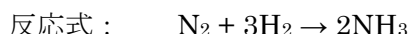


## アンモニア

アンモニアは窒素系化学肥料及び多くの化学製品の原料である。

最初にアンモニア合成の工業化に成功したのはドイツの化学者フリッツ・ハーバー (Fritz Haber) とカール・ボッシュ (Carl Bosch) である。その合成法はハーバー・ボッシュ法と呼ばれる。現在でも、アンモニアの工業化生産はこのハーバー・ボッシュ法によるものが一般的である。合成のメカニズムは水素と窒素を鉄触媒の存在下 20 MPa、500°C の条件で反応させると、アンモニアが生成する。



その式からアンモニアは水素と窒素だけを原料にして合成されたものである。空気の78%以上が窒素ガスであるため、その入手が簡単である。対して、水素は反応活性が高く、自然界には化合物しか存在しないため、単体の存在が確認されていない。実験室レベルでは水の電気分解などにより水素が得られるが、工業上は有機物を原料として原料ガスを製造する。

アンモニア合成の原料は固体、液体、気体に大分される。固体原料は主に石炭とコークス、液体原料は原油、重油、気体原料は天然ガス、石油製錬所の製油副産ガス、コークス副産ガス、シェールガスなどである。天然ガスの主成分はメタンで、少量のエタンやプロパン、ブタンとほかの不純物を含む。特に油田の副生ガスがほとんどメタン (CH<sub>4</sub>) であるため、原料コスト、設備投資、運転コストから一番適している。次いでは石炭である。原油や重油、コークスはコストが一番高い。現在、主な窒素肥料 (尿素) 輸出国、例えば、カタール、サウジアラビア、イラン、ウクライナ、ロシアはすべて天然ガスを原料とする。中国は例外で、国内の天然ガス資源が乏しいが、豊富な石炭資源を有するため、主に石炭を原料とする。石油を原料とするプラントはほとんど淘汰された。

原料種類に寄らず、アンモニア合成は概して次の工程で構成される。

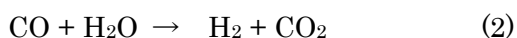
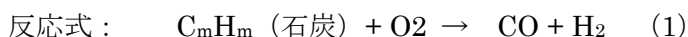
1. **原料ガス製造工程 (固体原料の場合)：** 固体の石炭又は液体の石油から原料ガスを製造する。天然ガスがそのまま原料ガスとして使われる。
2. **原料ガスの脱硫工程：** 原料ガスに混ざっている有害な硫黄分を取り除く。
3. **改質工程 (天然ガスを原料とする場合)：** 原料ガスを触媒の作用で水素ガス、一酸化炭素、二酸化炭素に転換する。
4. **転換工程：** 触媒の作用で、一酸化炭素と水蒸気と反応させ、水素と二酸化炭素を生成する。
5. **二酸化炭素除去工程：** 二酸化炭素を分離・除去して、水素と窒素ガスだけを残す。分離された二酸化炭素は尿素等の原料になる。
6. **アンモニア合成工程：** 触媒の作用で、水素ガスと窒素ガスからアンモニアに合成する。

以下は諸工程の概要を簡単に解説する。

### 一、原料ガス製造工程

アンモニアの原料はすべて有機物質なので、概して  $C_mH_n$  の分子構造を有する。天然ガスはほとんどメタン ( $CH_4$ ) なので、そのまま原料ガスとして使用できるが、石炭を原料とする場合は水蒸気又は水蒸気と酸素の混合ガスを加えて、反応させ、原料ガスを製造する。

石炭を原料とする原料ガスの製造方法は石炭を燃やして、まず、一酸化炭素と水素を生成する。生成された一酸化炭素が水蒸気と反応して、二酸化炭素と水素を生成するいわゆるガス化である。



石炭ガス化技術主に次の 2 タイプを採用する。

1. **Texaco 加圧型噴流床技術**： アメリカ Texaco 社が開発された技術で、石炭に水、助剤等を加え粉碎し、スラリーにしてから、頂部からガス化炉に噴流し、酸素と燃焼反応を起こし、水蒸気と水素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合ガスを生成する。その概略構造は図 1 に示す。

