

Kémiai technológia

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Kun Róbert

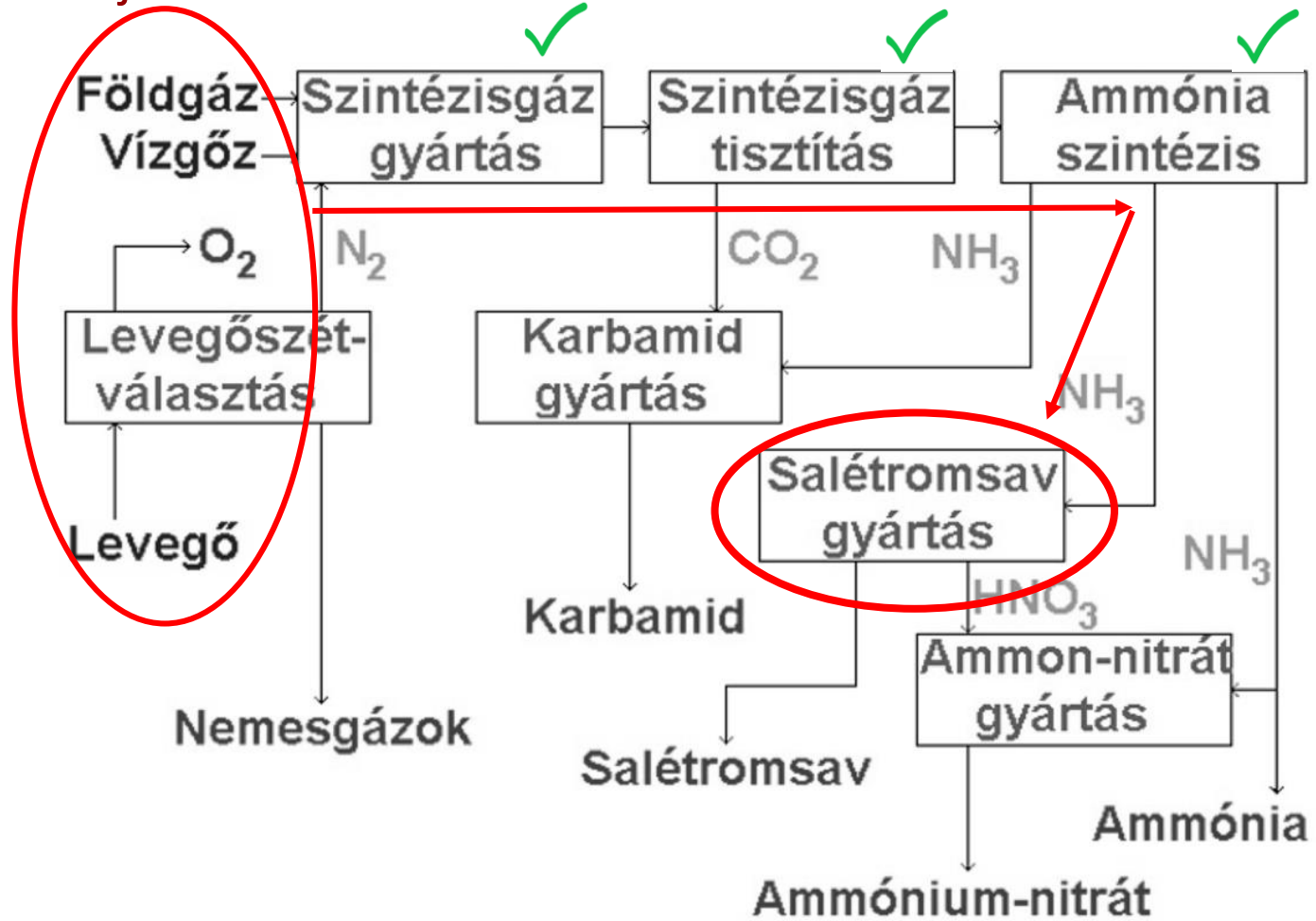


A szervetlen vegyipar ágazatai

A nitrogénipar

Salétromsavgyártás

A nitrogénipar blokskémeje



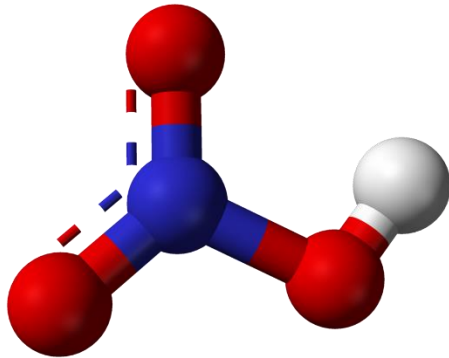
A salétromsav

a.k.a.

aqua fortis

nitric acid

Salpetersäure



- Színtelen
- Maró hatású
- Szúrós szagú
- Víznél nagyobb sűrűségű
- Víznél alacsonyabb forráspontú
- Folyadék halmazállapotú

Ezüstöt oldja, az aranyat nem, ezért *választóvíz*nek is nevezik. A bőrt erősen megtámadja, miközben sárga foltot hagy rajta, ez az ún. xantoprotein-reakció. Sósavval képzett keveréke a *királyvíz*, ami oldja az aranyat és a platinát is.



