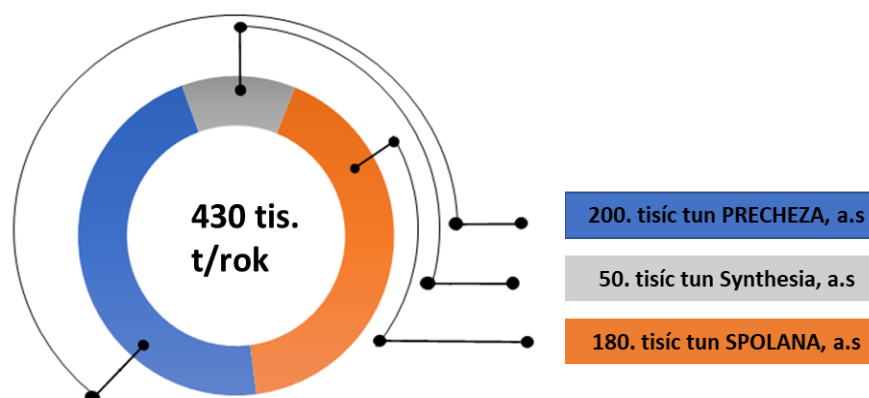


Schéma 5 Kontaktní proces – výroba kyseliny sírové

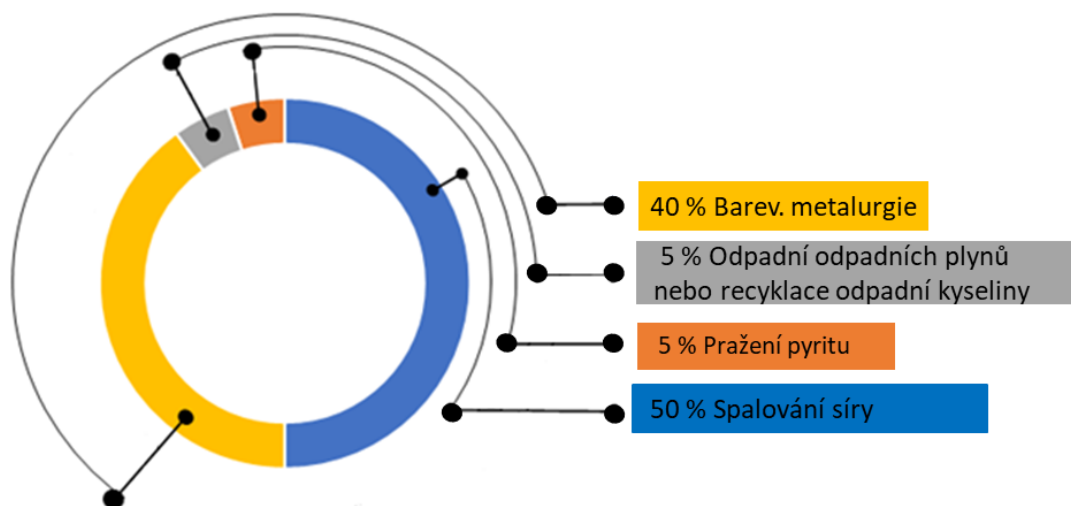
Celková instalovaná kapacita výroben v ČR činí 430 tis. t/rok. Největším výrobcem je společnost PRECHEZA, a.s. Rozložení výroby a výrobní kapacita jsou prezentovány na Uvedená čísla představují výrobní kapacity jednotlivých zařízení. Tato data se vždy stahují na 100% kyselinu sírovou (jedná se tedy o údaj, ve kterém je zahrnuta rovněž produkce olea).



Obrázek 17 Výrobní kapacity výroben kyseliny sírové v ČR

Do podzimu roku 2020 se výrobou kyseliny sírové zabývala též Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. Výrobní kapacita společnosti činila 20 tis. t/rok. Tato kyselina byla vyráběna za tzv. mokré katalýzy, kdy zdrojem SO_2 byl H_2S , který byl získán v rámci procesu Rectisol, při úpravě surového syntézního plynu.

Konzultace s odborníky mi přinesly rovněž informace týkající se výroby kyseliny sírové v Evropě a Turecku (Turecko je do Evropských zemí zařazováno, protože mezi tureckými a evropskými spotřebiteli existují úzké obchodní vazby). V těchto regionech je výroba kyseliny klasifikována do 4 kategorií, dle technologie získávání SO_2 . Jedná se o technologie na spalování síry (tzv. sulphur burning), barevnou metalurgii (SO_2 je získáván z výrob neželezných kovů); pražení sulfidu olovnatého a pyritu; a zpracování odpadních plynů a odpadní kyseliny. Celková výrobní kapacita instalovaná v uvedených regionech činí okolo 25 milionů t/rok (Evropa myšleno EU, UK, Norsko a Švýcarsko). Její využití se pohybuje od 75–90 % v závislosti na hospodářském cyklu.



Obrázek 18 Zdroje oxidu siřičitého v Evropě (EU, Švýcarsko, Norsko) a Turecku

Tabulka 3 Podniky v ČR vyrábějící kyselinu sírovou

SPOLEČNOST	TECHNOLOGIE	KONC. [HMOT. %]	KAPACITA² [TUN/ROK]	Zdroje surovin
PRECHEZA, a.s.	Spalování kapalně síry	< 98 %	200 000	Petrochemický průmysl (doprava po železnici)
	Pražení zelené skalice	< 88 %	30 000	Vedlejší produkt při výrobě titanové běloby
Synthesia, a.s.	Spalování kapalně síry	Kyselina sírová 98 %	50 000	*
		Oleum 25 % SO₃ v H₂SO₄		
SPOLANA, s. r. o.	Spalování kapalně síry	Kyselina sírová 94–96,5 %	180 000	Petrochemický průmysl (doprava po železnici)
		Oleum 25–32 hmot. % SO₃ v H₂SO₄		

Společnost Synthesia má ve svém produktovém portfoliu rovněž v nabídce též kyselinu sírovou pro akumulátory, o koncentraci 33–40 hmot. %. Vedení společnosti ale nechtělo poskytnout žádné další informace, proto jsem pro nedostatek informací tuto položku do tabulky nezahrnula.

² Kapacita je uváděna vždy na 100% H₂SO₄

* Informace nebyly poskytnuty

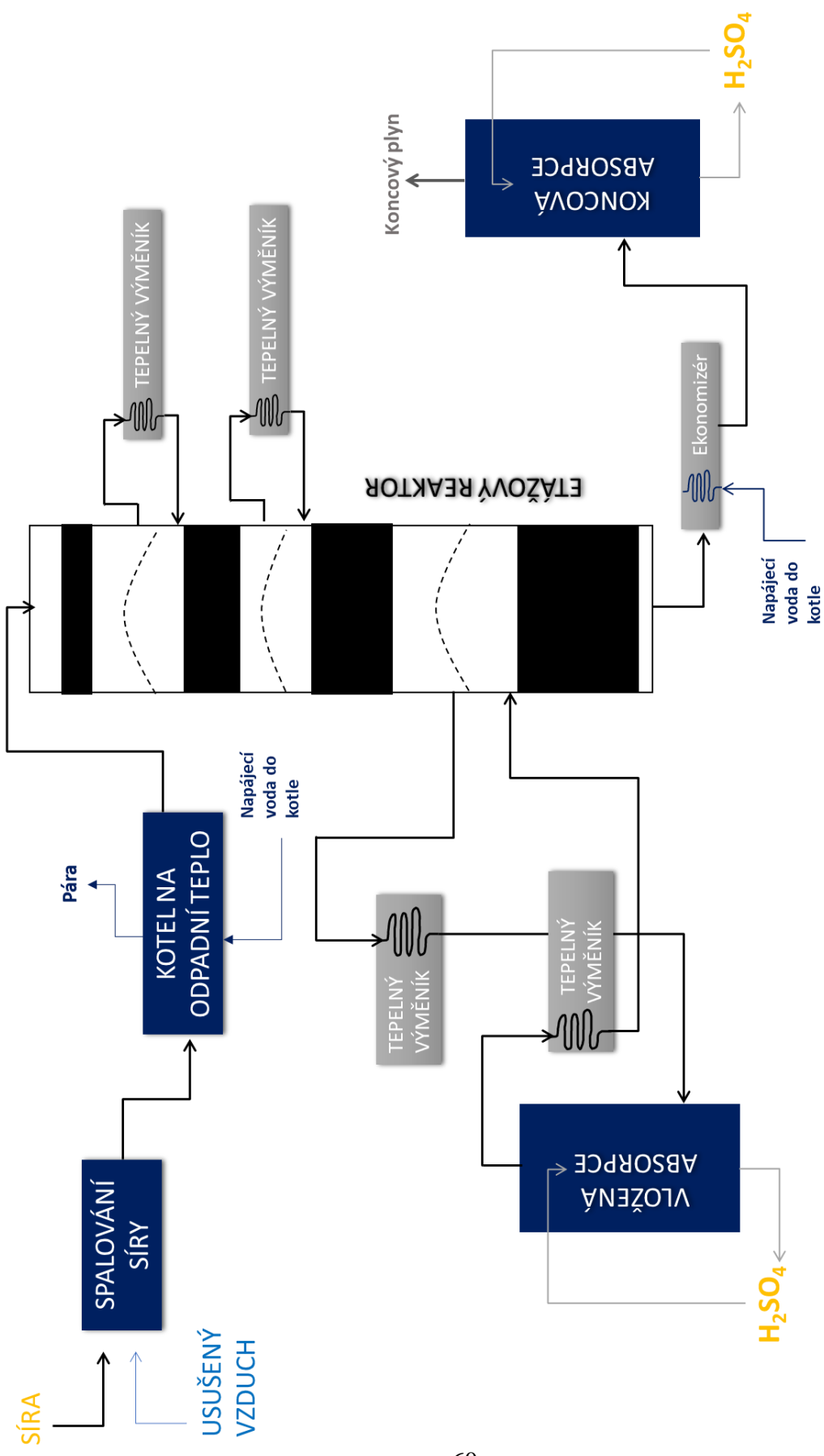
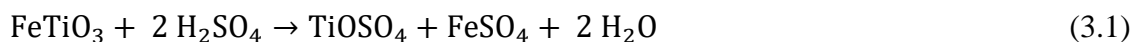


Schéma 6 Blokové schéma výroby kyseliny sírové

PRECHEZA, a.s.