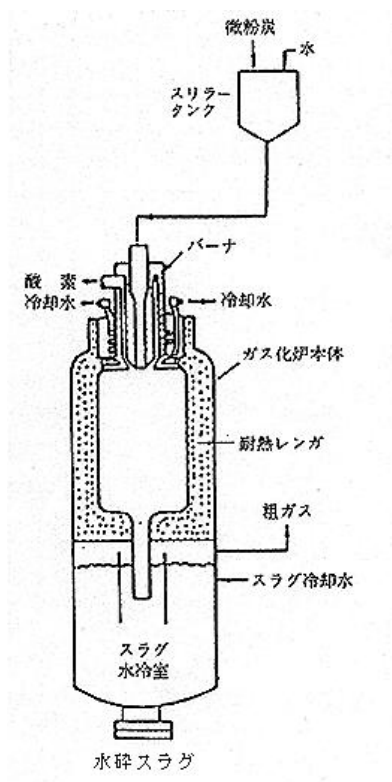


図 1. Texaco 加圧型噴流床炉

Texaco 加圧型噴流床炉は1本のノズルを使って、石炭スラリーを下向きに噴流するため、生成ガス、チャーおよび灰もともに炉の下部より取出される。生成ガスおよびチャーはガス化炉下部から横方向に取出され、高温雰囲気下で溶融された灰(スラグ)は、ガス化炉最下方のスラグ水冷却部を通して水砕状のスラグとなって排出される。炉内のガス化温度 1350~1450℃、ガス化圧力 3.92~6.37MPa。炭素転換率は98%パーセント以上、ガス生成効率は75%程度とされている。

特徴：多額の初期設備投資が必要、ガス化能力がよく、生成された原料ガス中の CO+H<sub>2</sub> ガスの含有率が高い。エネルギー効率が良い、原料石炭の種類を制限しない。原料転化率が高い、排出される廃棄物量が少ない。

Texaco 加圧型噴流床炉の改良型が多数あるが、基本原理が同じである。

**2. 常圧固定床ガス化技術：** 従来の技術で、無煙炭又はコークスを原料として、ガス化炉の頂部から投入し、水蒸気/空気又は高濃度酸素を有する空気の混合気体をガス化炉の底部から導入して、接触しながら燃焼する。生成された一酸化炭素、二酸化炭素と水素の混合ガスがガス化炉の上部から取り出す。空気の流れに比べて、原料石炭の移動が非常に遅いため、固定床と呼ばれる。

特徴：設備投資が少なく、常圧なので、操作が簡単、ガス化能力が低い。エネルギー効率が悪い、環境汚染が高い。塊状の無煙炭とコークスしか使えない。

現在、中国の中小尿素メーカーはまだこの技術を使っているところが多数ある。その概略構造は図2に示す。

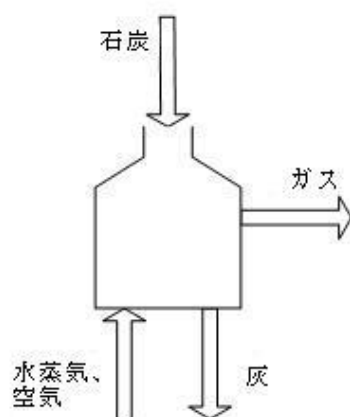


図2. 常圧固定床ガス化炉

## 二、脱硫工程

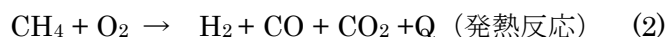
原料ガスに含まれている硫黄分はその後の各工程に使う触媒に悪影響を与えるため、取り除かなければならない。通常、原料ガスは湿式と乾式の2段階脱硫を経て、最終に硫黄分を 3mg/kg 以下までにする。その脱硫工程の概要は次の通りである。

原料ガスはまず湿式脱硫塔に導入する。脱硫塔は通常三段式で、第1段は5～6%NaOH液、第2段は10～12%NaOH液、第3段は真水である。原料ガスに含まれているほとんどの無機硫黄と一部の有機態硫黄はアルカリ液に吸収され、最後の水洗段は原料ガスに混ざったアルカリを除去する役割である。

湿式脱硫を経た原料ガスは340～350℃に加熱され、乾式脱硫塔に送り込む。この乾式脱硫塔には酸化マンガン、酸化亜鉛またはクロム—銅触媒を利用して、原料ガスに残されている有機態硫黄を取り除く。