oxidáló



korrozív



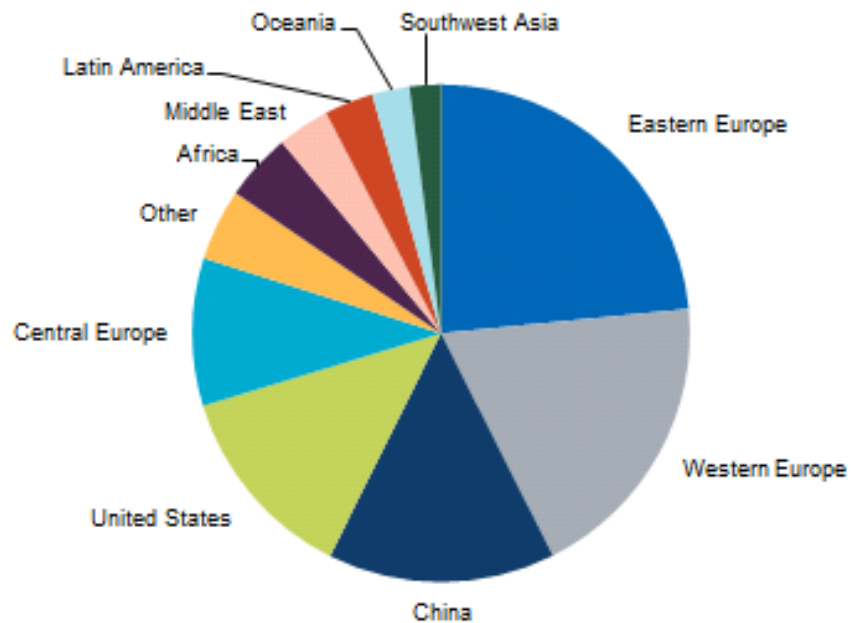
Hígított HNO_3



NO_2 -dal szennyezett
füstölő (~100%) HNO_3

A salétromsav világpiacon helyzete

World consumption of nitric acid—2016

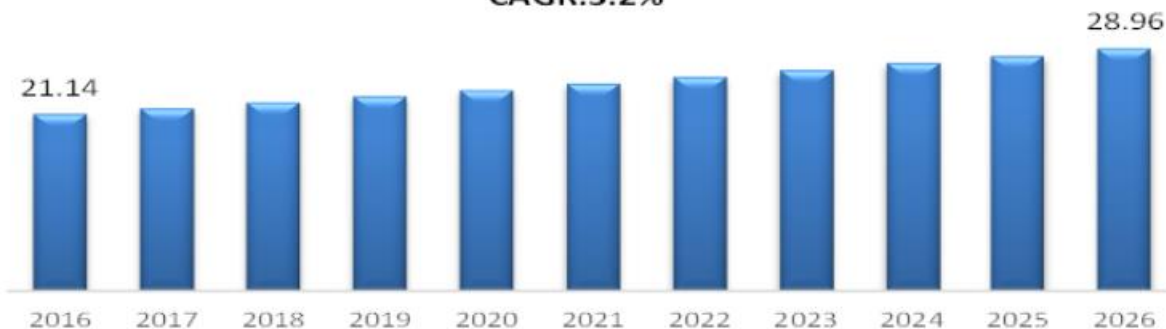


Source: IHS

© 2016 IHS

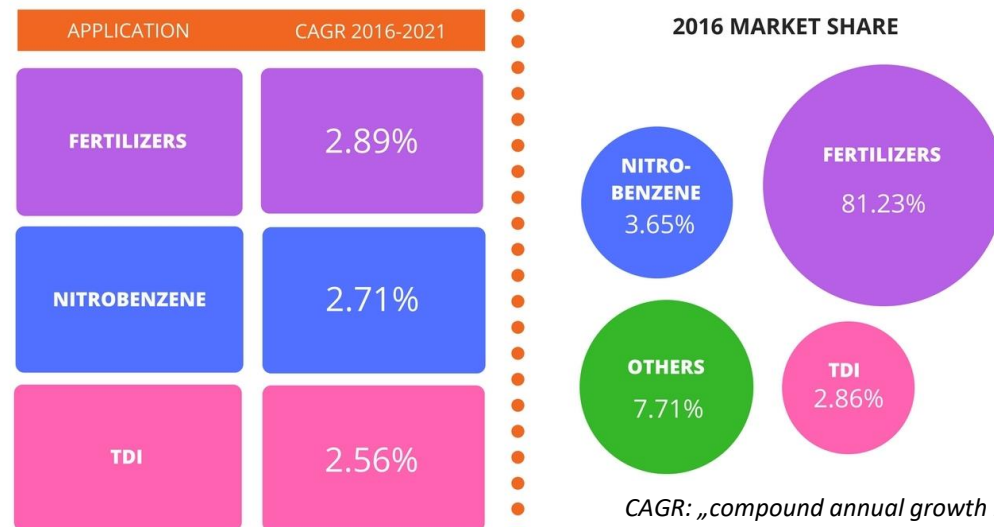
Global Concentrated Nitric Acid Market Size Through 2016 to 2026 (in USD Billion)

CAGR: 3.2%



Source: Maximize Market Research

GLOBAL NITRIC ACID MARKET BY APPLICATION

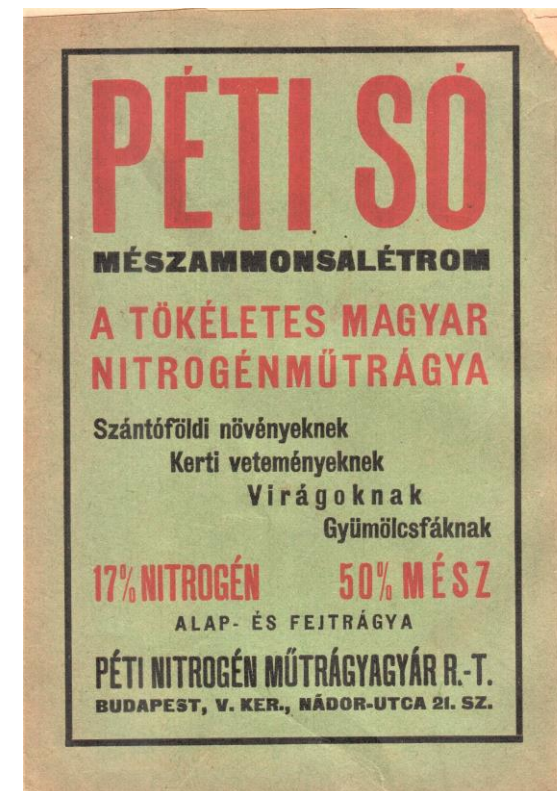
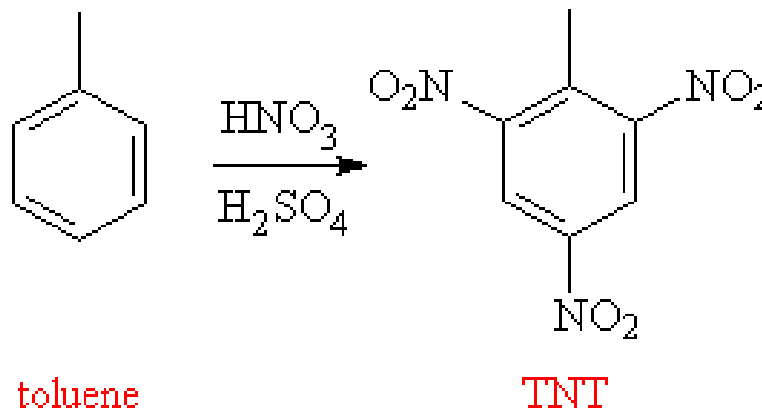


CAGR: „compound annual growth rate”
TDI: toluol diizocianát

A salétromsav felhasználása

- Műtrágyagyártás (~80 %) (pl. NH_4NO_3 gyártás)
- Nitrálási eljárások (nitrálósav: H_2SO_4 + cc. HNO_3), pl. nitrobenzol előállítás
- Gyógyszerek gyártása
- Robbanószergyártás (TNT, trinitro-toluol)

Pétisó = NH_4NO_3 + CaCO_3
(mészköliszt), 1:1 arányú mix



A salétromsav gyártása

Ostwald eljárás

- 1) ammónia katalitikus oxidációja
- 2) nitrogén-oxid oxidációja
- 3) nitrogén-dioxid elnyeletése