Většina kyseliny, která se ve společnosti PRECHEZA vyrobí, není uvolněna pro externí prodej, ale je využita pro výrobu hlavního produkčního artiklu společnosti, kterým je titanová běloba. Ta se zde vyrábí tzv. sulfátovým procesem, založeném na exotermním rozkladu ilmenitu kyselinou sírovou (znázorněno obecnou rovnicí (3.2)).



Kyselina sírová je v PRECHEZE vyráběna ve dvou výrobnách. Ve velké výrobně (představující hlavní výrobní jednotku) se jedná o technologii založenou na spalování síry. Spalování probíhá ve válcové horizontální stacionární peci, kde se síra spaluje se vzduchem, který se předem vysušil v sušící věži. Oxidace vzniklého SO₂ probíhá v etážovém reaktoru. Jedná se o reaktor s vnější výměnou tepla, reakční plyny opouštějící jednotlivé etáže jsou tedy hnány do výměníků, které leží mimo reaktor (druhým typem je reaktor s vnitřní výměnou tepla, kdy jsou reakční plyny ochlazovány systémem chladičů umístěnými mezi vnitřní nádobou a pláštěm reaktoru). Vzniklý SO₃ je absorbován ve dvojici věží. První je vložena před vstupem na čtvrtou etáž – tzv. vložena absorpční věž (jedná se tedy o oxidaci s vloženou absorpcí), druhá je umístěna až za výstupem z reaktoru. Absorpční kapalinou je vždy koncentrovaná kyselina sírová.

Druhá výrobní slouží zejména ke zpracování odpadních plynů z výroby železitých pigmentů. Zde se pracuje s praznými plyny, které vznikají pražením zelené skalice (FeSO₄·7H₂O), která odpadá z výroby titanové běloby. Obsah SO₂ vzniklého kalcinací skalice by ale pro vstup do reaktoru nebyl dostačující, proto se reakční směs doplňuje oxidem vzniklým při spalování síry. Rozdíl mezi oběma procesy je zejména v tom, že při zpracování zelené skalice nedochází k vysušení plynů. V technologii je tedy přítomna voda, která vzniká při kalcinaci skalice. Z tohoto důvodu takto získaná kyselina dosahuje maximální koncentrace 88 %.

SPOLANA, s.r.o.

Také ve SPOLANĚ je reakční uspořádání založené na dvoustupňové oxidaci s vloženou meziabsorpcí. Na rozdíl od PRECHEZY zde vzniklý oxid sírový není absorbován pouze v roztoku koncentrované kyseliny, ale do výrobního procesu je též integrována olejová absorpční věž. SPOLANA je tedy producentem jak koncentrované kyseliny sírové

(distribučované v koncentracích 94,0–96,5 hmot %), tak olea (roztoku SO_3 v H_2SO_4 ; parametry distribuovaného jsou 25–32 hmot. % volného SO_3). Výroba olea je ve společnosti SPOLANA přidružena k výrobě kaprolaktamu, který je jedním z hlavních produkčních artiklů společnosti.

Kaprolaktam je organická sloučenina, která se primárně využívá pro výrobu polyamidu 6, jež dále slouží pro výrobu umělých vláken jako silon, nylon či peron. Tyto polymery se pro svou pružnost využívají zejména v textilním průmyslu, např. pro výrobu sportovního oblečení. Oleum se při výrobě kaprolaktamu využívá v sekci tzv. Beckmanova přesmyku, kde vytváří bezvodé prostředí (váže přebytečnou vodu ze surovin). Z celkové produkce jednotky kyseliny sírové (vztaženo na 100% kyselinu sírovou) je zhruba polovina uvolněna na externí prodej.

Výroba kyseliny sírové ve SPOLANĚ rovněž začíná válcovou horizontální pecí, kde je síra spalována na oxid siřičitý. Siřičitý plyn dále pokračuje přes parní kotel do kontaktního reaktoru, obsahujícím čtyři patra, na kterých je umístěn katalyzátor na bázi oxidu vanadičného. Jedná se opět o kontaktní reaktor s vnější výměnou tepla, která je realizována obdobným způsobem jako v závodě PRECHEZA. Po průchodu třetí etáží plyn vstupuje do vložených absorpčních věží. Zde se proud plynu dělí: a) jeden podíl vstupuje do oleového absorbéru; b) druhý podíl pokračuje rovnou na druhý vložený absorbér. V oleovém absorbéru je oxid sírový z procesního plynu absorbován oleem o koncentraci 25–32 % volného SO_3 . Plyn vystupující z oleového absorbéru se poté připojí k druhému podílu plynu, protože ještě stále obsahuje určitý podíl neabsorbovaného oxidu sírového, a s tímto druhým podílem plynu vstupuje do druhého absorbéru. Zde jako absorpční médium slouží kyselina sírová o koncentraci 98,3–98,5 % hm. Výroba olea a kyseliny je tedy vzájemně propojený proces a za běžného provozu vznikají obě komponenty, jak koncentrovaná kyselina, tak oleum, a to v libovolném poměru od 1:2 do 2:1. Výroba může probíhat bez účasti oleové absorpční věže, jedná se ale pouze o časový interval na úrovni hodin. V tomto případě jsou plyny hnány rovnou do věže s koncentrovanou kyselinou. Tento proces ale dlouhodobě není možný, protože k tomu technologie ve SPOLANĚ není uzpůsobena.

Oleum není na konstrukční materiály tak náročné jako kyselina sírová, oleový absorbér tedy nemusí být vyžděn kyselinovzdornou vyzdívkou. Aby mohla absorpce probíhat s dostatečnou rychlostí a účinností, musí být dodrženy určité parametry z hlediska obsahu SO_3 v plynu. Pro absorpci jsou totiž rozhodující parciální tlak SO_3 , který musí být ve vstupujícím plynu větší než parciální tlak SO_3 nad roztokem olea, resp. nad kyselinou

sírovou. Vliv hraje rovněž teplota. Po absorpci se tzv. vratný plyn (vystupující z vložené absorpční věže) na zápalnou teplotu čtvrté etáže ohřívá vedením přes všechny tři tepelné výměníky (umístěnými za výstupem z každé etáže kontaktního reaktoru). Plyn postupuje ve směru vzrůstajícího tepelného gradientu. Nejprve tedy prochází třetím výměníkem (umístěným za třetí etáží), následně druhým a nakonec prvním. (Plyn vystupující z první etáže má nejvyšší teplotu, protože je zde zoxidováno největší množství SO₂.) Po výstupu z kontaktního reaktoru je plyn veden přes ekonomizér do koncové absorpční věže.

Teplo, které je během výroby kyseliny sírové uvolněno, je využíváno na několika místech. Ve SPOLANĚ i PRECHEZE je součástí výrobní jednotky parní kotel, který je umístěn za spalovací pecí. Napájecí voda do parního kotle je předeřívána v ekonomizéru, který je umístěn v obou provozech na výstupu čtvrté etáže. Ve SPOLANĚ k ohřevu páry slouží rovněž přehřívák páry, umístěn za první etáží. Součástí parního kotle je parní buben, kde je oddělena horká pára od kapiček vody. Odtud již pára putuje na přehřívák páry a poté již parovodem do jiné části závodu, kde své teplo odevzdá (slouží tedy jako teplotné médium). V PRECHEZE je pára hnána na protitlakou turbínu (zde je výsledkem elektrická práce), a proto jsou požadované parametry páry jiné než ve SPOLANĚ. Mimo jiné je to též jeden z důvodů, proč je technologie konstruována jiným způsobem. Většina reakčního tepla je zde využita pro úpravu parametrů získané páry. Tzv. vratný plyn (vystupující z vložené absorpční věže) je hnán dvěma výměníky ležící za výstupem ze třetí etáže. Teplo reakčních plynů vystupující z první a druhé etáže je využito k dosažení požadovaných parametrů technologické páry.