### 三、改質工程（天然ガスを原料とする場合）

天然ガスはほとんどメタン（CH<sub>4</sub>）である。脱硫された天然ガスは触媒の作用で、水素と一酸化炭素、二酸化炭素を生成。この工程は改質とよばれる。



まず、天然ガスが水蒸気と混合され、余熱交換器を通し、一次改質炉の余熱を利用して、500～610℃まで加熱し、乾式脱硫を経て、一次改質炉に送り込み、触媒の作用で、水素、一酸化炭素に転換される。この工程では、最適の条件は原料ガスと水蒸気の混合比率がH<sub>2</sub>O:C=3.5～4.0:1、ニッケル系触媒を使用し、反応圧力30kg/cm<sup>2</sup>、反応温度760～780℃、無酸素環境で行う。なお、この段階を終えた改質ガスには未反応のメタンガスが10%以下に抑えなければならない。

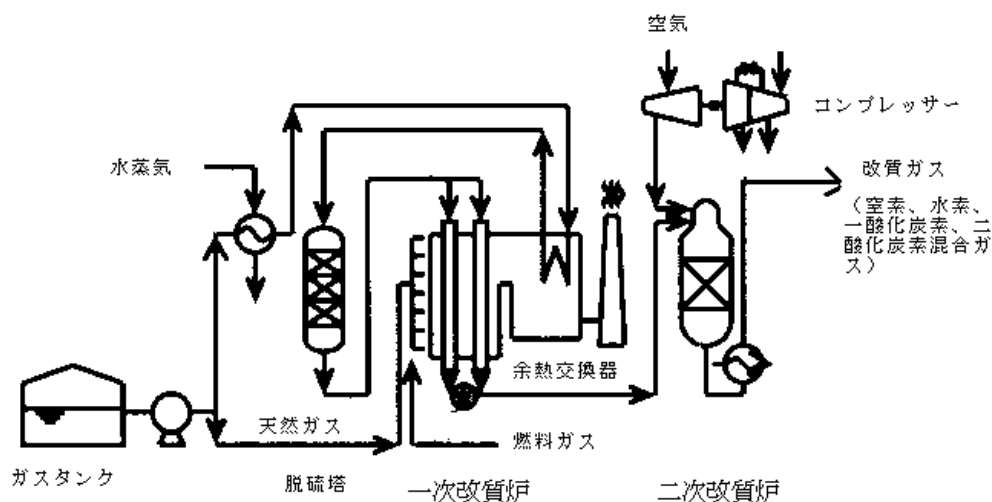


図3. 一次改質炉と二次改質炉の概略図

一次改質のメタンと水蒸気との改質反応は吸熱反応である（吸熱量49.271kcal/mol）。同時に一酸化炭素の転化反応も進行し、一酸化炭素と水蒸気が反応し、二酸化炭素と水素

を生成する。この反応は水蒸気改質反応とは異なって発熱反応である（反応熱 9.755kcal/mol）。

したがって、反応を維持するため、外部から加熱する必要がある。通常、同じ天然ガスを使って燃焼バーナーで加熱する。

一次改質炉から出た改質ガスは空気と混合してから二次改質炉に送り、900～950℃に保ちながら燃焼させる。二次改質炉の中には改質ガスに残されているメタンガスはクロム・ニッケル系触媒の作用で、空気中の酸素と反応し、一酸化炭素と二酸化炭素に転化されると同時に窒素ガスが生成された。改質した原料ガスは窒素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合物で、窒素と水素の比率を 2.8～3.1 : 1、未反応のメタンガスが 0.3%以下に抑えられなければならない。二次改質は発熱反応である。

改質工程の概略は図 3 に示す。

#### 四、転換工程

原料ガスにある一酸化炭素が水蒸気と反応して、水素に転換される。



改質した原料ガスは余熱交換器を通し、温度を 350～380℃まで落としてから水蒸気と混合して 1 段目の中温転換器に送り込む。鉄・クロム系触媒の作用で、原料ガス中の一酸化炭素と水蒸気を反応して、水素と二酸化炭素を生成する。中温転換器から出た原料ガスが大体 400℃で、一酸化炭素含有量が 3.5%以下になる。次いで、原料ガスが余熱交換器を通し、温度を 180～200℃まで落としてから 2 段目の低温転換器に送り込む。銅・亜鉛系触媒の作用で余剰の一酸化炭素が水蒸気と反応して、水素と二酸化炭素を生成する。転換した原料ガスに一酸化炭素が 0.3%以下に制御しなければならない。原料ガスに含んでいる水蒸気は冷却装置を通して、40℃までに温度を落とし、水と含んでいる潜熱を回収する。転換工程の概略は図 4 に示す。