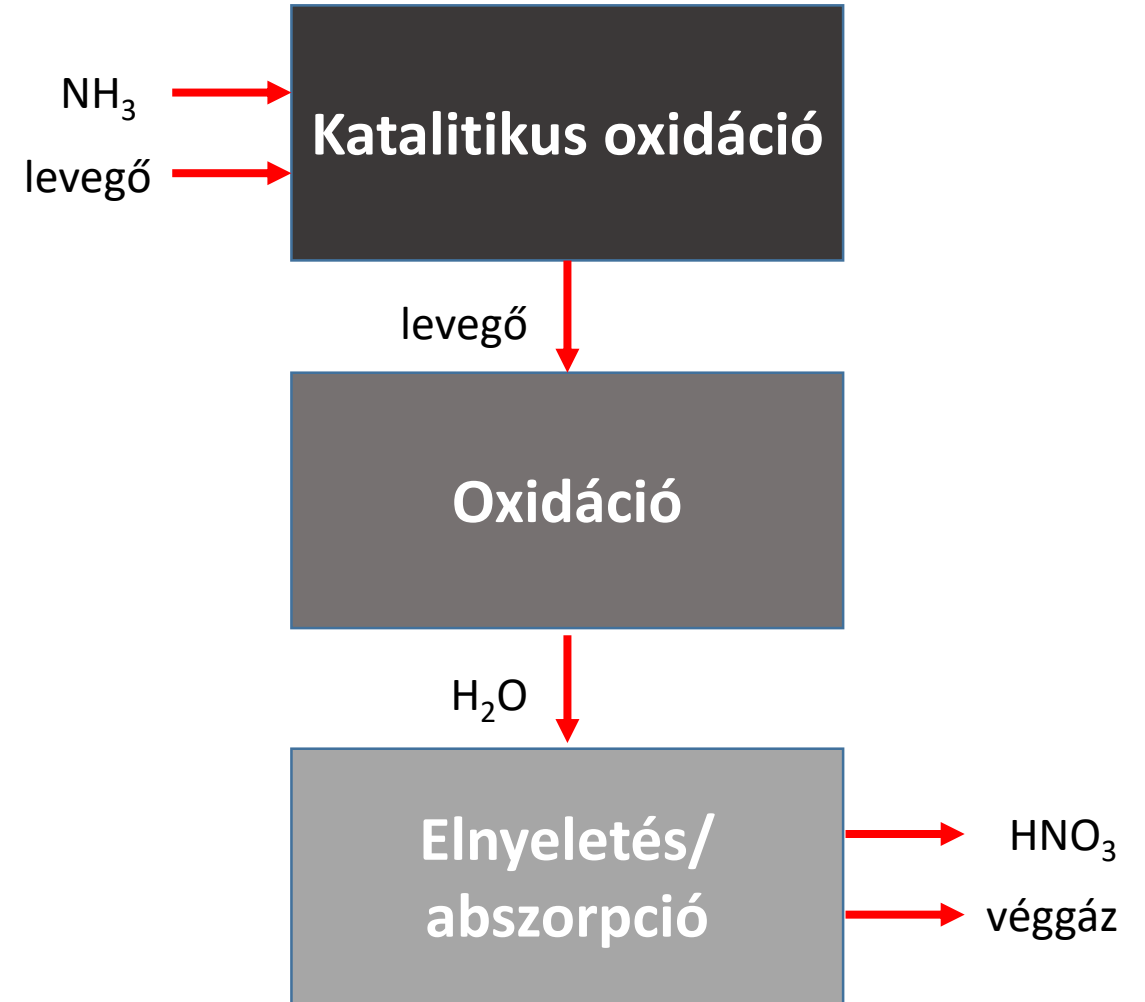


körülmények:

katalizátor: Pt/Rh(5%)

T = 800-950 °C

légtörny nyomás, vagy enyhe túlnyomás (max. 6-8 bar)



A salétromsav gyártása

Ostwald eljárás:
ammónia katalitikus oxidációja

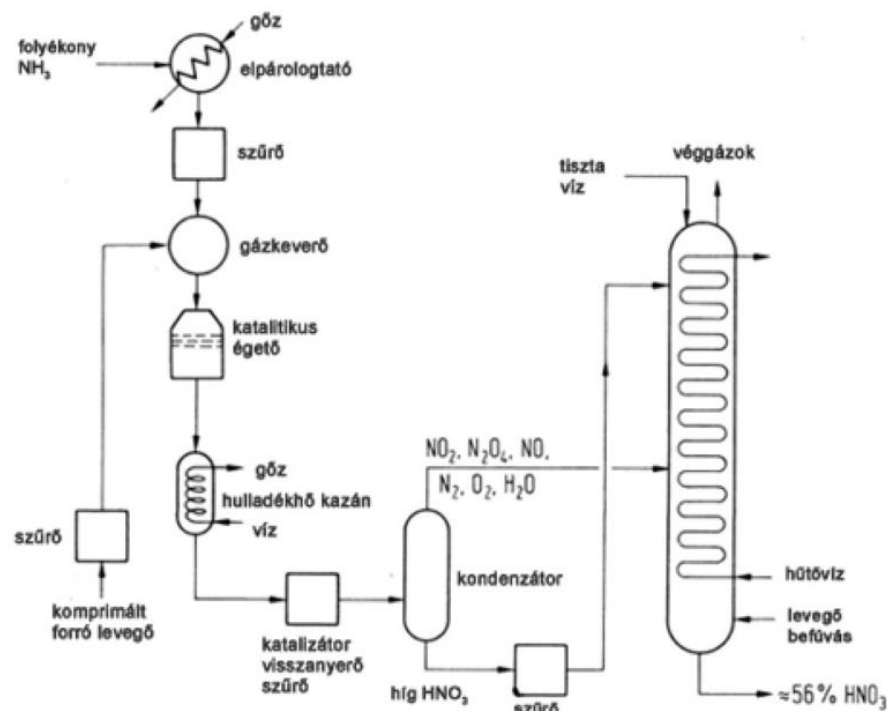
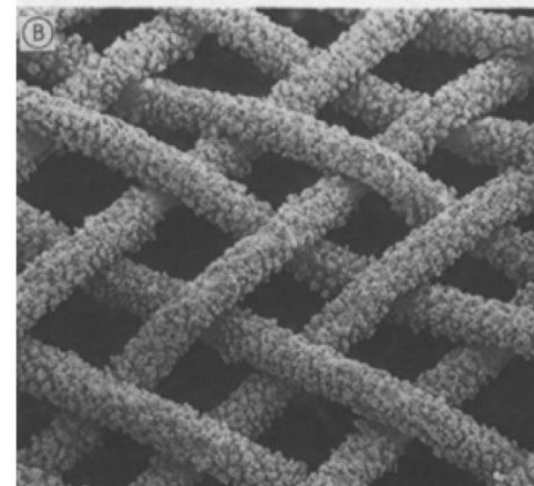
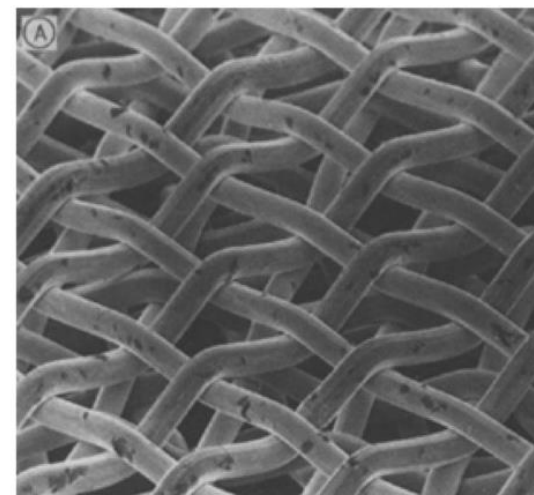


Pt-Rh katalizátor háló
Az Ostwald folyamatban

Platina – ródium háló (Degussa) pásztázó
elektronmikroszkópos felvétele (nagyítás 100 : 1)

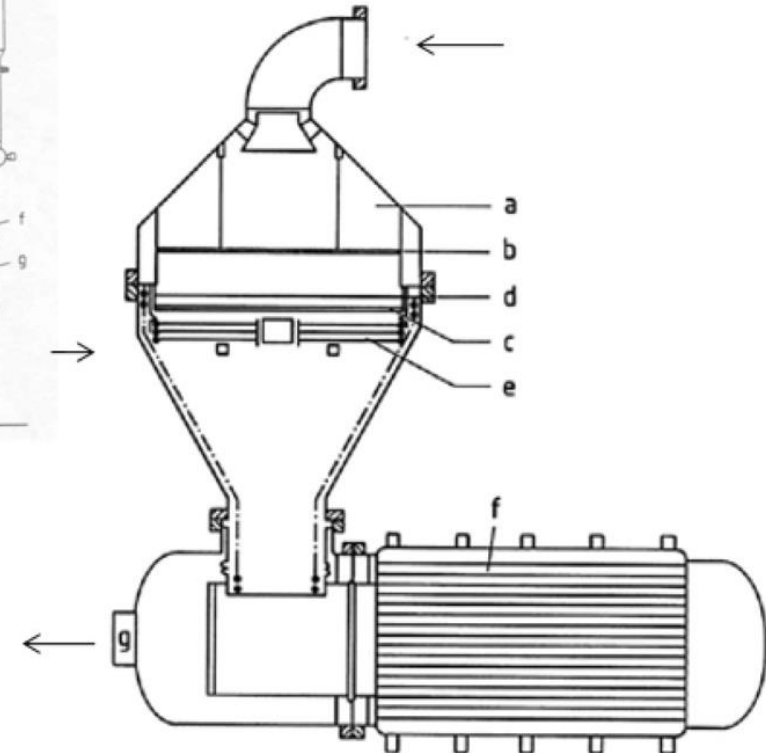
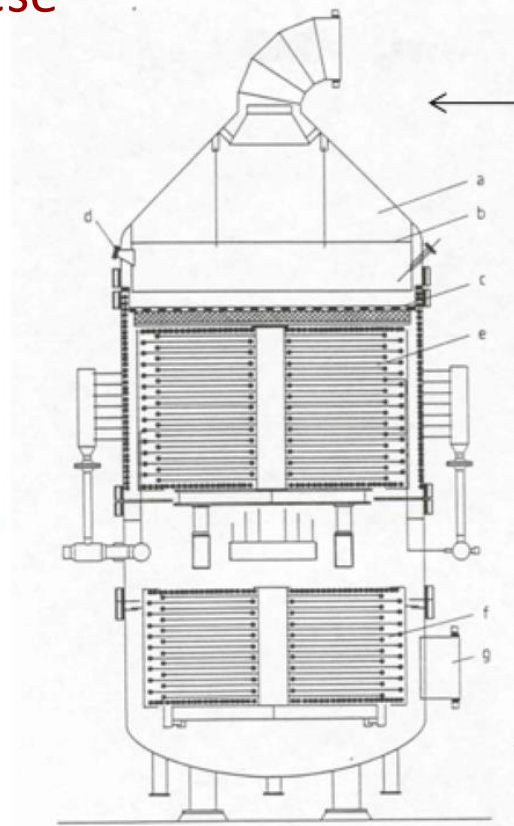
A) Kiindulási állapot B) Nagymértékben aktivált állapot