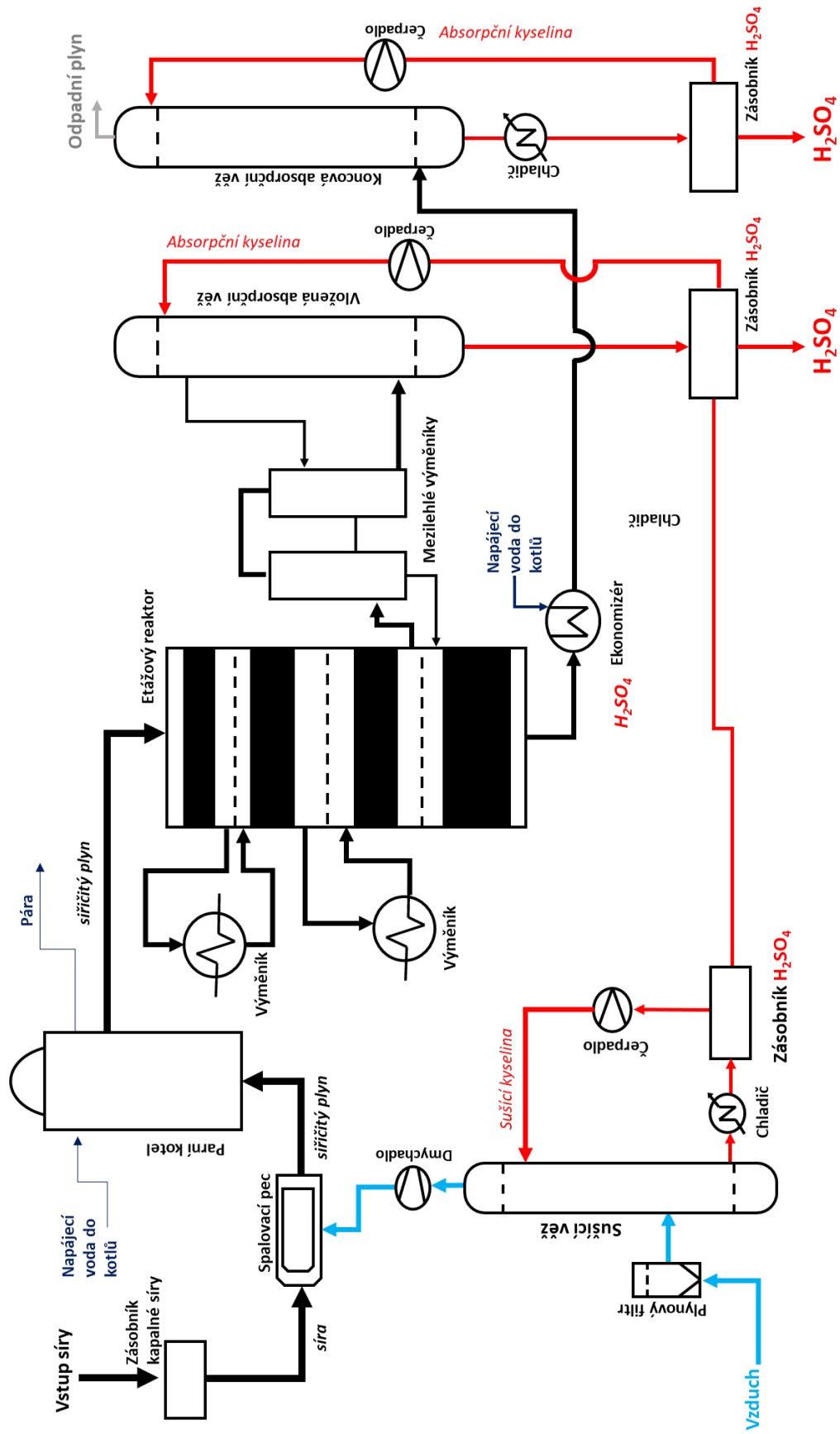


Schéma 7 Výroba kyseliny sírové s vloženou meziabsorpcí
(Technologie založená na spalování síry)

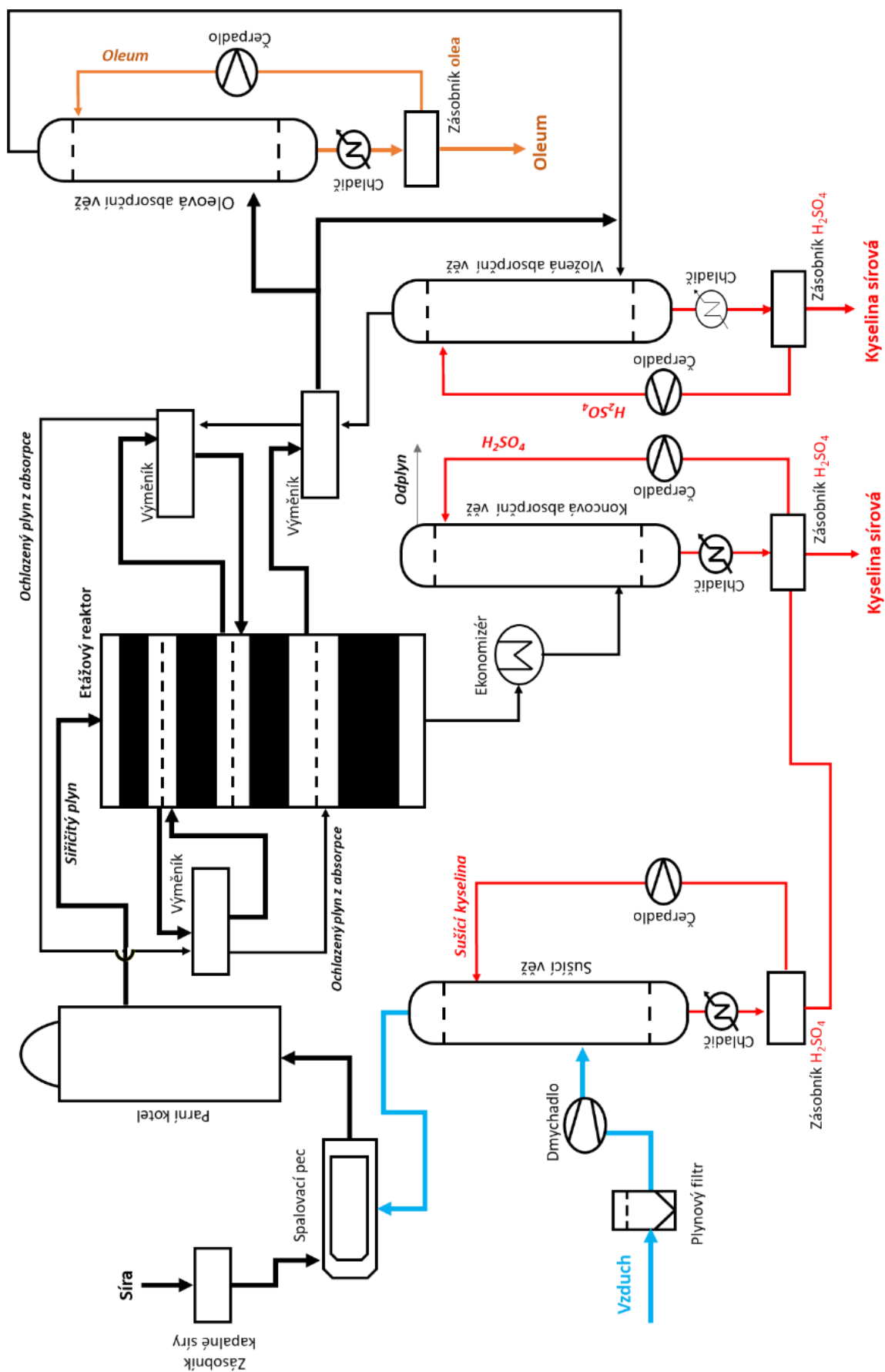


Schéma 8 Výroba kyseliny sírové a olea (Technologie založená na spalování síry)

3.4.KYSELINA CHLOROVODÍKOVÁ

Výroba kyselina chlorovodíkové se od výrob ostatních kyselin v mnohém liší. Kyselina chlorovodíková je nejčastěji produkována v rámci výrob jiných chemických látek. Vzniká tedy jako vedlejší produkt, který je ze směsi oddělen a čištěn na základě požadavků na jeho další zpracování. V některých případech potom vzniká jako produkt spalování organických derivátů, pro které podnik nemá jiné další využití. Většina takto získané kyseliny je následně ve výrobně opětovně zpracována a vzniká tak určitý cyklus, ze kterého je pouze malá část kyseliny odebírána na externí prodej. Jedinou přímou výrobní cestou, kdy HCl je opravdu hlavním požadovaným produktem je přímé slučování vodíku a chloru. S tímto způsobem je možné se setkat u společnosti SPOLCHEMIE. Nutné je ale podotknout, že i zde je výroba kyseliny procesem navazujícím a většina kyseliny je určena pro vlastní účely. Dalším výrobcem je společnost SPOLANA, kde se kyselina chlorovodíková získává spalováním destilačních zbytků a odplynů z výroby vinylchloridu ve spalovací jednotce a absorpcí spalin ve zředěné kyselině chlorovodíkové.

Tabulka 4 Podniky v ČR vyrábějící zředěnou kyselinu chlorovodíkovou³

SPOLEČNOST	VÝROBA KYSELINY	KONC. [HMOT. %]	KAPACITA [TUN/ROK]	ZDROJE SUROVIN
SPOLCHEMIE, a. s.	Slučování chloru a vodíku	32 %	300 000 (dle IPPC)	Elektrochemická výroba NaOH a KOH. (Vlastní produkce)
	Výroba Perchloretylenu a Allylchloridu	32 %	-	Vedlejší produkt.
SPOLANA, s.r.o.	Spalování chlorovaných vedlejších produktů	> 30 %	1000	Spalováním destilačních zbytků a odplynů z výroby vinylchloridu.