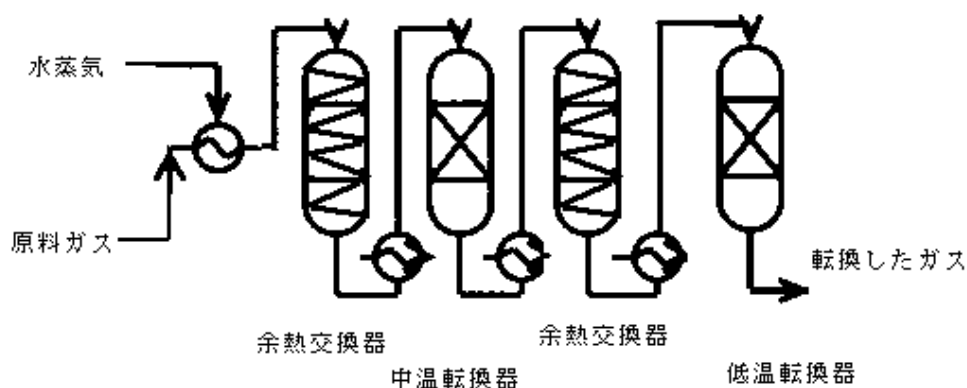


図 4. 転換工程概略図

## 五、二酸化炭素除去工程

原料ガスから二酸化炭素を分離・除去する。水素と窒素ガスだけを残す。

原料ガスは二酸化炭素吸収塔に送り込み、ベンフィールド液（Benfield、25～30%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、3%DEA、0.7～0.8%メタバナジウム酸カリウム（KVO<sub>3</sub>）の溶液）又は MDEA-sulfolane aqueous solution 溶液を使って、原料ガス中の二酸化炭素を吸収する。この工程を経た浄化した原料ガスの二酸化炭素含有量が 0.1%以下である。

二酸化炭素を吸着したベンフィールド溶液又は MDEA-sulfolane aqueous solution 溶液は再生塔に送り、128℃に加熱され、二酸化炭素を脱離してから、再び二酸化炭素吸収塔に循環される。

分離された二酸化炭素は水蒸気等を除去してから二酸化炭素貯槽に送り、尿素等の原料とする。

## 六、アンモニア合成工程

アンモニア合成塔において、水素と窒素をアンモニアに合成する。

浄化された原料ガスは合成塔に送り、200kg/cm<sup>2</sup>、400～450℃に加熱されてから鉄系触媒層を通過し、高温、高圧の環境条件でアンモニアに合成される。