1-2 m átmérőjű hálók



Az ammónia oxidációs reaktor elvi felépítése

- a) Égőfej
- b) Perforált lemez
- c) Platina hálók
- d) Tömítés
- e) Túlhevítő csövek
- f) Elpárolgató
- g) Nitrózus gáz elvezetés

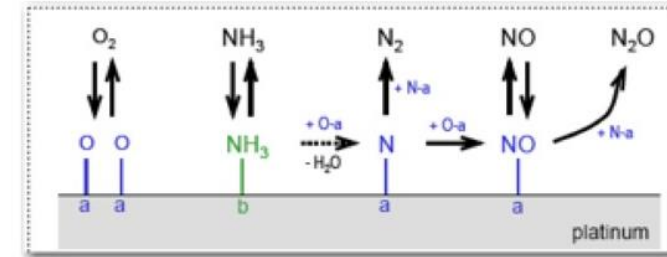


9,5-11,5% $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ elegy

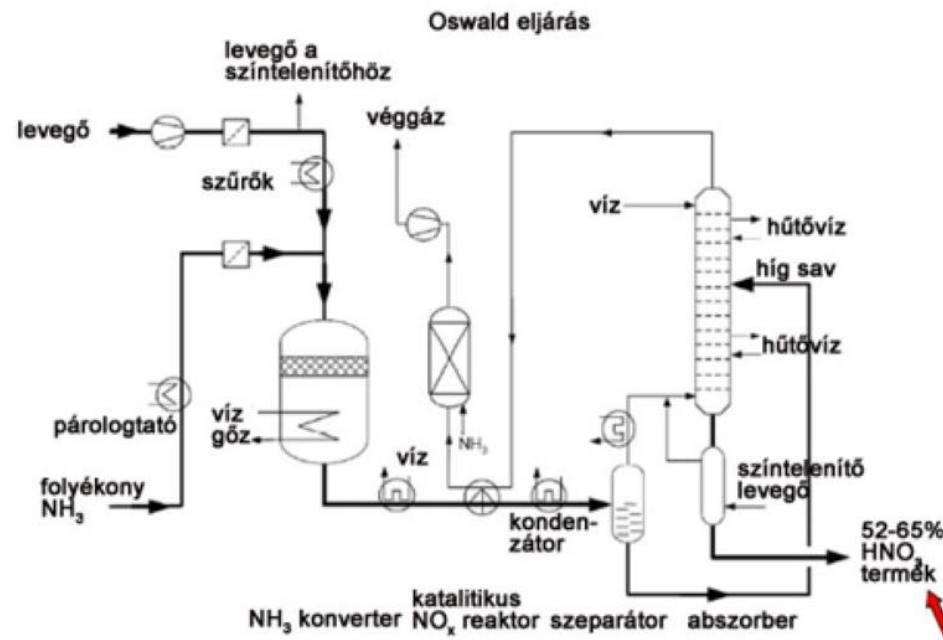
Robbanási határ: 15-28% között!

900 °C fölött (kevesebb N_2O). Pt illékony ki kell szűrni (Pd háló → ötvözet).

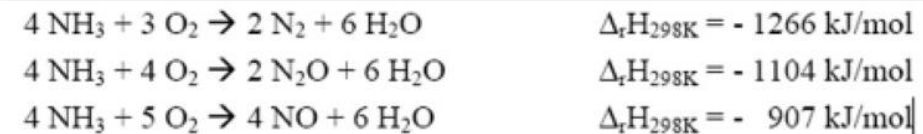
- Magas hőmérséklet (1073-1223 K) 800-950 °C
- Kis tartózkodási idő 0,0001-0,001 s
- Kis nyomás 1-6,5 bar a kétnyomásos üzemekben
- Ammónia-levegő térfogatarány 1:9 (10 tf% NH₃)
- 3-50 rétegű hálórendszer a reaktorban (az égőnél)



Az illékony platinát (PtO₂) palládium-arany ötvözzel fogják meg:
 PtO₂ (g) + Pd → Pt-Pd (ötvözet) + O₂ • 80%-os Pt megkötés



- Ipari körülmények közt a katalizátoron O₂ borítottság van, a termék NO
- Magasabb hőmérsékleten nő az O₂ réteg, a termék NO_x (X>1) 500 °C-on főleg N₂O !! ~900 °C → NO
- Alacsony hőmérsékleten (<200 °C) N₂ borítottság, a termék N₂

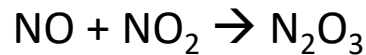
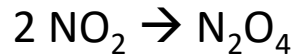


1. lépés: ammónia katalitikus oxidációja

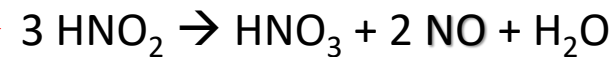
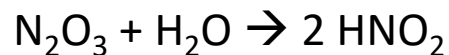
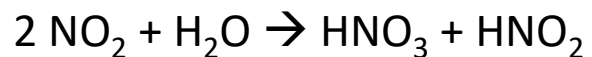
Körülmények: cseppfolyós ammónia elpárologtatása → gázkeverő ← szűrt, előmelegített (300 °C) levegő
Pt/Rh hálón végbemegy az oxidáció (NO a fő termék, N₂O és N₂ is keletkezik)

2. lépés: NO oxidációja NO₂-dá (ill. N₂O₄-dá)

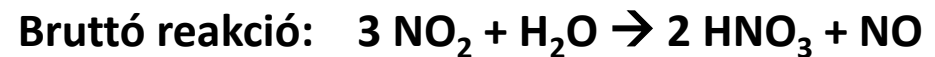
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ (egyensúlyi folyamat, leglassabb, exoterm, molekulaszám csökkenés!)
(A reakció a nyomás növelésével és a hőmérséklet csökkentésével gyorsítható!)