³ Tabulka uvádí informace o kyselině chlorovodíkové, která je vyráběna na výrobních jednotkách, ze kterých je uvolněna pro externí prodej. Obě společnosti na volný trh dodávají pouze malou část z celkového množství vyprodukované HCl, většina zůstává pro vlastní účely.

Přímé slučování

Společnost SPOLCHEMIE disponuje technologií vyrábějící kyselinu přímým slučováním chloru a vodíku, získávaným elektrochemickou výrobou NaOH a KOH. Spalovaný chlor je směsí komprimovaného chloru a chlorových odplynů vzniklých při zkapalňování chloru. Výroba kyseliny je navazujícím procesem výroby louhů a obě výroby jsou na sobě zcela závislé. Nejenže výroba HCl přímo využívá meziprodukty elektrolýzy, ale kyselina chlorovodíková je též důležitým činidlem, které se v elektrolýze využívá (pro úpravu pH).

Překvapujícím zjištěním bylo, že výroba HCl, která je popisovaná v dostupné literatuře plně neodpovídá aktuální situaci v Evropě. Evropskými dodavateli technologií pro výrobu kyseliny chlorovodíkové jsou např. společnosti Mersen a SGL Carbon. Obě společnosti konstruují reaktory, které slouží jak pro spalování, tak pro absorpci kyseliny. Reaktor obsahuje hořák a spalovací prostor, kde se provádí slučování přivádějících reakčních plynů, vzniklý plynný HCl je potom veden do další části – absorpční, kde je pohlcován do vody či slabé kyseliny.

Absorpce může být realizována souproutně (MERSEN), v tomto případě je hořák umístěn na horní straně reaktoru, následuje spalovací komora a chlazená absorpční část. Plynný HCl prochází souproutně s absorpční kapalinou přes chlazené bloky se svislými otvory a je postupně pohlcován do tenké vrstvy kapaliny. Celý proces je regulován tak, aby na výtoku z reaktoru byla dosahována požadovaná koncentrace kyseliny. Zbytkový odplyn je z paty reaktoru veden do následně zařazené klasické protiproudé absorpce umístěné nad reaktorem.

Reaktor může být ale konstruován též s protiproudou absorpcí (SGL). V tomto případě jsou plyny spalovány v dolní části reaktoru a vzniklý chlorovodík je veden do kapalinově oddělené absorpční části nad spalovací komorou. Proces je opět regulován tak, aby na výtoku z absorpční části reaktoru bylo dosahováno požadované koncentrace kyseliny.

Vzniklá kyselina gravitačně natéká do menšího produkčního zásobníku, ze kterého je odčerpávána do skladovacích zásobníků, a odtud je expedována zákazníkům či odváděna do místa konečné spotřeby. Takto získaná kyselina se již dále nemusí nijak čistit.

Pro zvýšení bezpečnosti celého procesu může být za výrobní jednotkou zařazena ještě koncová bezpečnostní absorpce, přes kterou prochází odplyny do atmosféry.

Na základě výše uvedeného, je tedy možné tvrdit, že tyto způsoby výroby jsou dnes v Evropě standardem s tím, že každý výrobce si proces v detailu upravuje na základě svých

individuálních výrobních podmínek a priorit. Do výroby tak můžou být instalovány např. zařízení pro využití reakčního tepla (parní kotle) nebo kompresory pro stlačování plynu (pokud vstupní plyny nemají dostatečný tlak). Příklad zjednodušeného schématu výroby (proces vedený ze shora dolů) zobrazuje *Schéma 9 Příklad výroby kyseliny chlorovodíkové – Přímé slučování vodíku a chloru (Proces veden ze shora dolů)*.

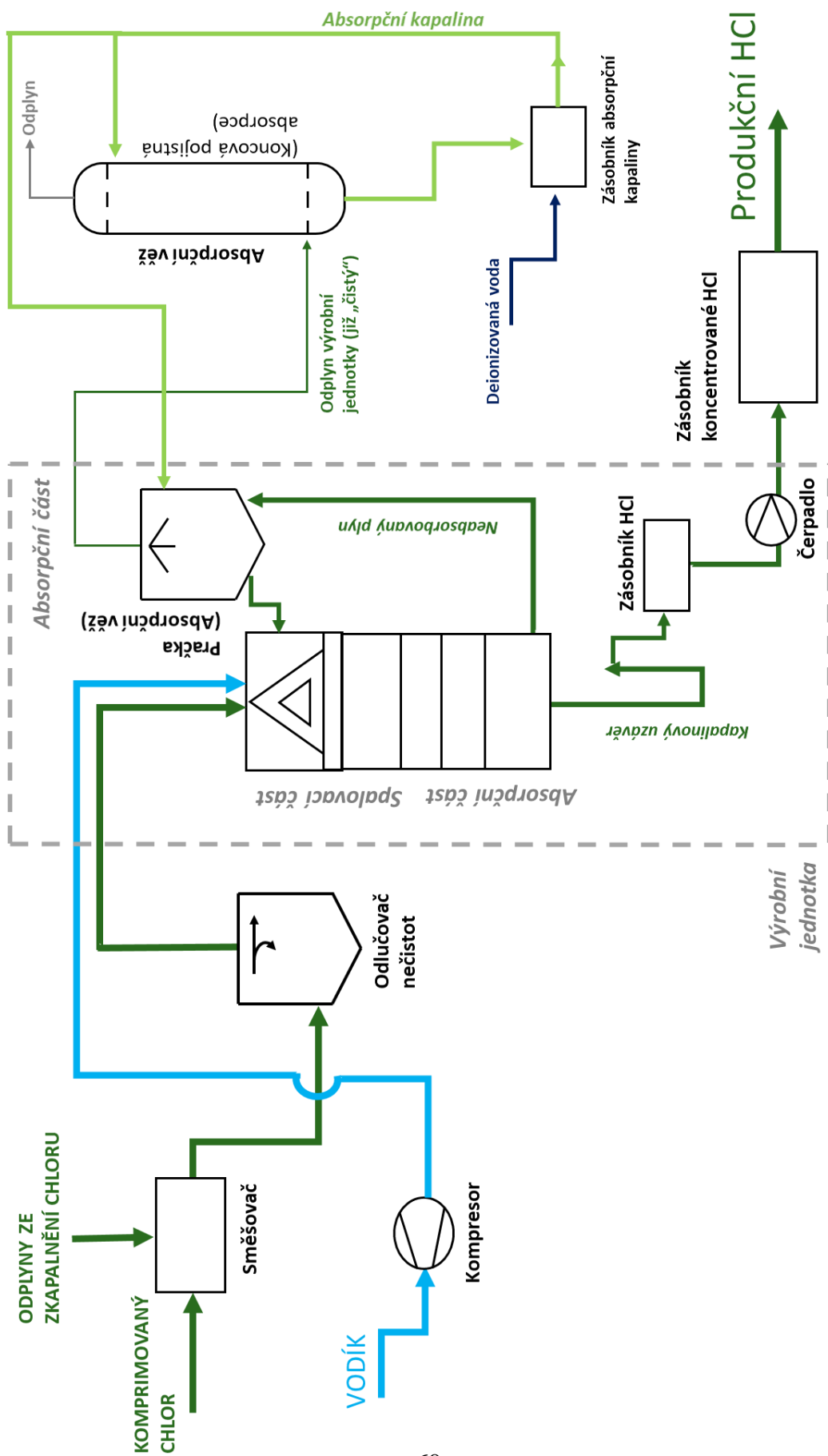
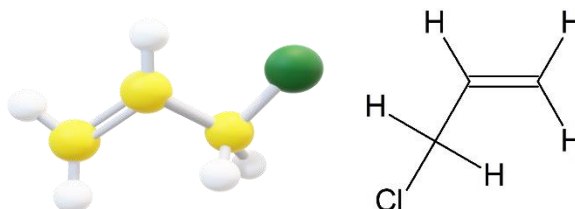


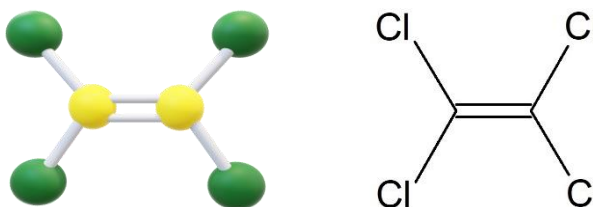
Schéma 9 Příklad výroby kyseliny chlorovodíkové – Přímé slučování vodíku a chloru
(Proces veden ze shora dolů)

HCl jako vedlejší produkt při výrobě chlorovaných uhlovodíků

Protože SPOLCHEMIE ve svém výrobním portfoliu nabízí řadu jiných chlorovaných produktů, tak i zde převážná část produkované kyseliny odpadá z technologie jako vedlejší produkt. Kyselina chlorovodíková je generována při výrobě allylchloridu, perchlorethylenu a epichlorhydrinu. Takto získaná kyselina nese označení technická, protože kvůli malému množství reziduí organických látek, popř. halogenů, není vhodná pro potravinářské účely.