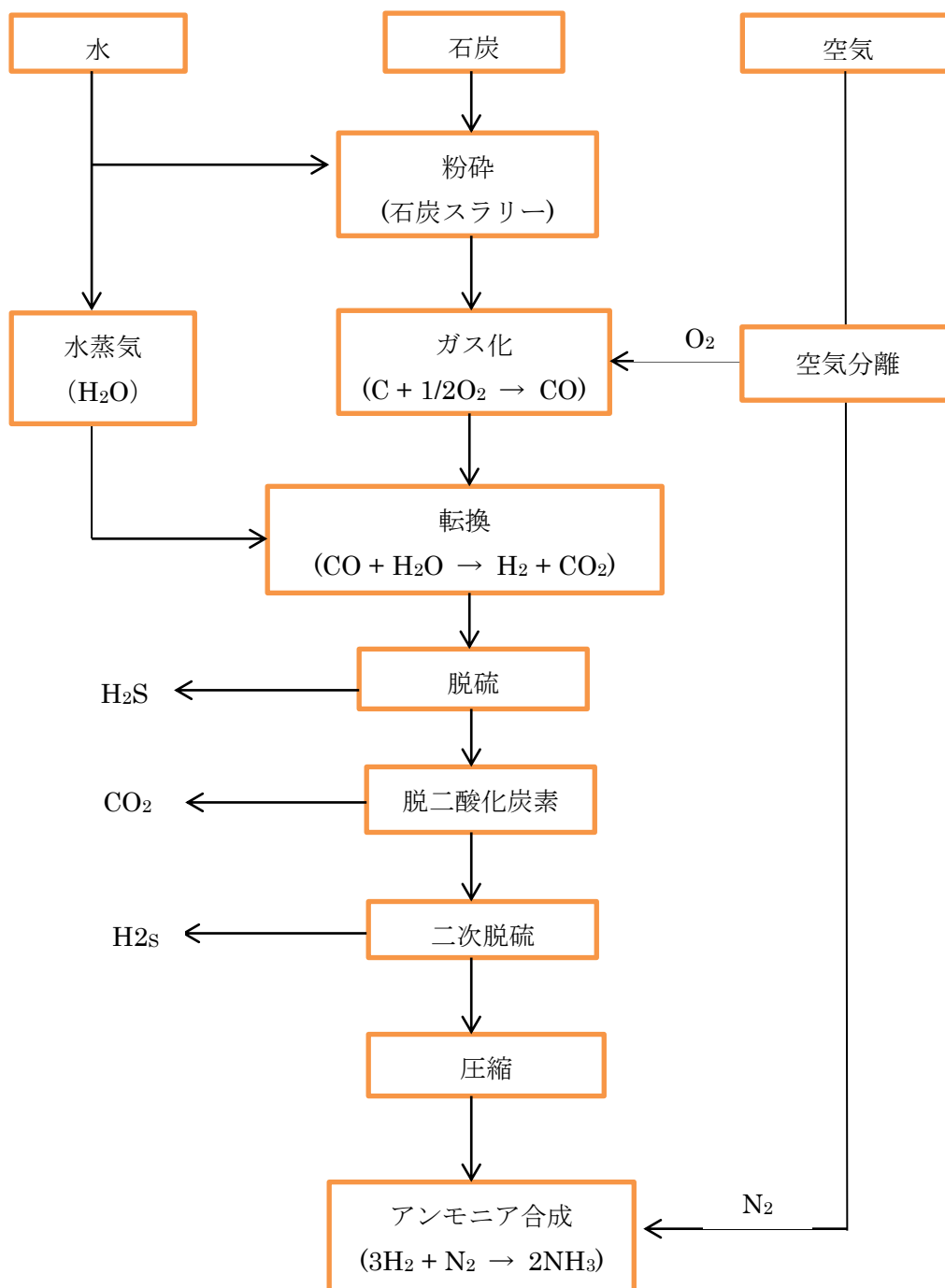
反応式： $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Q}$ （Q は合成熱）

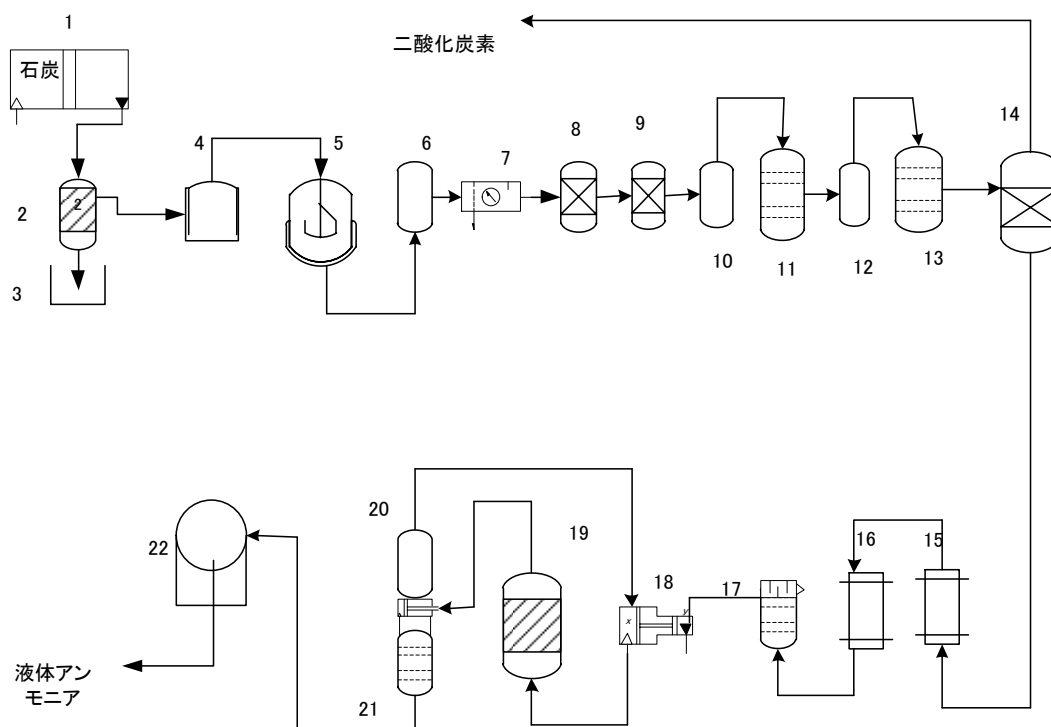
反応後のガスはアンモニア約 18.5%を含有し、反応熱が発生するため、温度が 480～530℃に達する。熱交換器を通して、-20℃まで冷却され、大部分のアンモニアが冷却によって凝集し液体となり、アンモニア分離器で分離され、アンモニア貯槽に送り、製品となる。