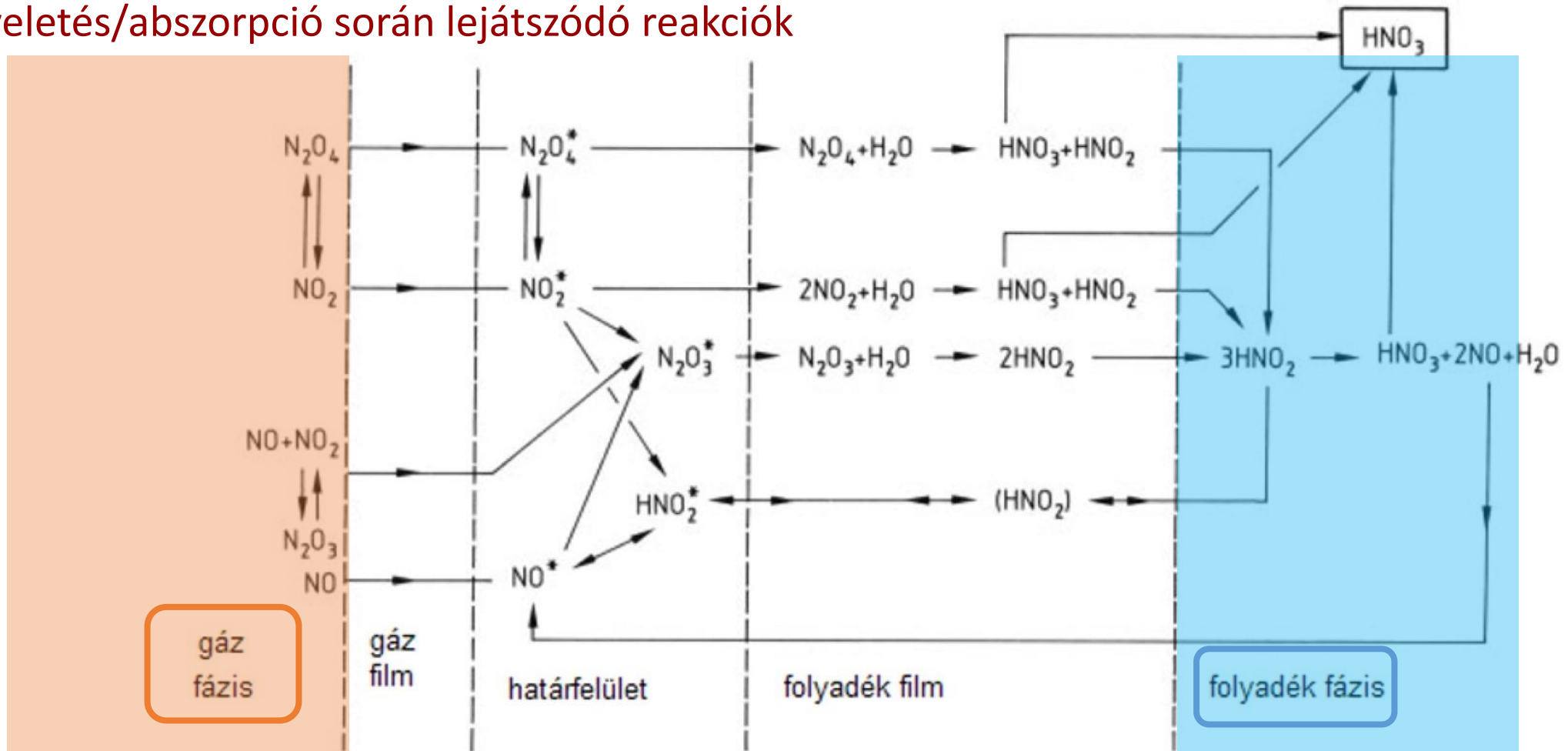
3. lépés: NO₂ elnyeletése



(NO ismét a gáztérbe kerül és újabb oxidáció szükséges.)



Az elnyeletés/abszorpció során lejátszódó reakciók



- NO_2 diffúziója a gázfázisból a folyadékfázisba
- Kémiai reakciók a folyadékfázisban
- NO diffúziója a folyadékfázisból a gázfázisba

Előnyös: alacsonyabb hőmérséklet,
magasabb nyomás

Az elnyeletést 20-30 °C-on folytatják.

Az atmoszferikus elnyeletők anyaga gránit is lehet.

Az elnyeletés után 50-55 m/m% salétromsav képződik.

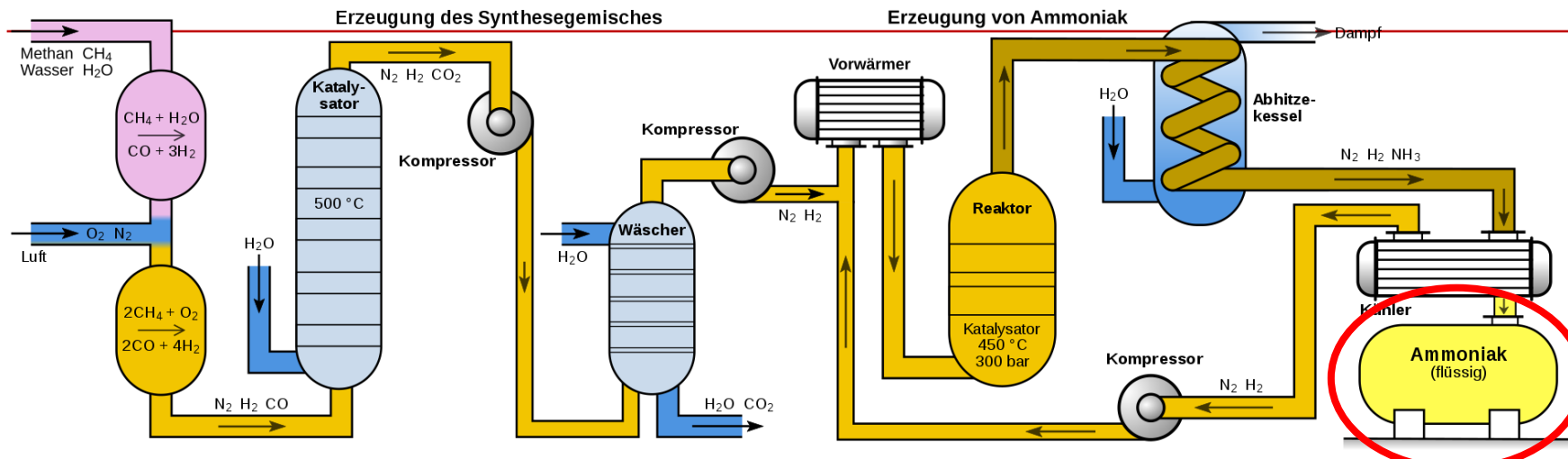
Elnyeletési hatások mára 98 % körüli.

**Véggázok NO_x tartalmát nullára (!) kell csökkenteni
(régen „barna füst” a salétromsavüzemeknél, kiengedték a szabadba!!!)**