Obrázek 19 Allylchlorid



Obrázek 20 Perchlorethylen

Při výrobě allylchloridu je v molekule propylenu substituován atom vodíku za atom chloru. (3.2)



Propylen je přiváděn ve značném nadbytku a výtěžnost reakce činí max. 84 %. Zbýlých 16 % tvoří směs organických derivátů chloru (např. dichlorpropan aj.) Ke všem těmto produktům vzniká v odpovídajícím poměru HCl, který se od chlorovaných organických látek odstraní prudkým ochlazením (allylchlorid je za normálních podmínek kapalina, teplota varu 45 °C, teplota tání -135°C). Chlorovodík se z proudu plynného propylenu vypírá na absorpčních kolonách. První kolona je tvořena 17 ks tunelových pater uspořádaných do dvou sekcí. Na horní sekci (patra 1–7) je nastříkována technologická voda, na spodní sekci (patra 8–17) se nastříkuje alternativně buď také voda, nebo v případě potřeby dosycování

slabé HCl (tento režim je častější) zředěná HCl o koncentraci cca 18 %. Druhá kolona slouží k zachytu případného zbytkového HCl, aby bylo s jistotou zajištěno vyprání veškerého HCl z proudu propylenu před vstupem do sání propylenového kompresoru, který by byl průnikem HCl napaden korozi. Druhá kolona je tvořena síťovými patry a absorpčním činidlem je voda. Za běžného bezporuchového chodu je pH vody odcházející z této kolony neutrální, což značí dobrou funkci první kolony. Absorpce probíhá adiabaticky, absorpční teplo je částečně spotřebováno na ohřev kyseliny (cca 50 °C) a odpar části vody, která přechází spolu s propylenem do druhé kolony. Odcházející technická HCl o koncentraci cca 32 % je čerpána přes chladič na úsek desorpce CKW (což je označení pro chlorované uhlovodíky). Desorpce CKW probíhá na patrové koloně. Proti HCl stékající po pěti síťových patrech je hnán proud vzduchu nasávaného ventilátorem. Spolu s CKW je z HCl vydesorbován i malý podíl HCl, proto je kolona opatřena ve vrchní části sekcí ze sypané výplně Raschigových kroužků, na kterých se vydesorbovaná HCl opět zachytí do proudu vody. Odplyny jsou zpracovávány v centrálním systému odplynů (alternativně na spalovně nebo v adsorpční stanici). Odpadní kyselá voda je čerpána do systému segregace odpadních vod a dále na čistírnu odpadních vod. Vzniklá HCl je dočišťována v desorpčních (též stripovacích kolonách), kdy zbylé organické deriváty s vysokou tenzí par přecházejí do vzduchu, kterým je kyselina profukována. Malé množství HCl, které do vzduchu přechází je vypíráno vodou. I přes použití stupně čištění tato kyselina není úplně bez organických nečistot (množství reziduálních uhlovodíků v desítkách ppm), je tedy nabízena zákazníkům s označením technická.

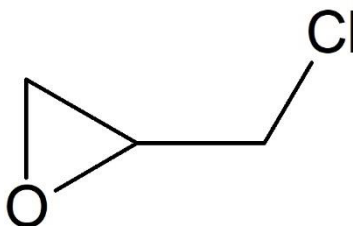
Dalším produktem, při jehož výrobě je uvolňován HCl, je perchlorethylen (zk. PCE, označován též jako tetrachlorethylen). Mechanismus vzniku HCl je stejný jako při výrobě allychloridu (tedy radikálová substituce). V tomto případě je ale reakce vedena ve značném nadbytku chloru. Reakční směs vystupující z reaktoru obsahuje nezreagovaný chlor, organické látky včetně požadovaného produktu a chlorovodík. Chlorovodík, chlor a surový tetraer (souhrnné označení pro tetrachlormetan a perchlorethylen) se od sebe separují chlazením za velmi nízkých teplot (okolo -20 °C). Protože je v reakční směsi přítomno též určité množství vysokovroucích uhlovodíků, probíhá chlazení v několika stupních. (Zakončeno je při -20 °C). Po oddělení organických látek na úseku kondenzace zbyde v reakční směsi jen přebytečný chlor, chlorovodík a malý podíl inertů. Plyn je veden na úsek absorpce HCl, kde se v sériově uspořádaných aparátech postupně absorbuje veškerý HCl. Úsek absorpce je tvořen izotermickým absorberem a absorpční kolonou. Vzniklá HCl má

v sobě rozpuštěné značné množství chloru, proto je součástí tohoto úseku i desorpční kolona, na které se z HCl desorbuje zvýšením teploty chlor. Vzniklá kyselina je upravována vodným roztokem hydrazinu, který z kyseliny odstraní zbytkový chlor. Kyselina o koncentraci cca 32 % je čerpána do skladu.



Organické deriváty s obsahem chloru, které odpadají z obou výrob (těžké a lehké frakce z úseku destilace epichlorhydrinu a odpadní frakce z výroby dichlorhydrinu) jsou spalovány za vzniku HCl, CO₂ a vody. Spalování se provádí při teplotách vyšších než 1100 °C. Z tohoto procesu odpadá zředěná kyselina o koncentraci zhruba 15 hmot %. Takováto kyselina obsahuje saze a je tedy nejnižší kvality. Ve společnosti je využívána pro čištění odpadních vod a její malá část je zpracovávána v provozech, kde dochází k absorpci HCl z reakční směsi. Odpadní kyselina je přidávána k absorpčním vodným roztokům a je zakonzentrovávána v části provozu, kde je HCl vyráběna přímým spalováním vodíku a chloru.

Velká část vyrobené kyseliny chlorovodíkové je ve SPOLCHEMII spotřebována na výrobu epichlorhydrinu.



Obrázek 21 Epichlorhydrin

Do roku 2007 byla výroba epichlorhydrinu realizována štěpením dichlorhydrinu, který se připravoval adicí HClO na allylchlorid. Dnes je meziprodukt výroby epichlorhydrinu (dichlorhydrin) vyráběn z glycerinu a plynného HCl. Takto vyráběný epichlorhydrin je označován jako „zelený“, a to díky původu reakčních látek, kdy glycerin je získáván zejména reterifikací řepkového oleje a HCl je využíván jako meziprodukt z jiných výrob.

Také ve společnosti SPOLANA, s.r.o. je výroba kyseliny chlorovodíkové mezičlánkem, integrovaným do výrobního procesu, jehož hlavním cílem je získání chlorovaného uhlovodíku. Ve SPOLANĚ je tímto chlorderivátem VCM. Na úvod je ale nutné poznamenat,

že kyselina, jež je uvolněna pro externí prodej, nevzniká jako meziprodukt, ale až po následném spalování chlorovaných derivátů vystupujících z výrobního procesu. HCl vzniklý jako vedlejší produkt při výrobě VCM který je výchozí látkou pro PVC, není určený pro volný trh a je recyklován v rámci výrobního procesu.

VCM se vyrábí krakováním 1,2-dichlorethanu (EDC), ke kterému vedou dvě výrobní cesty. První je přímá chlorace molekuly ethyleny (adiční mechanismus). Druhý, tzv. oxichlorace, využívá jako zdroj chloru HCl. Do roku 2017 se ve SPOLANĚ užívaly oba výrobní postupy. Dnes je původ EDC pro výrobu stále dvojitý, ale realizována už je pouze oxichlorace (společnost již nedisponuje zařízením, které by vyrábělo plynný chlor). Část EDC si tedy SPOLANA vyrábí sama a část dováží. Výrobní proces znázorňuje *Schéma 10 Výroba VCM*.

