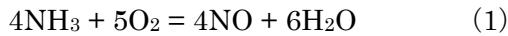


硝酸

硝酸 (HNO_3) は重要な化学原料で、肥料以外に染料、医薬品、化学繊維、火薬等の原料として広く使われている。

硝酸はアンモニアを原料として触媒の作用により合成される。その反応過程は次の通りである。

1. アンモニアが空気中の酸素と反応して一酸化窒素を生成する。この反応過程は反応熱を発生する。



2. 一酸化窒素がさらに空気中の酸素と反応して、二酸化窒素を生成する。この反応過程も反応熱を発生する。



3. 水を使って二酸化窒素を吸収して、硝酸と一酸化窒素を生成する。この反応過程も反応熱を発生する。



生成された一酸化窒素は再び空気中の酸素と反応して、二酸化窒素を生成し、さらに硝酸を生成する反応を繰り返す。

アンモニアから一酸化窒素を生成する工程 (1) ではプラチナ (Pt) 系触媒が必要で、特に 10% ロジウム (Rh) を添加したプラチナ触媒の活性が高いと言われる。二酸化窒素 (2)、硝酸 (3) を合成する工程では触媒の必要がない。

硝酸の合成方法は常圧法、加圧法と総合法の 3 つに大分される。但し、これらの合成方法は濃度 47~70%までの硝酸しかできない。濃硝酸を得る方法は、希硝酸を脱水剤共存の状態で直接に蒸留濃縮するか、窒素酸化物、酸素と水を直接合成するか、超共沸酸蒸留法を利用して濃縮するしかない。

以下は、それぞれの合成方法を述べる。

一、常圧法

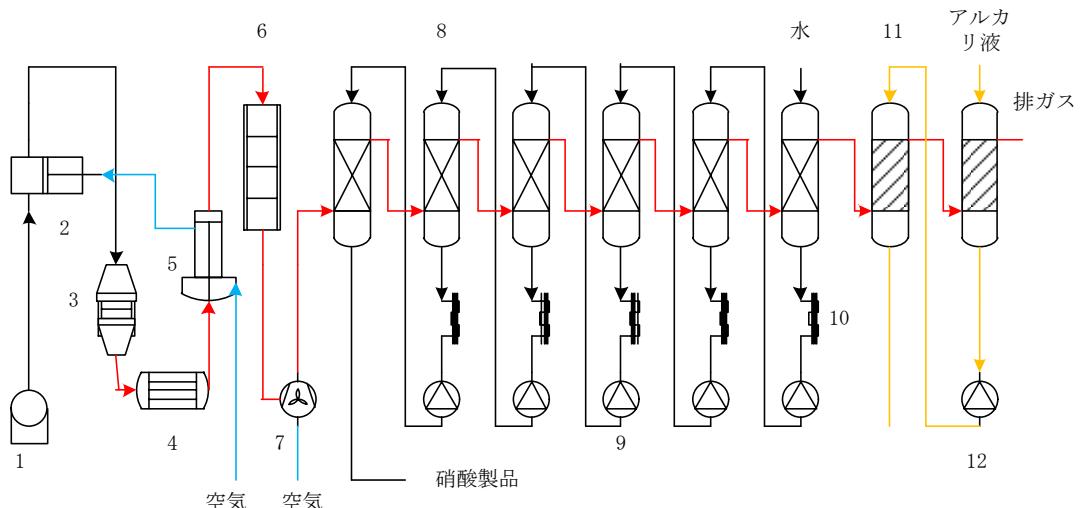
アンモニアから一酸化窒素、二酸化窒素への合成工程及び水で二酸化窒素を吸収変換し、硝酸を生成するすべての工程は常圧の条件で行う方法である。

その合成工程は図 1 に示す通りである。

清浄空気は熱交換器 (5) で 90°C に加熱してから、原料のアンモニアガスと一緒にガス混合器 (2) に送り込む。予熱した空気とアンモニアガスがガス混合器で完全に混合してから酸化炉 (3) に送り、酸化炉に設置してある網状のプラチナ／ロジウム合金触媒を通過する際に酸化され、一酸化窒素となる。反応熱で酸化炉の網状のプラチナ／ロジウム合金触媒が 800~900°C に維持される。反応後の高温ガスがまず、廃熱ボイラー (4) を通して、熱