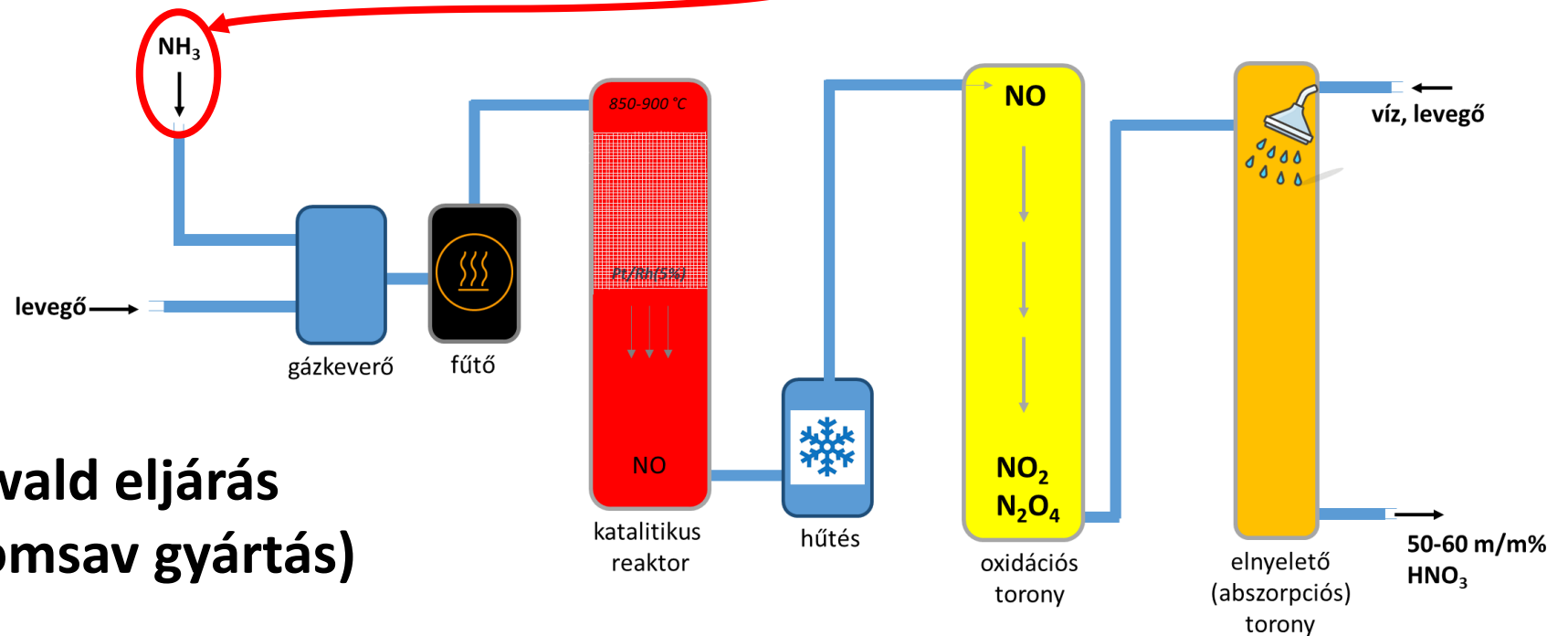
NO_x szelektív redukciója NH₃-val (termékek: N₂ és H₂O)

Az a módszer, amellyel a fent ismertetett folyamatokat végrehajtják, jellemző a különböző salétromsav gyártási eljárásokra:

- Az **egynyomásos (mono press)** eljárásban az ammónia elégetése és az NO_x elnyeletése **azonos nyomáson** történik. Ez lehet *közepes nyomású* (2,3-6,0 bar), vagy *magas nyomású* (7,0-11,0 bar) eljárás. Csak nagyon kevés olyan üzem van manapság, ahol mindkét lépésre alacsony (1,0-2,0 bar) nyomást alkalmaznak.
- A **kétnyomásos eljárásokban (dual press)** az abszorpciós nyomás magasabb, mint az égetési nyomás. A modern kétnyomásos üzemekben az égetést 4,0-6,0 bar, az abszorpciót 9,0-12,0 bar nyomáson végzik. Jelenleg ezt tartják a legenergiatakarékosabb eljárásnak. Elterjedtebb, hogy a salétromsavat a kétnyomásos (dual-press) rendszerben állítják elő. Ennek oka, hogy az ammónia oxidációja alacsony nyomáson optimális, míg a magas nyomás a nitrózus gázok abszorpciójának és a sav előállításának kedvez.



Haber-Bosch eljárás (ammónia szintézis)



Ostwald eljárás (salétromsav gyártás)

Fosszilis tüzelőanyagok

kőszén



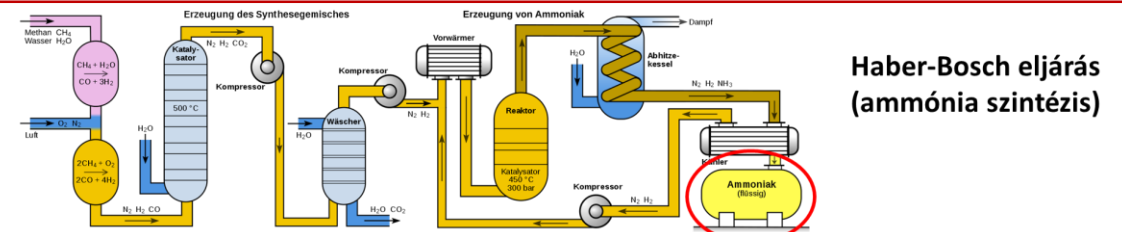
kőolaj



földgáz

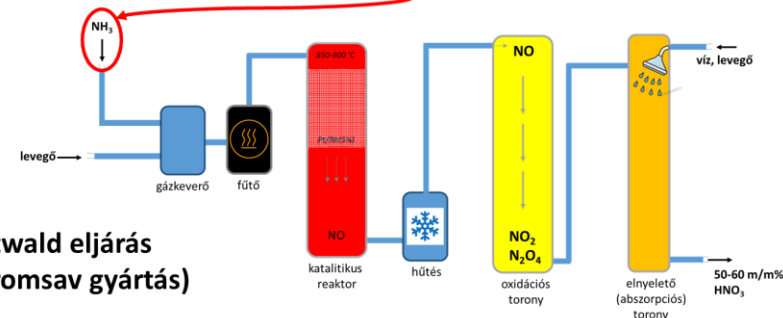


„levegő”



Haber-Bosch eljárás (ammónia szintézis)

Ostwald eljárás (salétromsav gyártás)



Tömény salétromsav gyártása

~98-100% HNO_3 , füstölgő salétromsav

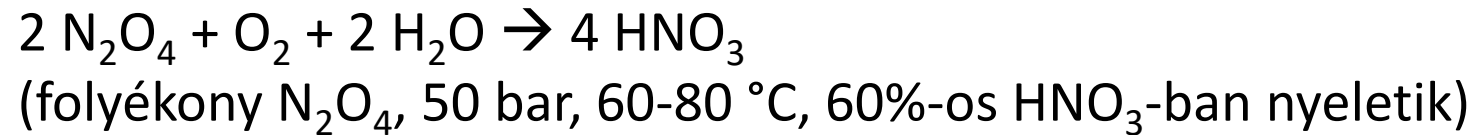
Szerves nitrovegyületek előállításához elengedhetetlen (robbanóanyagok, gyógyszerek, műanyagok).

Desztillációval max. koncentráció ~68 m/m% (vízzel azeotrop elegyet alkot)



Tömény salétromsav gyártása

1) direkt eljárás:



2) Pauling-eljárás: híg HNO_3 és cc. H_2SO_4 vákuumdesztillációja

3) Vízelvonás: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -tal

4) Azeotrop desztilláció

Non-selective catalytic reduction (NSCR)

Redukálószerrel a véggáz NO_x tartalmát N₂-vé és vízzé alakítják (100-150ppmv-re). Részben az N₂O tartalmat is csökkenti (<50ppmv). Nem szelektív, mert először a véggáz oxigéntartalmával reagál és csak ezután a nitrogéntartalmú gázokkal. Leggyakrabban földgázt (metánt, 200-300⁰C), vagy hidrogént (450-575⁰C) alkalmaznak redukálószerként. A redukálószer feleslegben kell alkalmazni. A katalizátor Pt, V₂O₅, vasoxid, Ti alumínium-oxid hordozón. Az exoterm reakciók miatt a kilépő gázelegyet hűteni kell .

Selective catalytic reduction (SCR)

Redukálószerként ammóniát alkalmaznak, mely a nitrogén-oxidokkal reagál 120-400⁰C-on. A magas NO_x tartalom miatt az erőművi SCR NO_x mentesítéshez alkalmazott katalizátorok nem használhatók.

