

Процесс производства азотной кислоты

Although the basic chemistry of the nitric acid process has not changed in the last hundred years, today's highly efficient, compact and environmentally friendly plants have been developed by a process comparable with the advances made in automobile technology in the same period.

The oxidation of ammonia over a platinum catalyst to nitrogen oxides, and their absorption in water to form nitric acid was first carried out in 1838 by C.F. Kuhlmann. However, this discovery was not then commercialised as ammonia was too expensive compared with the Chile saltpetre used to manufacture nitric acid in those days. The Birkeland-Eyde process, invented at the beginning of the 20th century, which involves the direct combination of atmospheric oxygen and nitrogen in an electric arc, was also of limited application due to poor energy utilisation.

The history of the modern nitric acid process really begins in 1901 when W. Ostwald established the ammonia oxidation conditions necessary for high nitrogen oxide yields. The first plants using the Ostwald process were started up in the first decade of the 20th century. Since then many improvements have been made by various workers. Milestones include the use of larger ammonia combustion units employing flat platinum-rhodium gauzes instead of Ostwald's rolled up platinum gauze strip and the recovery of the heat of reaction for steam raising or electricity generation. The development of strong, affordable, corrosion resistant stainless steel materials of construction made feasible the absorption of the nitrogen oxides in water under pressure, thus reducing the size and cost of the absorption equipment, while progress in turbomachinery technology led to the adoption of the more energy efficient dual pressure process. From the 1920s onwards, advances in the synthesis of ammonia from hydrogen and atmospheric nitrogen by the Haber-Bosch process have given the Ostwald route to nitric acid an additional boost by lowering its feedstock costs. Nowadays practically all nitric acid is manufactured by this process.

Nitric acid is a strong acid and occurs naturally only in a combined state as nitrate salt. As with other industrial inorganic acids, nitric acid is hardly of importance in itself but rather as a key intermediate in the production of industrial goods. Nowadays around 55 million tons a year of nitric acid of various concentrations are produced worldwide. Approximately 80% of this is used as an intermediate in the production of nitrogenous mineral fertilisers, primarily ammonium nitrate and its derivatives such as calcium nitrate, calcium ammonium nitrate and urea ammonium nitrate solution. The remainder goes into the production of porous prilled ammonium nitrate for the mining industry, and as an intermediate for the production of special chemicals such as caprolactam or adipic acid. There is a growing demand for azeotropic nitric acid (approximately 68% concentration), which is used as a nitrating agent in the production of nitrobenzene, dinitrotoluene and other chemicals. These are further processed to TDI or MDI, and finally used for the production of polyurethane. Among the great variety of other applications, those most worthy of mention are its use as a chemical in metallurgy, for example as an etching and pickling agent for stainless steel, and its employment in the manufacture of dinitrogen tetroxide for rocket fuels.

Хотя основная химия производства азотной кислоты не изменилась за последние сто лет, сегодня с помощью процесса, сравнимого с достижениями, произошедшими за этот же период в автомобилестроении, разработаны высокоэффективные, компактные и экологически безвредные производственные установки.

Окисление аммиака на платиновом катализаторе до оксидов азота и их последующая абсорбция в воде до образования азотной кислоты впервые были проведены К.Ф. Кулманом в 1838 году. Однако, это открытие не получило коммерческого применения, поскольку аммиак был очень дорог по сравнению с чилийской селитрой, которая в то время использовалась для производства азотной кислоты. Процесс Биркленда-Эйде, изобретённый в начале 20-го века, и включающий в себя непосредственное соединение атмосферного кислорода и азота в электрической дуге, также имел ограниченное применение из-за недостаточной утилизации энергии.

В действительности история современного процесса производства азотной кислоты начинается в 1901, когда В. Оствальд создал условия окисления аммиака, необходимые для производства оксида азота в больших количествах. Первые установки, использующие процесс Оствальда, были запущены в первое десятилетие 20 века. С тех пор в процесс было внесено много изменений. Основными вехами на этом пути были: (1) использование больших по размеру установок сжигания аммиака с применением плоских платиново-родиевых сеток вместо свёрнутых полосками платиновых сеток Оствальда, и (2) рекуперация тепла реакции для выработки пара и электроэнергии. Разработка прочных, доступных, устойчивых к коррозии материалов из нержавеющей стали сделала возможной абсорбцию оксидов азота в воде под давлением, снизив, таким образом, размер и стоимость оборудования абсорбции, тогда как развитие технологии построения турбинного оборудования привело к внедрению более энергосберегающего процесса с использованием двойного давления. После 1920-х годов достижения в синтезе производства аммиака из водорода и атмосферного азота по процессу Хабера-Боша дали Оствальду дополнительный толчок в разработке процесса получения азотной кислоты путём снижения стоимости исходного сырья. В наши дни практически вся азотная кислота производится по этому процессу.

Азотная кислота – это сильная кислота, и в природе она существует только в комбинированном состоянии в виде соли азотной кислоты. Как и другие промышленные неорганические кислоты, азотная кислота не имеет большой значимости сама по себе, но она является ключевым промежуточным соединением в производстве промышленных товаров. В наши дни во всём мире производится около 55 миллионов тонн азотной кислоты различной концентрации. Около 80% этого количества используется в качестве промежуточного продукта в производстве азотных минеральных удобрений, в основном аммиачной селитры и её производных, таких как азотнокислый кальций, известковая аммиачная селитра и раствор КАС (карбамидо-аммиачная смесь). Остальное количество идёт на производство пористой прилированной аммиачной селитры для горной промышленности, и в качестве промежуточного продукта для производства специальных химических веществ, таких как капролактam или адипиновая кислота. Также растёт спрос на азеотропную азотную кислоту (с концентрацией около 68%), которая используется в качестве нитрирующего вещества в производстве нитробензола, динитротолуола и других химических веществ. Они в дальнейшем перерабатываются в толуилنديзоцианат и 4,4'-дифенилметандиизоцианат и после используются для производства полиуретана. Среди большого разнообразия других областей применения стоит упомянуть её использование в качестве химреакта в металлургии, например в качестве травителя для нержавеющей стали, а также её применение в производстве динитротетроксид (четырёхокси азота) для ракетного топлива.