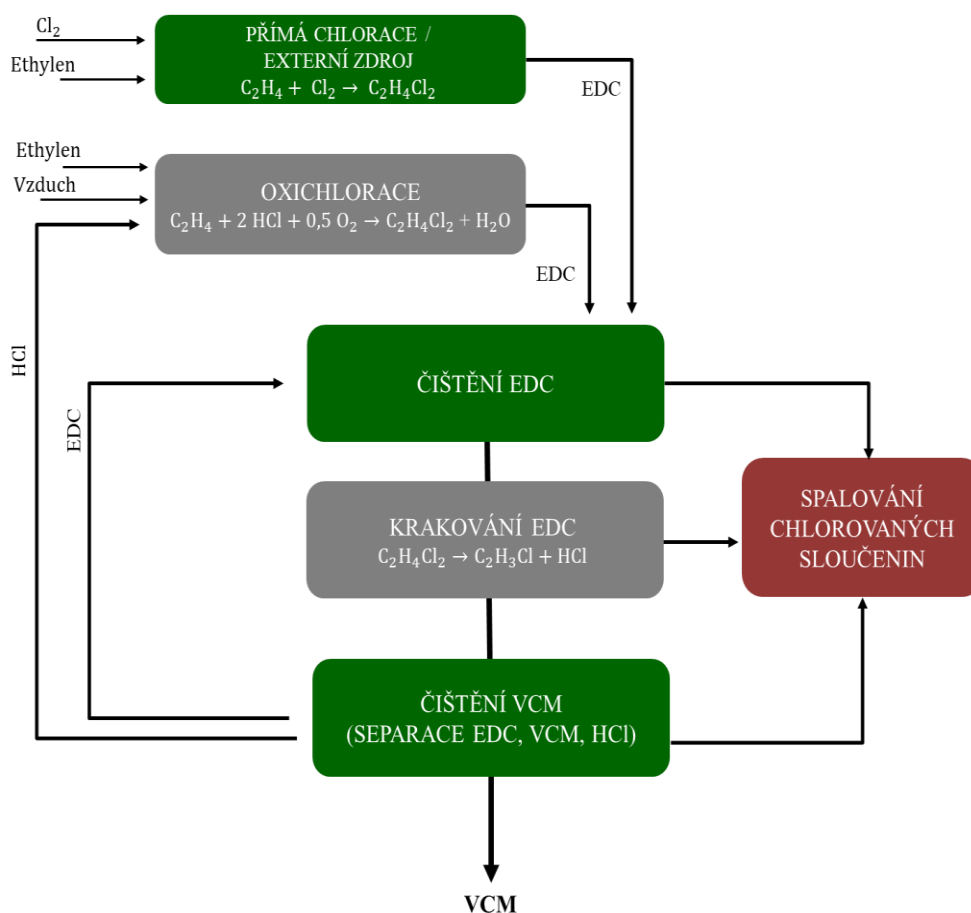


Schéma 10 Výroba VCM

EDC získaný oxichlorační metodou je nutné zbavit vody. Potom je veden do krakovací pece, kde při teplotách nad $400\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k eliminační reakci za vzniku. Při krakování EDC je dosahováno 60–70% konverze. Z pece tedy vystupuje směs obsahující požadovaný VCM,

nezreagovaný EDC, různé formy chlorovaných uhlovodíků a v odpovídajícím poměru též HCl. Separace se provádí v destilační sekci, v kvenčovací a dvou destilačních kolonách. Kvenčovací kolona slouží k prudkému ochlazení reakční směsi. Princip kvenčování spočívá v mísení studené absorpční kapaliny s horkými reakčními plyny, čímž dojde k jejich prudkému ochlazení. Výrazně studenější plyny tak mohou pokračovat dál, do první destilační kolony. Zde je oddělován chlorovodík, jako látka s nejnižší teplotou varu. Odseparovaný chlorovodík je čistý, nezředěný vodou, a může být tedy přímo odváděn do sekce oxichlorace. Další destilační kolona slouží k separaci EDC a VCM.

V rámci výrobního procesu vzniká celá řada chlorovaných uhlovodíků, které již nemají další využití. Tyto látky jsou vedeny na jednotku zpracování odpadů, kde jsou ve dvou pecích se zemním a neobohaceným vzduchem spalovány. Teplo spalin je využito v navazujícím parním kotli pro výrobu páry, která slouží jako teplotonosné médium.

Produkty spalování jsou voda, oxid uhličitý a plyný chlorovodík. Směs je dále hnána na absorpci, kde je chlorovodík pohlcen v koncentrované kyselině. Neabsorbované složky se potom dále ženu přes alkalickou vypírku a koncový odplyn je vypouštěn do atmosféry komínem.

Spalovací jednotka sestává ze dvou spalovacích linek, A a B, které se liší charakterem spalovaných látek. V rámci linky B jde hlavně o látky plynné povahy, obsahující spíše chlor než organické odpady. Koncentrace látek obsahujících chlor je zde poměrně nízká, proto je výstupem pouze 5% kyselina. V jednotce A jsou spalovány zejména kapalně vedlejší produkty (jedná se zejména o látky dehtové povahy). Teplota spalování v obou věžích se pohybuje v rozmezí od 1200 do 1300 °C. Před vstupem do absorpční kolony prochází proud spalin opět kvenčovací kolonou. Do proudu plynů je zde nastříkována ochlazená koncentrovaná kyselina, která plyn prudce ochladí, a tedy způsobí kondenzaci části přítomného HCl. Zakoncentrovaná kyselina odtéká do zásobníků, odkud může být (při dosažení požadované koncentrace) část odváděna na externí prodej. Ochlazený plyn nyní vstupuje do třístupňové absorpční kolony. Plyn je při průchodu prvními dvěma sekcemi ochlazován (izotermická absorpce). V závěrečné třetí sekci je pohlcováno již pouze malé množství HCl a reakční směs se dále nijak ochlazovat nemusí (adiabatická absorpce). Ve všech stupních absorpce je HCl absorbován pouze do roztoku kyseliny, absorpční kapalinou nikdy není pouze voda. (Docházelo by ke zbytečnému ředění – kondenzace je proces náročný ekonomicky i technicky.)

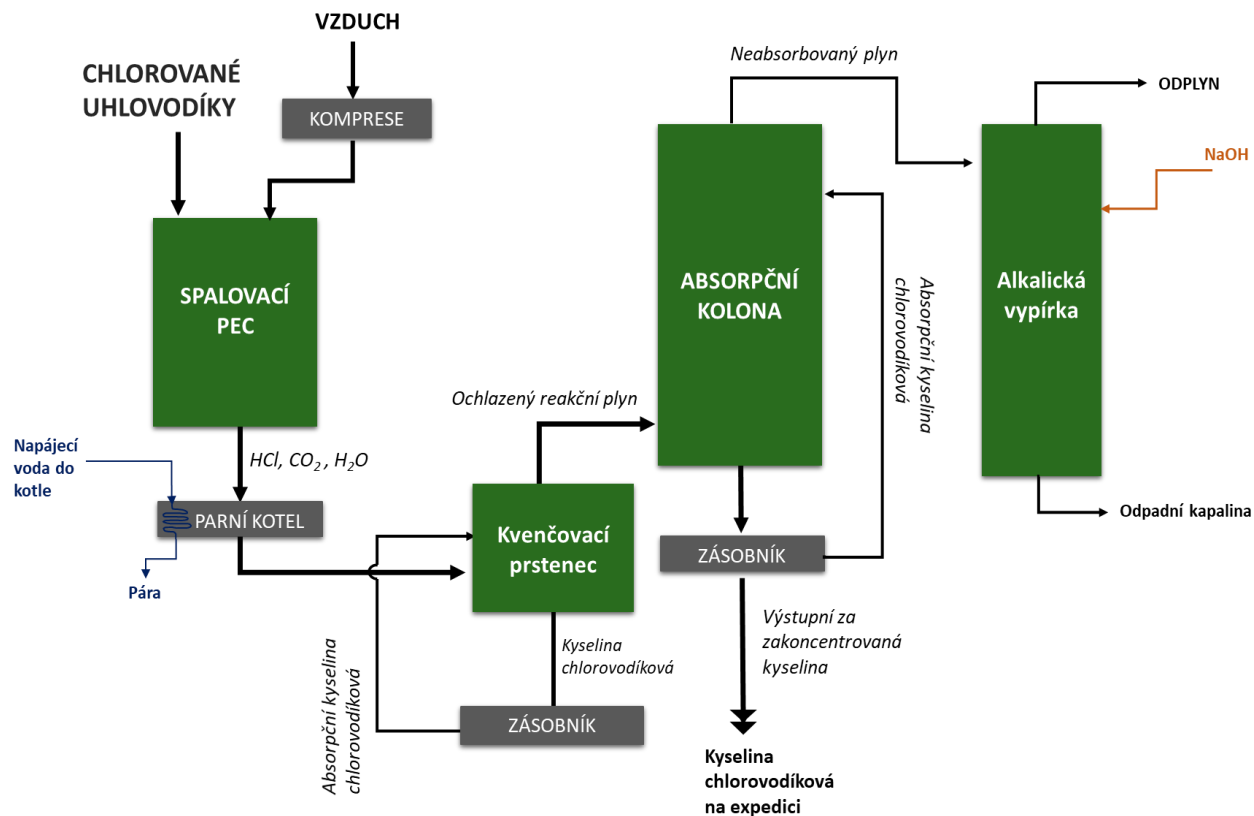


Schéma 12 Blokové schéma výroby kyseliny chlorovodíkové spalováním chlorovaných uhlovdíků