を回収され、次いで熱交換器（5）で空気に熱を交換され、冷却塔（6）において水で40～50°Cまで温度を下げる。清浄空気を加え、送風機（7）から酸吸收塔系列（8）に送り込む。酸吸收塔に一酸化窒素が空気中の酸素と反応して二酸化窒素になり、二酸化窒素が水に吸収され、硝酸となる。反応効率と硝酸製品の最終濃度を上げるために、通常6～8台の酸吸收塔を1系列直結で行う。最後端の酸吸收塔から純水を入れ、二酸化窒素を吸収する。排出した硝酸液が前列の酸吸收塔に送り、吸収液として二酸化窒素を吸収する。後から前へ順次に二酸化窒素を吸収して、硝酸濃度が次第に高まり、最前端の酸吸收塔から濃度47～49%硝酸液が得られる。各酸吸收塔から出た硝酸液が二酸化窒素の吸収による反応熱により高温となり、吸収能力が落ちる。それを防ぐため、各酸吸收塔から出た硝酸液を冷却器（10）で冷却してから前端の酸吸收塔に送る。最後端の酸吸收塔から出た排ガスは二酸化窒素がほとんど残らないが、排ガス規制を満たすため、排ガスをアルカリ吸収塔（11）に送り、そこで炭酸ナトリウム液を使って残っている微量二酸化窒素を完全に吸収してから大気中に排出する。炭酸ナトリウム液が二酸化窒素を吸収して、硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムを生成する。なお、排ガスの処理はアルカリ液吸収法ではなく、天然ガスを燃料として、排ガスを燃やし、プラチナまたはロジウム系触媒で残存の二酸化窒素を窒素ガスに還元する触媒還元法を使用する場合もある。

その工程の概略は図1に示す。



1. アンモニア貯槽、2. ガス混合機、3. 酸化炉、4. 廃熱ボイラー、5. 熱交換器、6. 冷却塔、7. 送風機、8. 硝酸吸収塔、9. ポンプ、10. 冷却器、11. アルカリ吸収塔、12. アルカリ液ポンプ

→ : 二酸化窒素の流れ、→ : 空気の流れ、→ : 硝酸吸収の流れ、→ : アルカリ吸収液の流れ

図1. 硝酸合成（常圧法）工程概略図

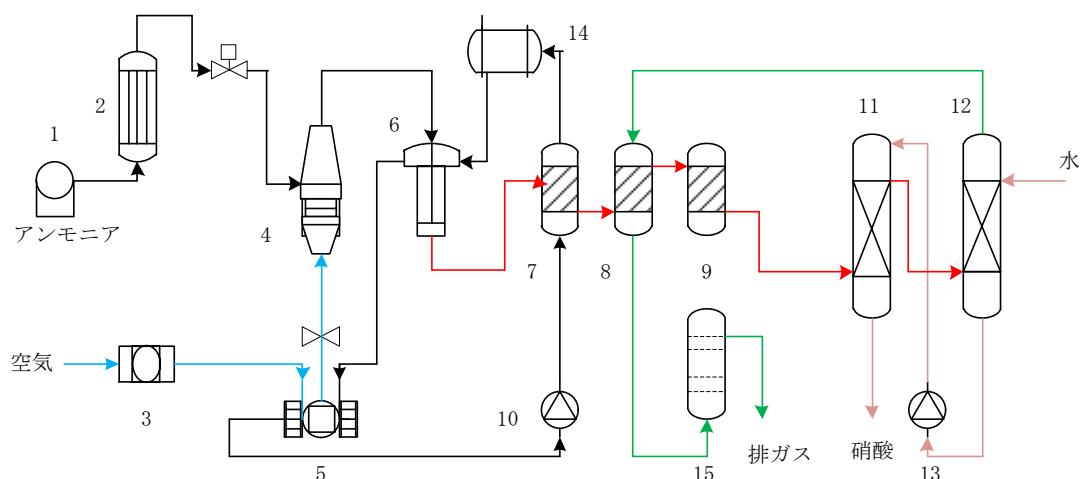
常圧法は設備が簡単で済み、プラチナ系触媒の消耗量が少なく、操作も難しくないなどの長所があり、中小メーカーが多く採用した。しかし、酸吸收塔が6～8台も必要で、初期

投資が多く、広い敷地面積が必要で、製品の硝酸濃度が低く（47～55%）、吸収されず排ガスに残った二酸化窒素が多く、排ガスを処理しても環境汚染が酷いため、現在、加圧法に代替される傾向である。

二、加圧法

アンモニアから一酸化窒素、二酸化窒素への合成工程及び水で二酸化窒素を吸収変換し、硝酸を生成するすべての工程は高圧の環境で行う方法である。圧力のかかる状態において、二酸化窒素は水に吸収される反応は加速的に進行し、より多くの二酸化窒素が吸収され、硝酸の濃度が高くなる。通常、コンプレッサーを使って全工程に0.35～0.80MPaの圧力を加える。