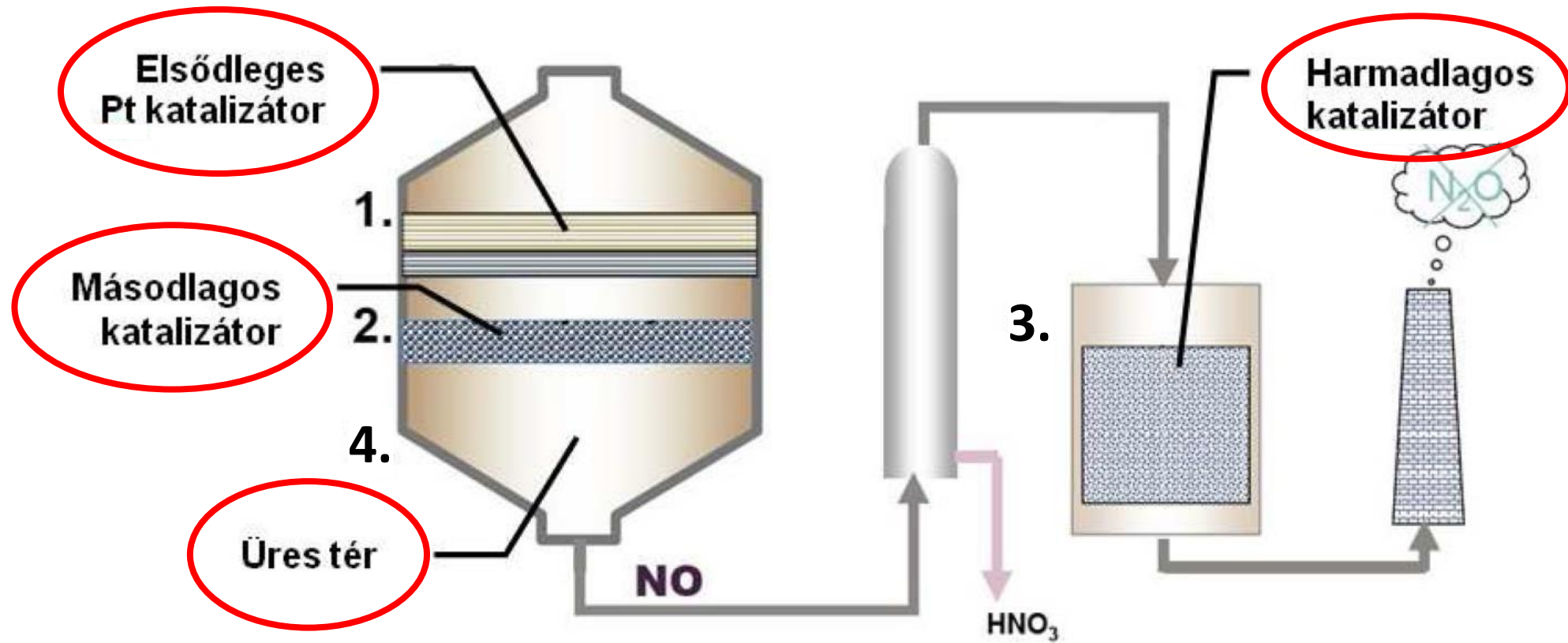
Non-selective catalytic reduction (NSCR)

- $\text{CH}_4 + 4 \text{NO}_2 = 4 \text{NO} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_4 + 4 \text{NO} = 2 \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Selective catalytic reduction (SCR)

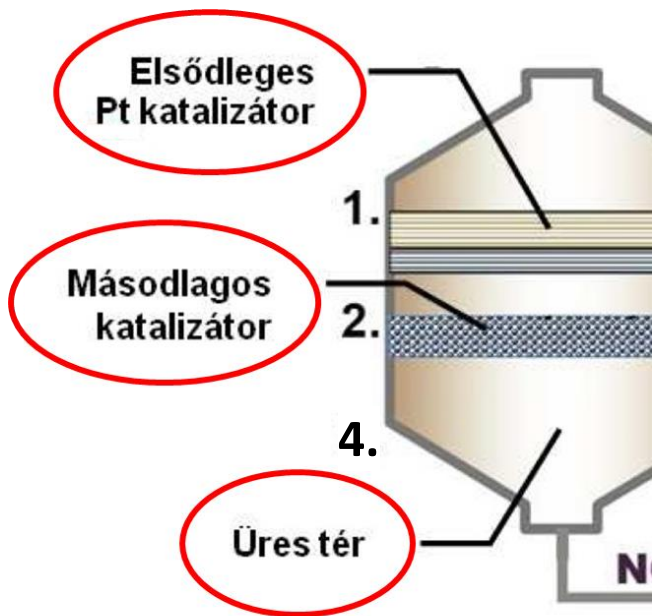
- $4 \text{NH}_3 + 4 \text{NO} + \text{O}_2 = 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- $4 \text{NH}_3 + 3 \text{NO}_2 = 3,5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- katalizátor: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ v. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
- hőmérséklet: 300 - 400 °C

Véggáz tisztítási eljárások – N_2O mentesítés



Véggáz tisztítási eljárások – N₂O mentesítés

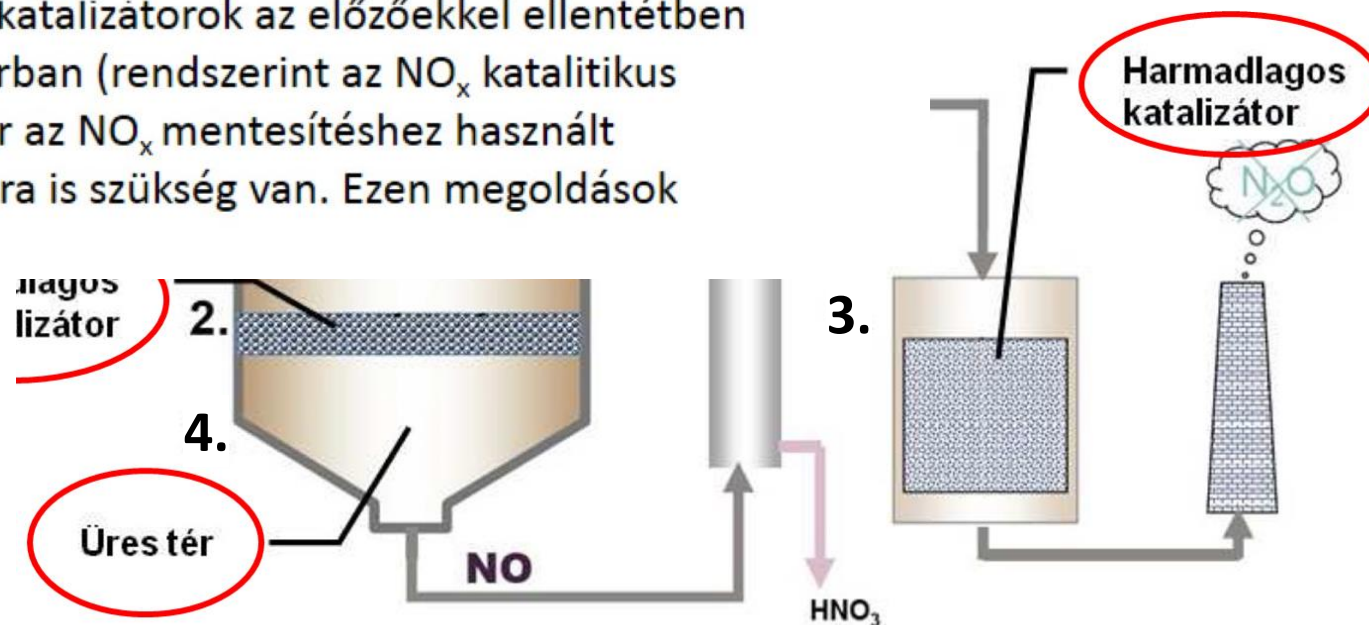
1. **Elsődleges katalizátor.** Léteznek olyan kialakítású és összetételű elsődleges katalizátorhálók, melyeken kevesebb N₂O keletkezik. Ezen katalizátorokkal azonban csak 20-40% csökkenés érhető el, és általában az élettartam végéhez közeledve jelentősen megnő (kb. 2-3 szorosára) az N₂O kibocsátás.