一方、アンモニアを分離したガスは未反応の水素と窒素、少量のアンモニアガスを有し、再び合成塔に送り、原料ガスと混合して再度アンモニア合成に供する。

石炭を原料とするアンモニア合成工程図は図 5、設備概略図は図 6、天然ガスを原料とするアンモニア合成工程図は図 7、設備概略図は図 8 にそれぞれ示す。

図 5. 石炭を原料とするアンモニア合成工程図





- 1.石炭ホッパー, 2.ガス化炉, 3.石炭灰貯槽, 4.余熱ボイラー, 5.原料ガス貯槽, 6.電気集塵機,  
 7.原料ガスコンプレッサー, 8.湿式脱硫塔, 9.乾式脱硫塔, 10.熱交換器, 11.中温転換器, 12.  
 熱交換器、13.低温転換器, 14.二酸化炭素吸収塔, 15.銅洗浄塔, 16.アルカリ洗浄塔, 17.油除去  
 器, 18.循環コンプレッサー, 19.アンモニアアンモニア合成塔, 20.冷却器, 21.アンモニア分離  
 器, 22.アンモニア貯槽

図 6. 石炭を原料とするアンモニア合成工程概略図



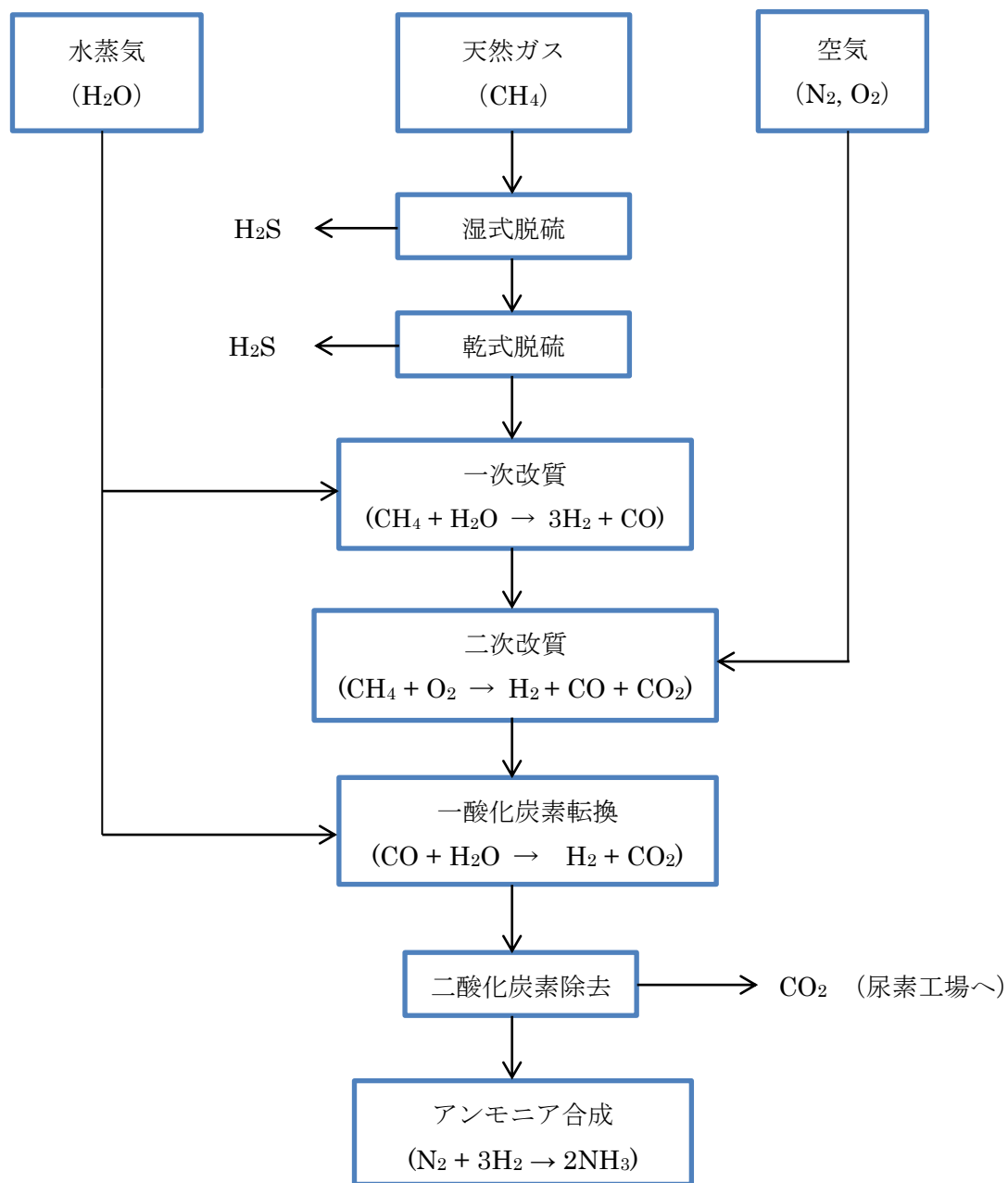
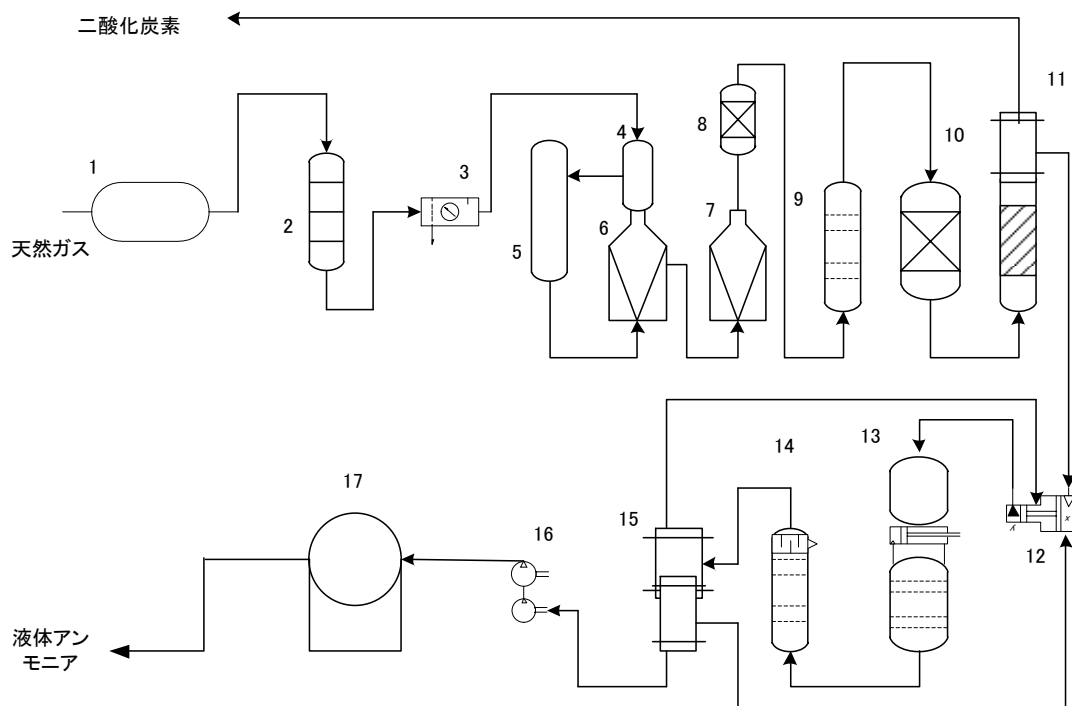


図 7. 天然ガスを原料とするアンモニア合成工程図



- 1.ガスタンク, 2.湿式脱硫塔, 3.ガスコンプレッサー, 4.1 段目改質炉対流器, 5.乾式脱硫塔, 6.1 段目改質炉, 7.2 段目改質炉, 8.廃熱ボイラー, 9.中温転換器, 10.低温転換器, 11.二酸化炭素吸収塔, 12.コンプレッサー, 13.アンモニア合成塔, 14.冷却器, 15.アンモニア分離器, 16.ポンプ、17.アンモニア貯槽

図 8. 天然ガスを原料とするアンモニア合成概略図