その合成工程は図2に示す通りである。



1. アンモニア貯槽、2. アンモニア予熱器、3. 空気清浄器、4. 混合器、5. コンプレッサー系列、6. 酸化炉、7. 廃熱ボイラー、8. 排ガス加熱器、9. 水冷却器、10. ボイラーポンプ、11. 第1吸収塔、12. 第2吸収塔、13. 硝酸ポンプ、14. 気液分離器、15. アルカリ吸収塔
 → : 一酸化窒素の流れ、→ : 空気の流れ、→ : 硝酸吸収の流れ、→ : 排ガスの流れ

図2. 硝酸合成（加圧法）工程概略図

まず、空気は空気清浄器（3）を通って、コンプレッサー（5）で0.35～0.80MPaに加圧される。原料のアンモニアはアンモニア予熱器（2）に60℃まで予熱されてから混合器（4）に送り、そこで加圧された清浄空気と混合する。

混合ガスが酸化炉（6）に送り、酸化炉に設置してある網状のプラチナ／ロジウム合金触媒を通して酸化され、一酸化窒素となる。反応熱で酸化炉の網状のプラチナ／ロジウム合金触媒が常に840℃に維持される。反応後の高温ガスが廃熱ボイラー（7）を通して、熱を蒸気として回収される。その蒸気はアンモニア予熱器と空気圧縮機の動力として使われる。

酸化炉（6）から出た反応ガスが廃熱ボイラー（7）、排ガス加熱器（8）、水冷却器（9）

を順次通し、熱が交換され、50°Cまで温度を下げるから第1酸吸收塔（11）の底部に送り込む。第2酸吸收塔（12）から来た10~11%希硝酸液が第1酸吸收塔の頂部から噴出し、底部から入った反応ガスと逆流接觸し、ガス中の一酸化窒素が空気中の酸素と反応して二酸化窒素になる。二酸化窒素が水に吸収され、50~60%濃硝酸となる。第1吸收塔から出した反応ガスが第2吸收塔の底部に導入し、未反応の一酸化窒素と二酸化窒素が頂部から噴出した純水により吸収され、10~11%の希硝酸液になる。最後に排ガスは熱交換器を通して、反応熱が回収されてからアルカリ吸収塔（15）に送り、そこで炭酸ナトリウム液を使って残っている微量の二酸化窒素を完全に吸収中和してから大気中に排出する。なお、加圧法は排ガスの残存二酸化窒素が200mg/kg以下になることが多く、排ガス処理が常圧法より簡単である。

加圧法は操作がやや難しいが、製品硝酸の濃度が高く（50~60%）、合成フローが短く、設備も少なくて済むほか、加圧に使うコンプレッサー系列の動力が反応熱で賄うことができる、新設生産ラインがこの方法を採用するところが多い。現在、0.9~1.1 MPaの高圧合成法も開発され、製品硝酸の濃度が65~70%に達することができる。

三、ハイブリッド法

酸化炉までのアンモニアガスの酸化工程が常圧で、酸化炉から出た一酸化窒素の酸化と二酸化窒素の吸収が加圧の条件で行う方法である。

常圧法と加圧法の長所を有するため、現在一部の新設生産ラインがこの方法を採用している。

四、濃硝酸の製造方法

希硝酸はHNO₃濃度が70%未満のものであるが、濃硝酸はその濃度が95~100%に達し、有機合成、化学繊維、爆薬等の化学工業分野に広く使用される。また、ロケットエンジンの酸化剤として軍事分野にも使われている。肥料には全く利用しないため、その製造法を簡単に紹介する。

希硝酸を通常の蒸留濃縮により濃硝酸を製造することが不可能である。その理由は下記の通りである。希硝酸はHNO₃とH₂Oが組成された二元混合物であるため、圧力が異なるとその共沸点も変化する。例えば、常圧での共沸点が120.05°Cであり、この共沸点において、気相と液相のHNO₃の含有量がともに68.4%である。従って、常圧では68.4%より濃い硝酸を得ることができない。上述の加圧法でも、0.8MPaの高圧では、85%濃度の硝酸が限界である。

工業上、濃硝酸を製造する方法は主に下記の3つである。

1. 脱水剤添加法。 希硝酸に濃硫酸や硝酸マグネシウムの脱水剤を添加して、精留または蒸留で濃硝酸を得る。
2. 直接合成法。 液体N₂O₄、酸素、水を原料にして、濃硝酸を直接に合成する。