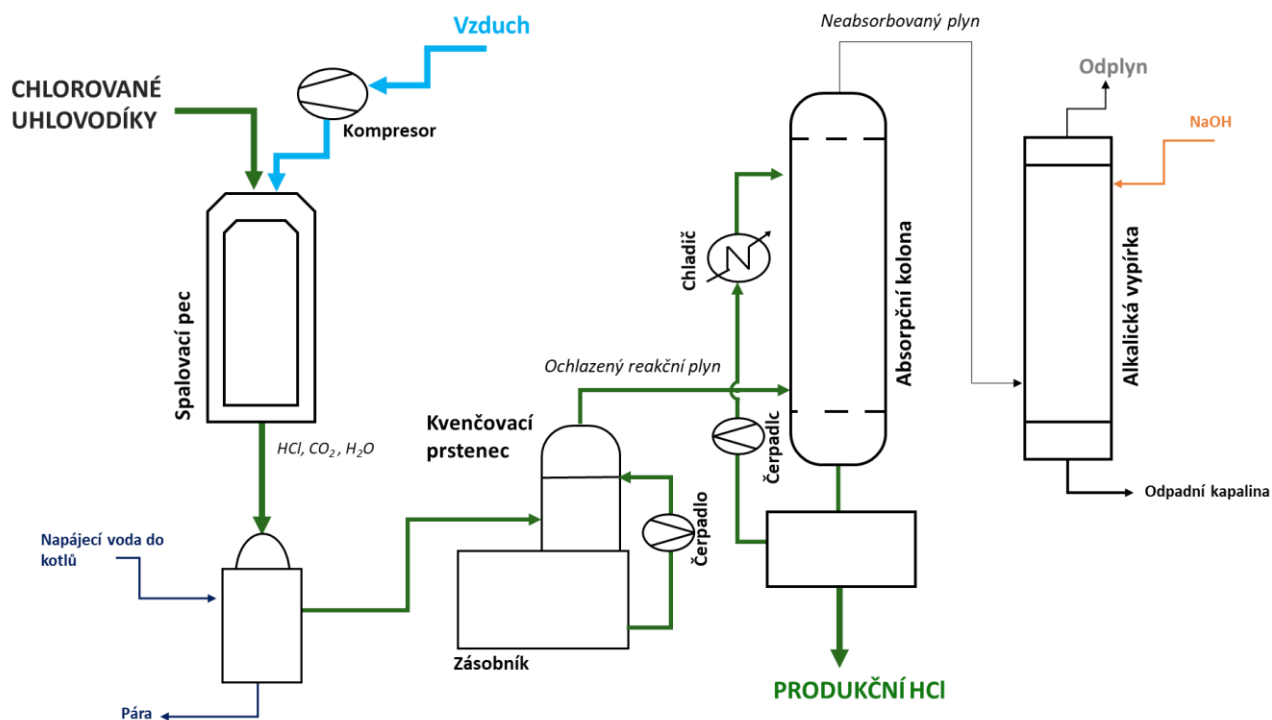


Schéma 11 Výroba kyseliny chlorovodíkové spalováním chlorovaných uhlovdíků

3.5. KYSELINA FOSFOREČNÁ TERMICKÁ

Fosfa, a.s.

Fosfa, a.s. je největším zpracovatelem bílého fosforu v Evropě a své produkty vyváží do 80 zemí celého světa. Hlavním produkčním artiklem společnosti je termická kyselina fosforečná o koncentracích 70, 75, 80, 85 %; a fosfátové soli. Společnost nabízí jak čisté látky, tak rovněž již předpřipravené směsi, které se využívají při průmyslovém čištění kovů (zejména hliníku a jeho sloučenin); jako čisticí prostředky užívané v domácnostech; nebo v potravinářském průmyslu, kde slouží jako konzervanty a emulgátory.

Tabulka 5 Podniky v ČR vyrábějící termickou kyseliny fosforečnou

SPOLEČNOST	TECHNOLOGIE	KONC. [HMOT. %]	KAPACITA [TUN/ROK]	ZDROJE SUROVIN
Fosfa, a.s.	Spalování bílého fosforu a následná hydratce	70, 75, 80, 85 %	*	*

Technologie výroby kyseliny fosforečné je ve Fosfě založena na dvojici věží. Součástí první věže je spalovací a absorpční část. Fosfor je zde za vysokých teplot oxidován za vzniku P_2O_4 , který je absorbován v kyselině fosforečné, která je přiváděna na hlavu věže. Většina vzniklého oxidu je absorbována již zde. Ochlazený plyn je dále veden do druhé (hydratační) věže, kde je absorpce dokončena. Část tepla je i zde využita, nelze tedy tvrdit, že by se jednalo o jeden z výše popsaných výrobních postupů.

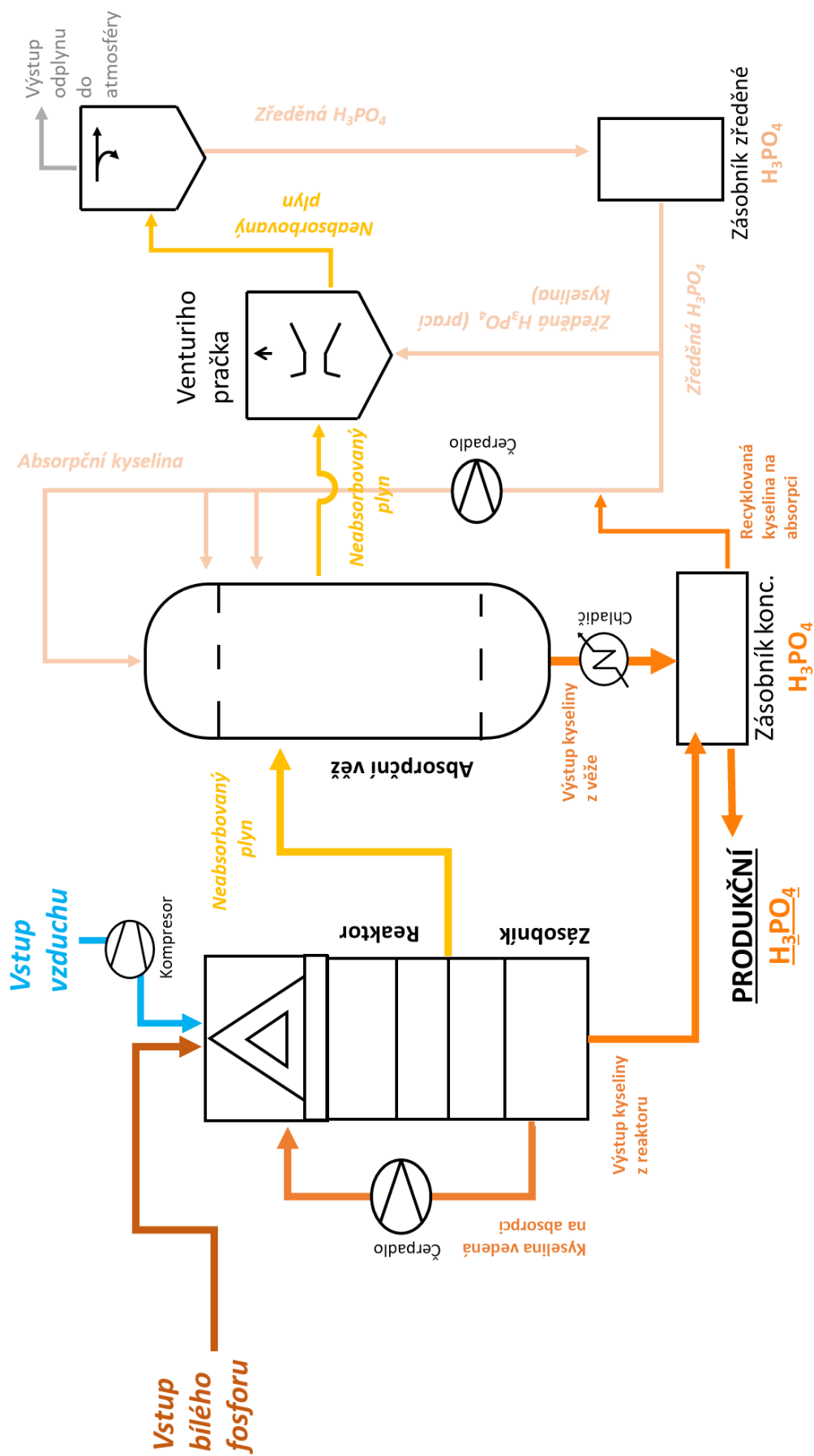


Schéma 13 Výroba termické kyseliny fosforečné
(technologie se spalovací jednotkou a hydratační věží)

4. ZÁVĚR

Tématem této bakalářské práce byly průmyslové výroby anorganických kyselin, konkrétně kyseliny dusičná, sírová, chlorovodíková a chloristá. V teoretické části jsem provedla literární rešerši této problematiky, kdy jsem popsala základní vlastnosti, využití a nejrozšířenější výrobní postupy u každé z kyselin. V praktické části bakalářské práce jsem se zaměřila na české výrobce kyseliny dusičné, sírové, chlorovodíkové a termické kyseliny fosforečné (kyselinu chloristou v České republice žádný podnik v průmyslovém měřítku nevyrábí).

Kontaktovala jsem výrobní podniky Lovochemie, a.s.; BorsodChem MCHZ, s.r.o.; Synthesia, a.s.; PRECHEZA, a.s.; SPOLANA, a.s.; Fosfa, a.s., SPOLCHEMIE, a.s.; PENTA s.r.o.; Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.; abych získala data o technologiích, výrobních kapacitách a surovinách. Účastnila jsem se několika online konzultací, které vedly nejen k získání potřebných údajů, ale zároveň mi pomohly celému výrobnímu procesu lépe porozumět. Dále jsem osobně navštívila podniky SPOLCHEMIE, a.s.; SPOLANA, s.r.o.; BorsodChem MCHZ, s.r.o. a PRECHEZA, a.s.; takže jsem měla možnost používané technologie vidět. Získané informace jsem následně převedla do tabulek, grafů a schémat, a zmapovala tak výrobní praxi u každé z kyselin. Většinou se mi nepodařilo spojit se s pověřenými osobami z výrobního úseku hned, a tak jsem musela společnosti kontaktovat telefonicky. V některých případech jsem se spojila s lidmi z jiných oddělení, jež mi dále poskytl kontakt na technology, nebo fungovali jako prostředníci a mé dotazy předávali. Stalo se mi pouze v jediném případě (Synthesia, a.s.), že mi společnost nechtěla poskytnout žádné informace, (v tomto případě jsem uváděla informace dostupné na webových stránkách). Některé podniky mi dokonce umožnily nahlédnout do svých technologických schémat a poskytly mi materiály, kterými jsem se mohla inspirovat.