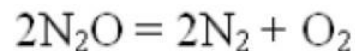
2. **Másodlagos katalizátor** alkalmazása az égető reaktorban. Ebben az esetben a reaktorba közvetlenül az elsődleges katalizátor-háló alá helyezhető katalizátor végzi az N₂O mentesítést. A másodlagos katalizátorok jó hatékonysággal csökkentik a véggázzal kibocsátott N₂O mennyiségét (70-90%), nem igényelnek külön reaktort, és segédanyagokat sem. Ezek a megoldások rendszerint valamilyen inert hordozóra felvitt aktív réteget tartalmaznak.

Véggáz tisztítási eljárások – N₂O mentesítés

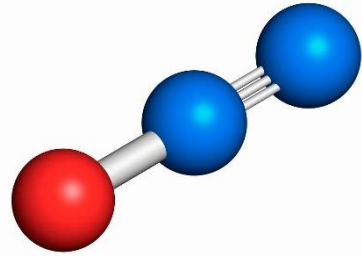
3. Harmadlagos katalizátorok. A harmadlagos katalizátorok az előzőekkel ellentétben nem az égetőben, hanem egy különálló reaktorban (rendszerint az NO_x katalitikus véggáz-reaktorban) vannak elhelyezve. Ilyenkor az NO_x mentesítéshez használt ammónia mellett az N₂O eltávolításhoz földgázra is szükség van. Ezen megoldások előnye a közel 100%-os hatások.



4. Üres tér. Ebben az esetben az égető reaktorban az elsődleges katalizátorháló alatt akkora üres teret hagynak, ahol a forró gázkeverékben a keletkezett dinitrogén-oxidnak termikus instabilitása miatt elegendő ideje van elbomlani, mielőtt a keverék eléri a hűtőrendszert. Ez a módszer azonban megfelelő méretű reaktort igényel.



A N₂O (dinitrogén-oxid)

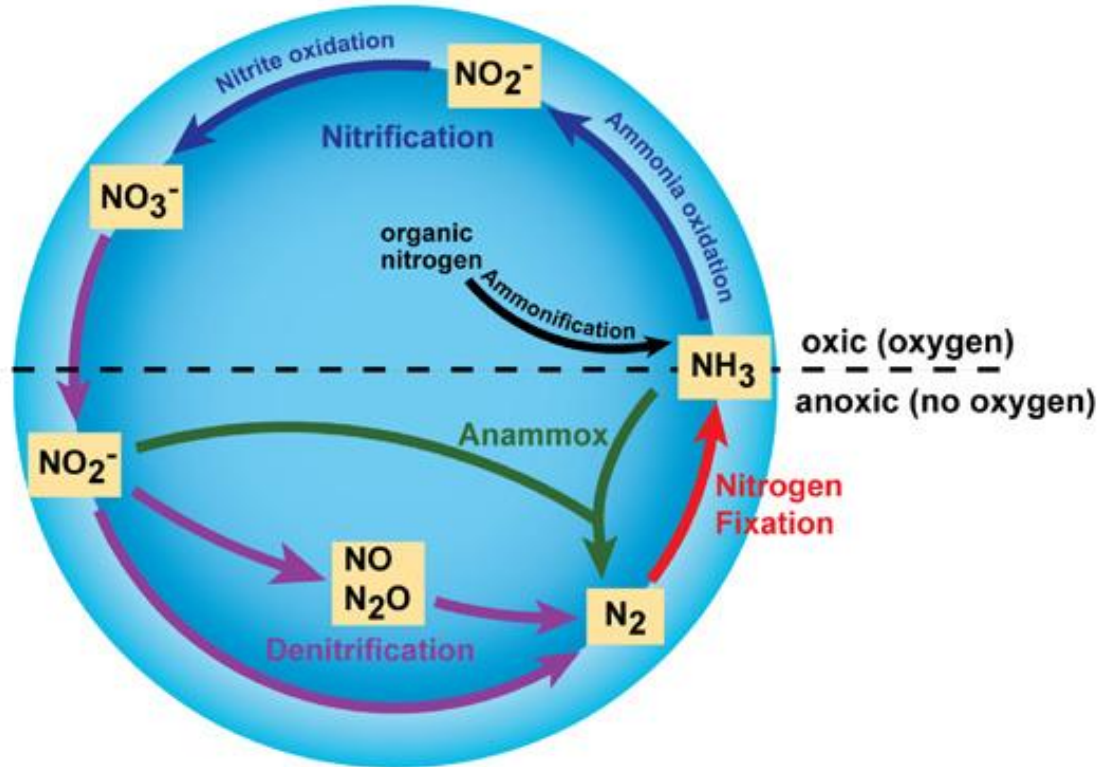


- Színtelen
- Nem-éghető
- Gáz halmazállapot szoba hőmérsékleten
- Enyhe fémes szag/íz
- Magasabb hőmérsékleteken bomlik

A N₂O üvegház-hatású gáz (CO₂, CH₄, N₂O, H₂O):

- Erőteljesebb a hatása, mint a többi gázfajtának az atmoszférában (CO₂-nál kb. 300x erősebb hatás).
- Az N₂O akár 10x tovább fejt ki hatását, mint a CO₂ (kevesebb természetes mentesítő folyamat, pl. növényi CO₂ asszimiláció).
- Mivel a N₂O nincs az érdeklődés középpontjában, mint üvegház-hatású gáz, ezért kevesebb figyelmet fordítanak az emissziójának csökkentésére.
- Nehezebb lesz kiiktatni az N₂O termelő forrásokat (pl. mezőgazdasági termelés), mint pl. csökkenteni a CO₂ emissziót...

A N₂O (dinitrogén-oxid)



A N₂O emisszió forrásai

- 1) Fokozott műtrágya (nitrogén) használat a mezőgazdaságban → nitrát (NO₃⁻) mennyisége növekszik → fokozódó N₂O termelődés
- 2) Intenzívebb ipari állattartás → nagy mennyiségű trágya → fokozódó N₂O emisszió
- 3) Emberi tevékenységből adódó szennyezések, pl. szennyvíz, ill. annak tisztítási folyamata (lásd denitrifikáló baktériumok által okozott N₂O emisszió)
- 4) Biomassza eredetű anyagok égetése (pl. fa, fűvek, avar, stb.), nitrogén tartalmuknak köszönhetően
- 5) Ipari tevékenység, pl. salétromsav gyártása

A N₂O (dinitrogén-oxid) felhasználása

- 1) Élelmiszeripari felhasználás
- 2) Orvostechnikai felhasználás
- 3) Hajtóanyag adalék

- Élelmiszer adalék
- E942
- Tejszínhab készítése
- Sütő spray (letapadás ellen)

- O₂: avasodást segíti elő
- CO₂: savanyú íz, pH



A N₂O (dinitrogén-oxid) felhasználása

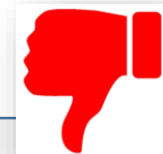
- 1) Élelmiszeripari felhasználás
- 2) Orvostechnikai felhasználás
- 3) Hajtóanyag adalék



- Aneszteziológia
- Fogorvosi „érzéstelenítés”



N₂O/O₂ keverék,
a kezelendő tudatánál van



Rekreációs használat



habpatron



„kégáz party” a 19. sz.-ból

A N₂O (dinitrogén-oxid) felhasználása

- 1) Élelmiszeripari felhasználás
- 2) Orvostechnikai felhasználás
- 3) Hajtóanyag adalék



„nitrous”

Nitrous engine

NOS = nitrous oxide system

„nitrous” ≠ „nitro”

nitro = nitrometán + metanol