3. 超共沸酸蒸留法。 HNO₃ 濃度が 68.3%以上 の硝酸を精留塔に温度変えて精留し濃硝酸を得る。

以下は、これら の方法を概略に述べる。

1. 脱水剤添加法

原理： 脱水剤の添加により、希硝酸の共沸点組成を破壊し、H₂O の蒸発を抑え、HNO₃ を多く蒸発させることにより濃縮する。

脱水剤は下記の点を満たさなければならない。

- a. 水との親和力が硝酸より強い。
- b. 蒸気圧が非常に低く、希硝酸液面の水蒸気分圧を下げる作用を有する。
- c. 硝酸と全く反応しない。
- d. 熱に対して、その化学安定性が高く、分解しない。

工業上、硫酸と硝酸マグネシウムがよく使われる。

濃硫酸脱水の工程は、下記の通りである。

20 数段の蒸留塔を使って、濃硫酸 (H₂SO₄ が 92~95%) は下から 16 段目あたりに、希硝酸 (HNO₃ が 50~60%) は 13 段目あたりに注入して、下へ落下させながら加熱する。希硝酸中の水分は硫酸に吸着して、硝酸だけが蒸発される。蒸留塔の頂部から 65~85°C の HNO₃ ガスを取り出し、冷却器で冷却凝集して、HNO₃ 濃度が 98% の濃硝酸が得られる。水分を吸着した硫酸は塔の底部から排出し、水分を加熱除去してから再び脱水に使用される。

初期には濃硫酸を脱水剤として使うところが多くあったが、腐食性等の安全面に問題が多く、現在淘汰された。

一方、硝酸マグネシウムを使う脱水濃縮工程は、下記の通りである。

72~76% の硝酸マグネシウム液と 50~60% の希硝酸を混合器で混合してから蒸留塔に導入し、上部から底部へ落下させながら加熱する。蒸留塔の頂部から 115~130°C、80~90% の HNO₃ ガスを取り出し、精留塔に導入してさらに濃縮させる。精留塔から 80~90°C、98% 以上の HNO₃ ガスを取り出し、冷却器で冷却凝集して、98% の濃硝酸が得られる。水分で希釈した硝酸マグネシウム液は薄膜式蒸発缶で水分を蒸発してから再び脱水に使用される。

2. 直接合成法

直接合成法は Hoko 法とも呼ばれ、工業化されてからすでに 70 年以上の歴史がある。技術が成熟して、コストも優れているため、現在も最も利用される濃硝酸の合成方法である。

原理： 液状 N₂O₄ と酸素、水を原料として、濃硝酸を直接合成する。

反応式： 2N₂O₄ + O₂ + 2H₂O → 4HNO₃

N₂O₄ の合成は水蒸気 - 酸化法と吸収法の 2 種類である。水蒸気 - 酸化法はエネルギー消費量が大きいため、現在ほとんど使われていない。

吸収法は希硝酸の合成工程と似て、但し、一酸化窒素 (NO) の酸化に濃硝酸を使い、得

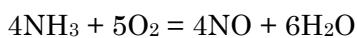
た二酸化窒素 (NO_2) を冷却凝集して、液体状 N_2O_4 を得る。

3. 超共沸酸蒸留法

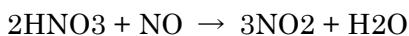
原理： 共沸とは液体の混合物が沸騰する際に液相と気相が同じ組成になる現象である。共沸混合物の場合は組成が変わらず沸点も一定のままである。常圧における硝酸溶液の最高恒常共沸点 (120°C) の液相と気相とも HNO_3 含有量が 68.4% である。しかし、操作条件（圧力または温度）を変えることによって共沸を回避して、蒸留分離が可能となることがある。

工程： ドイツ Barmag 社が開発した超共沸酸蒸留法の工程概要は下記の通りである。

まず、常圧でアンモニアと空気中の酸素と酸化反応して、一酸化窒素 (NO) を生成する。



生成した一酸化窒素ガスを冷却してから 60% 希硝酸で酸化させ、二酸化窒素 (NO_2) を生成する。



二酸化窒素ガスを $0.6\sim1.3\text{MPa}$ に圧縮して、1 段目吸収塔に共沸酸を使って、吸収させ、 HNO_3 濃度 80% の超共沸酸を生成する。

超共沸酸を精留塔で精留して、頂部から HNO_3 蒸気を取り出し、冷却器で冷却凝集して、98% 以上の濃硝酸が得られる。下部から共沸酸液が出て、再び 1 段目吸収塔での二酸化窒素吸収に供する。