Zjistila jsem, že výroba anorganických kyselin je dnes většinou přidružena k výrobám jiných chemických látek. V některých případech kyseliny nejsou ani primárními produkty, ale vznikají jako ekonomicky a ekologicky výhodné způsoby, jak naložit s vedlejšími, nebo dokonce odpadními produkty. Výrobní procesy, tak jak jsou prezentovány v odborné literatuře, jsou mnohem komplexnější (návaznost jednotlivých surovin, využití tepla, využití vedlejší produktů, zpracování odpadů) a každý výrobní podnik si technologii upravuje na základě individuálních možností a priorit. Dozvěděla jsem se, že z hlediska vyráběných množství mají největší význam kyseliny, které jsou součástí agrochemikálií (sírová, dusičná,

fosforečná). Kyselina chlorovodíková v průmyslu vzniká nejčastěji jako vedlejší produkt organických syntéz a ve výrobních podnicích je opětovně využívána. Z tohoto důvodu nebyl proces výroby v mnou prostudované literatuře aktuální. Scházelo schéma, které bych mohla využít jako vzor, proto pro mě byla klíčová spolupráce s odborníky z firem, panem Ing. Martinem Hálou (SPOLECHEMIE, a.s.), panem Ing. Jaroslavem Králíkem (SPOLECHEMIE, a.s.), panem Ing. Vojtěchem Lamblem (SPOLANA, s.r.o.), jež mi pomohli schéma vytvořit a celý proces mi objasnili. Dalším důležitým bodem, na který jsem se v práci zaměřila bylo využití odpadního tepla. Výtěžnost získané páry je dnes jedním z důležitých parametrů, jež může významným způsobem snížit výrobní náklady, a je rovněž jeden z pilířů udržitelného rozvoje (společně s minimalizací odpadů a snižováním emisí). Spolupráce s panem Ing. Václavem Kokaislem (PRECHEZA, a.s.), panem Ing. Martinem Pultarem, Ph.D. (SPOLANA, s.r.o.) a panem Ing. Radimem Frommerem (BorsodChem MCHZ, s.r.o.) mi výrazně pomohla tento důmyslný systém pochopit (umístění a význam jednotlivých zařízení).

Za nejdůležitější výstup svojí práce považuji vytvořená technologická schémata. Všechna uvedená schémata prošla odbornou kontrolou technologa, který se přímo pohybuje v provozu a výrobní proces zná nejlépe. Každé ze schémat vznikalo obdobným způsobem. Nejdříve jsem v aplikaci Microsoft PowerPoint vytvořila návrh, který jsem následně konzultovala s odborníkem z praxe. Žádné z šesti uvedených technologických schémat se mi nepodařilo vytvořit napoprvé. Vždy byly nutné korekce odborníky, které vedly k vytvoření materiálu, který obecně (každý podnik si svou technologii bedlivě střeží), ale přesně a aktuálně popisuje výrobní proces. K práci jsem rovněž připojila prezentaci, kde jsem vytvořená schémata obohatila o animace a k jednotlivým zařízením uvedla komentář. Prezentace sestává ze 48 slidů, ve kterých jsou uváděny nejdůležitější výrobní postupy. Schémata v prezentaci jsou mírně zjednodušená, a navíc popisují také výrobní procesy, které se v ČR neprovozují. Pro přehlednost jsem nejdůležitější části technologií popsala na samostatných slidech. U kyselin, kde je možné setkat se s více výrobními postupy jsem provedla srovnání, aby byly vždy jasné výhody na nevýhody jednotlivých technologií. Snažila jsem se v prezentaci ukázat k jakým pokrokům v rámci technologií došlo, a jakým způsobem se firmy snaží zvýšit bezpečnost, ale také snížit dopady na životní prostředí. Na základě vlastní zkušenosti, ale také z odborných konzultací jsem zjistila, že pro pochopení výrobního procesu je lepší rozdělit výklad na jednotlivé pasáže. To znamená uvést klíčové body výroby a zařízení, ve kterých se odehrávají, a až potom celý proces zobrazit na

technologickém schématu se všemi zařízeními, které jsou do procesu integrovány. Díky tomuto má student šanci se v celém procesu zorientovat a v technologickém schématu se vyznat a užít jej jako nástroj, jež mu bude užitečným průvodcem.

5. POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] M. Garside, Market size of sulfuric acid worldwide in 2015 and 2021, 2020. <https://www.statista.com/statistics/961422/global-sulfuric-acid-market-volume/>. Staženo dne 1.3. 2021
- [2] M. M. Martín, Nitric acid, in *Industrial Chemical Process Analysis and Design*, Elsevier, 2016, pp. 299–345. ISBN 978-0-8-101093-8
- [3] J. Vacík, *Obecná chemie*, 2. vydání. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzita Karlova, 2017. ISBN 9788074440502
- [4] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [5] F. Kameníček, J., Šindelář, Z. Pastorek, R. Kašpárek, *Anorganická chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 978-80-224-2387-6.
- [6] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie prvků*. Svazek I. Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [7] F. Hovorka, *Technologie chemických látek*, 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-588-9.
- [8] J. G. Chen et al., Beyond fossil fuel–driven nitrogen transformations, *Science* (80-.), vol. 360, no. 6391, p. eaar6611, May 2018, doi: 10.1126/science.aar6611.
- [9] J. Kent, T. Bommaraju, and S. Barnicki, Eds., *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Thirteenth. Cham: Springer, 2017. ISBN 978-3-319-84866-2
- [10] M. Lhotka, *Úvod do anorganické technologie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-70-80-841-2
- [11] *Velkoobjemové anorganické chemikálie – amoniak, kyseliny a průmyslová hnojiva*, 2006. https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2017/1/Bref_LVIC_kapalne.pdf. Staženo dne 20.2. 2021

- [12] M. A. Benvenuto, *Industrial Inorganic chemistry*. Berlin/Boston: De Gruyter, 2015. ISBN 978-3-11-033032-8.
- [13] K. H. B. Büchner W., R. Chliebs, G. Vinter, *Průmyslová anorganická chemie*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-03-00638-4.
- [14] K. H. Büchel and E. Alii, *Industrial inorganic chemistry*. 2nd, completed rev. ed. New York: Wiley-VCH, 2000. ISBN 978-3-527-29849-5
- [15] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie prvků. Svazek II*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [16] H. Müller, "Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. ISBN: 9783527306732
- [17] M. M. Martín, "Sulfuric acid," in *Industrial Chemical Process Analysis and Design*, Elsevier, 2016, pp. 347–404. ISBN 978-0-8-101093-8
- [18] Kyselina chlorovodíková <https://www.spolana.cz/CZ/Produkty/Stranky/Anorganika-a-ostatni-chemicke-vyrobky.aspx>. Navštíveno 20. 11. 2020
- [19] S. Austin and A. Glowacki, "Hydrochloric Acid," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [20] Treatment of hydrogen chloride (gaseous HCl) and hydrochloric acid (liquid HCl) <https://www.gab-neumann.com/Processing-of-hydrochloric-acid>. Staženo dne 15. února 2020
- [21] Dichlorethan/vinylchlorid <http://www.petroleum.cz/vyrobky/dichlorethan-vinylchlorid.aspx> Staženo 5. března 2020,
- [22] S. K. Mendiratta, R. L. Dotson, R. T. Brooker, and Updated by Staff, *Perchloric Acid and Perchlorates*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. ISBN: 9783527306732
- [23] H. Vogt et al., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*, in *Ullmann's*

Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

- [24] J. Kameníček and J. Prášilová, Výroba chloru a hydroxidu sodného elektrolytickými metodami text pro učitele. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013. ISBN 978-80-244-3796-1.
- [25] F. Jursík, Anorganická chemie nekovů. Praha: Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2015. ISBN: 80-7080-417-3
- [26] Mineral Commodity Summaries, 2021. doi: 10.3133/mcs2021.
- [27] Kyselina fosforečná termická. Fosfa life science.
<https://web.fosfa.cz/produkty/prumyslove-aplikace/prumyslove-cisteni/>. Staženo 4. července 2020.
- [28] M. Schorr and B. Valdez, The phosphoric acid industry: equipment, materials, and corrosion, *Corros. Rev.*, vol. 34, no. 1–2, pp. 85–102, Mar. 2016, doi: 10.1515/correv-2015-0061.
- [29] K. Schrödter, G. Bettermann, T. Staffel, F. Wahl, T. Klein, and T. Hofmann, Phosphoric Acid and Phosphates, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 9783527306732
- [30] M. A. de Boer, L. Wolzak, and J. C. Sloopweg, Phosphorus: Reserves, Production, and Applications, in *Phosphorus Recovery and Recycling*, Singapore: Springer Singapore, 2019, pp. 75–100. ISBN : 978-981-10-8030-2
- [31] Synthesia,a.s.-Anorganické kyseliny a soli.
<https://nitrocellulose.synthesia.eu/cze/anorganicke-kyseliny-a-soli>. Staženo dne 1.4. 2021